



**HAL**  
open science

# Contribution à la conception de guides optiques à fortes susceptibilités non-linéaires d'ordre 3

Khalida Messaad

► **To cite this version:**

Khalida Messaad. Contribution à la conception de guides optiques à fortes susceptibilités non-linéaires d'ordre 3. Physique [physics]. Université Rennes 1, 2009. Français. NNT: . tel-00456183

**HAL Id: tel-00456183**

**<https://theses.hal.science/tel-00456183v1>**

Submitted on 12 Feb 2010

**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.



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Physique*

**École Doctorale sciences de la matière**

présentée par

**Khalida Messaad**

préparée au CCLO dans l'unité de recherche n°6082 FOTON  
Fonctions Optiques pour les Technologies de l'informatiON

---

**Contribution  
à la conception  
de guides optiques  
à fortes susceptibilités  
non-linéaires d'ordre 3**

**Thèse soutenue à LANNION  
le 09 juillet 2009**

devant le jury composé de :

**Philippe GRELU**

Professeur à l'Université de Bourgogne / *rapporteur*

**Jean-Emmanuel BROQUIN**

Professeur à l'INP Grenoble / *rapporteur*

**Bernard RATIER**

Professeur à l'Université de Limoges / *examineur*

**Georges BOUDEBS**

Maître de Conférences HDR de l'Université  
d'Angers / *examineur*

**Dominique BOSCH**

IR-HC, HDR à l'Université de Rennes 1, ENSSAT,  
CCLO-FOTON, *directeur de thèse*

**Monique THUAL**

Professeur à l'Université de Rennes 1, IUT Lannion,  
CCLO-FOTON / *co-directrice de thèse*

Ce travail de thèse de Khalida Messaad correspond au projet de la région Bretagne « GALOP » dont l'allocation de recherche a été co- financée par la région Bretagne et le Fond Social Européen



## Remerciement

Les travaux de thèse de doctorat que j'ai menés au CCLO, m'ont donné la chance de travailler avec de nombreuses personnes pour lesquelles je suis reconnaissante et que je remercie du fond du cœur.

Je remercie M. Jean-Claude Simon, directeur de l'UMR CNRS FOTON et M. Joël Crestel, directeur de l'ENSSAT pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et de l'école.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à M. Dominique Bosc, responsable du CCLO pour m'avoir encadrée durant ces années de thèse. Je le remercie pour sa disponibilité, sa patience, son soutien et pour tous ses conseils scientifiques et personnels qui m'ont permis d'avancer et de mener à bien cette étude.

Un immense merci à ma co-directrice de thèse Mme Monique Thual, pour sa gentillesse, sa grande disponibilité et son efficacité dans la résolution des problèmes de caractérisation optique.

Je remercie aussi les membres de jury, M. Jean-Emmanuel Broquin et M. Philippe Grelu pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, M. Bernard Ratier et M. Georges Boudebs pour avoir accepté de participer au jury de thèse.

Un très grand merci à Séverine Haesaert, à Frédéric Henrio, pour leur collaboration précieuse dans la réalisation technologique des guides, à Azar Maalouf, Isabelle Hardy, Michel Gadonna et Philippe Grosso pour leur aide.

Je remercie beaucoup Bruno Vinouze pour nos diverses discussions et Than Nam Nguyen pour son amitié, ses conseils et pour toutes les caractérisations d'ONL que nous avons effectuées.

Merci à Pascal Audran, pour les premiers travaux de synthèse chimique du PolyThiophène au CCLO.

Merci à nos collègues M. Gérard Froyer de l'IMN, Sylvain LeTacon de l'IREENA et Mme Véronique Montembault du laboratoire UCO2M.

Mes remerciements s'adressent aussi aux membres du service administratif : Danielle Graviou, Réjane le Roy, Nelly Vaucelle, Catherine Delen, Catherine Demigny, Michelle Grout, Mannick Simon, Michelle Moizard et Gaëlle Le Boniec, ainsi qu'au personnel du service technique : Stéphane Chehayed, Robert Madec, Michel Guillou, Serge Le Flécher, Henry l'Her, Franck Le Guennick, Christophe Masson et Olivier Soufflet.

Merci à Christian Sauquet, responsable de la bibliothèque de l'ENSSAT.

Je tiens évidemment à exprimer ma vive reconnaissance à Parastesh Pirasteh-Charrier, Philippe Rochard et Joël Charrier pour leur aide et leur grand soutien ainsi qu'à tous mes amis du laboratoire FOTON de l'ENSSAT avec qui j'ai partagé de très bons moments.

Merci à ma chère famille et à tous mes amis.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous ceux collègues et amis que je ne peux citer ici sans faire d'oubli ainsi qu'aux stagiaires du CCLO qui, tout au long de ma thèse, ont contribué à mettre une bonne ambiance dans le laboratoire.

# Tables des Matières

<b>Introduction Générale .....</b>	<b>5</b>
<b>1 Optique non-linéaire pour des fonctions tout-optique en polymère.....</b>	<b>9</b>
1.1 Généralités sur les réseaux de transmission à très haut débit et fonctions optiques de traitement du signal .....	9
1.1.1 Lignes de transmission optique.....	10
1.1.2 Dégradation du signal .....	11
1.1.2.1 Atténuation dans la fibre optique.....	11
1.1.2.2 Bruit d'émission spontanée.....	11
1.1.2.3 Dispersion chromatique .....	12
1.1.2.4 Dispersion de la polarisation.....	13
1.1.2.5 Effets non-linéaires .....	14
1.1.4 Intérêts des fonctions optiques pour les réseaux de transmission à très haut débit .....	15
1.2 Propriétés non-linéaires exploitées pour les fonctions optiques de traitement du signal.....	16
1.2.1 Rappel sur l'optique non-linéaire.....	16
1.2.1.1 Origine de la non-linéarité optique dans les matériaux.....	16
1.2.1.2 Effets non-linéaires d'ordre 2.....	18
1.2.1.3 Effets non-linéaires d'ordre 3.....	18
1.2.2 Exemples de fonctions de traitement du signal exploitant les effets d'optique non-linéaire.....	20
1.2.2.1 Régénération.....	21
1.2.2.2 Démultiplexage temporel.....	24
1.3 Polymères à fortes susceptibilités électriques d'ordre 3.....	27
1.3.1 Origine de la non-linéarité dans les matériaux organiques .....	29
1.3.1.1 Systèmes $\pi$ -conjugués.....	29
1.3.1.2 Structure électronique des polymères conjugués .....	30
1.3.2 Analyse de la relation entre la structure électronique du polymère conjugué et les propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3 .....	31
1.3.3 État de l'art comparé des performances en optique non-linéaire d'ordre 3 de matériaux et de guides organiques .....	34
1.4 Conclusion .....	43
<b>2 Prospection sur les méthodes de caractérisation des propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3 adaptées aux guides .....</b>	<b>47</b>
2.1 Méthodes utilisées pour la caractérisation des propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3 des matériaux.....	47
2.1.1 Technique Z-scan .....	48
2.1.2 Technique D-scan.....	51

2.1.3	Technique par Génération de troisième harmonique .....	52
2.1.4	Technique par auto-modulation de phase.....	54
2.1.5	Technique par mélange à quatre ondes.....	57
2.2	Discussions et comparatif des méthodes de caractérisations.....	59
2.3	Étude expérimentale de caractérisations du coefficient de non-linéarité des guides polymères .....	64
2.3.1	Banc de caractérisations par SPM.....	64
2.3.2	Caractérisations préliminaires par SPM d'échantillons témoins.....	65
2.3.3	Conditions d'application de la technique de mesure par SPM à des guides polymères non-linéaires .....	69
2.3.4	Conditions d'applications de la technique de mesure par mélange à quatre ondes à des guides polymères non-linéaires .....	71
2.4	Conclusion.....	75

### **3 Conception de différentes configurations de guides en polymères Poly(3-AlkylThiophène)s.....79**

3.1	Généralités sur l'optique guidée.....	79
3.1.1	Guide d'onde plan.....	81
3.1.2	Guide d'onde rectangulaire .....	82
3.2	Simulation de guides optiques en Poly(3-AlkylThiophène) pour la propagation monomode.....	85
3.2.1	Choix des matériaux de confinement optique .....	85
3.2.2	Outil de simulation et méthode de travail.....	86
3.2.3	Simulation d'un guide "ridge" en Poly(3-AlkylThiophène) .....	88
3.2.4	Dimensionnement d'un guide induit par ruban (SLWG pour Strip Loaded WaveGuide) .....	94
3.2.4.1	Principe du guidage induit par ruban .....	94
3.2.4.2	Simulation de SLWGs à base de polymères classiques .....	96
3.2.4.3	Dimensionnement de SLWGs à base de Poly(3-AlkylThiophène) .....	97
3.2.5	Dimensionnement d'un guide "ridge" inversé (Buried Waveguide).....	99
3.2.5.1	Dimensionnement de guides "ridge" inversés à base de polymères classiques.....	100
3.2.5.2	Dimensionnement de guides "ridge" inversés à base de Poly(3-AlkylThiophène)s.....	105
3.3	Conclusion.....	108

### **4 Étude de la réalisation de guides optiques en polymères non-linéaires Poly(3-AlkylThiophène) et Poly(MéthylMéthAcrylate) fonctionnalisés avec des chromophores .....113**

4.1	Synthèse du Poly(Thiophène) et de ses dérivés.....	113
4.1.1	Méthodes de synthèses du Poly(3-AlkylThiophène).....	115
4.1.2	Synthèse chimique du Poly(3-OctylThiophène) .....	117
4.1.3	Qualités recherchées du Poly(3-OctylThiophène) à synthétiser .....	118

4.1.4 Synthèse chimique du Poly(3-OctylThiophène) au laboratoire .....	118
4.1.4.1 Protocole expérimental de synthèse développé au laboratoire .....	119
4.1.4.2 Influence des paramètres de la réaction chimique sur les propriétés du polymère de synthèse.....	120
4.1.4.3 Conclusions sur la synthèse chimique du Poly(3-OctylThiophène) .....	123
4.2. Caractérisation des propriétés physiques et optiques des polymères d'étude.....	123
4.2.1 Analyse des masses moléculaires moyennes.....	124
4.2.2 Analyse de la régio-régularité de la structure du polymère .....	127
4.2.3 Analyse des propriétés Thermomécaniques .....	128
4.2.4 Analyse des pertes optiques du P3AT .....	132
4.2.4.1 Mesures préliminaires des pertes du matériau Poly(3-AlkylThiophène) massif.....	133
4.2.4.2 Étude de l'absorption intrinsèque du polymère Poly(3-AlkylThiophène).....	135
4.2.4.3 Mesure des pertes de guides plans P3AT .....	155
4.3. Étude de la réalisation de guides optiques en polymères non-linéaires.....	169
4.3.1 Choix de la technologie de réalisation .....	169
4.3.2 Étude de la réalisation d'un guide "ridge" en Poly(3-AlkylThiophène) .....	170
4.3.2.1 Le filmage du polymère Poly(3-AlkylThiophène) .....	171
4.3.2.2 Dépôt de la couche barrière. ....	177
4.3.2.3 La photolithographie.....	181
4.3.2.4 La gravure RIE.....	182
4.3.2.5 Conclusions sur la réalisation de guide "ridge" en Poly(3-AlkylThiophène) par la technique de photolithographie standard et de gravure plasma.....	185
4.3.3. Étude de la réalisation d'un guide "ridge" monomode en polymères classiques fonctionnalisés avec des chromophores DR1 .....	186
4.3.4. Études de la réalisation d'autres configurations de guides optiques monomodes en Poly(3-alkylThiophène)s.....	189
4.3.4.1 Guide induit par ruban.....	190
4.3.4.2 Guide "ridge" inversé .....	193
4.4. Propriétés de propagation optique des guides d'ondes réalisés à base de polymères non- linéaires .....	202
4.4.1 Résultats de mesure en champ proche des dimensions de modes des guides polymères non-linéaires réalisée .....	202
4.4.2 Résultats de mesures des pertes optiques de propagation des guides polymères non-linéaires étudiés.....	204
4.5 Conclusion.....	206
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>207</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>215</b>
<b>Liste des publications et de communications de l'auteur.....</b>	<b>221</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>225</b>

## Sigles et acronymes

- 3OT : 3-OctylThiophène
- ASK : Amplitude Shift Keying – Modulation d’amplitude
- ASE: Amplified Spontaneous Emission – Emission spontanée amplifiée
- ATM : Analyse Thermomécanique
- CCD : Charge Coupled Device
- CCLO : Centre Commun Lannonnais d’Optique
- CEISAM : Laboratoire de Chimie Et Interdisciplinarité : Synthèse Analyse, Modélisation
- CES : Chromatographie d’Exclusion Stérique
- CNRS : Centre National de Recherche Scientifique
- DFWM : Degenerate Four Wave Mixing – Mélange à quatre ondes dégénéré
- DSF : Dispersion Shifted Fiber - Fibre à dispersion décalée
- D-scan : Dispersive scan
- DR1 : Disperse Red One (1)
- DQPSK : Differential quadrature phase shift keying – Modulation différentielle en quadrature de phase.
  - EDFA : Erbium Doped Fiber Amplifier – Amplificateur à fibre dopée à l’erbium
- EVC : Equipe Verres et Céramiques
- FOTON : Fonctions Optiques pour les Technologies de l’informatiON
- FD Generic : Finite Difference Generic
- FMM : Film Mode Matching
- FWHM : Full Width at Half Maximum
- FWM : Four Wave Mixing – Mélange à quatre ondes
- GALOP : Guides optiques Actifs à propriétés non-Linéaires en Optique intégrée Polymère
- HNL : Highly NonLinear – Hautement non-linéaire
- HMDS : Héxaméthylidisilane
- IMN : Institut des Matériaux de Nantes
- IREENA : Institut de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nantes Atlantique
- MEB : Microscope Electronique à Balayage
- MMA : MéthAcrylate de Méthyle
- NIR : Near InfraRed – Proche infrarouge
- NRZ : Non Return-to-Zero – Non retour à zéro
- NF : Noise Figure – Facteur de bruit
- NL : Non-linéaire
- OLED : Organic Light Emitting Diode – Diode électroluminescente organique
- OlympIOs : Olymp Integrated Optics Software
- ONL : Optique non-linéaire
- OSA : Optical Spectrum Analyser – Analyseur de spectre optique
- P3AT : Poly(3-AlkylThiophène)
- P3DDT : Poly(3-DodécylThiohène)
- P3OT : Poly(3-OctylThiophène)
- P3HT: Poy(3-HéxylThiophène)
- PIII : Poly(méthacrylate de glycidyle) greffé DR1

- PEB : Post Exposure Back – Recuit après insolation
- PERFOS : Plate-forme d'Etude et de Recherche sur les Fibres Optiques Spéciales
- PMMA : Poly(MéthAcrylate de Méthyle)
- PMMI : Poly(MéthacryliMideMéthyle)
- PVCi : Poly(Cinnamate de Vinyle)
- PMATRIFE : Poly(2,2,2trifluoroéthyleméthacrylate)
- PMD : Polarisation Mode Dispersion – Dispersion modale de polarisation
- PT : Poly(Thiophène)
- PPV : Poly(PhénylèneVinylène)
- PTS : Para Toluène Sulfonate
- PSK : Phase Shift Keying – Modulation de Phase
- PDA : Poly(DiAcétylène)
- RRg : RegioRegular - régiorégulier
- RIRg : RegioIregular - régioirrégulier
- RIE : Reactive Ion Etching – Gravure ionique réactive
- RZ : Return-to-Zero – Retour à zéro
- SHG : Second Harmonic Generation \_ Génération de seconde harmonique
- SLWG : Strip-Loaded Wave Guide – Guide induit par ruban
- SPM : Self-Phase Modulation – Auto-modulation de phase
- TCE : TriChloroEthane
- THF : TétraHydroFuran
- THG : Third Harmonic Generation – Génération de troisième harmonique
- TE : Transverse Electric
- UCO2M : Unité de Chimie Organique Moléculaire et Macromoléculaire
- XPM : Cross (X) Phase Modulation – Modulation de la phase croisée

# **Introduction Générale**



## Introduction Générale

Les réseaux de télécommunication optique sont de plus en plus présents dans les systèmes de télécommunication puisqu'ils permettent des grandes capacités de transmission de données. Pour les futurs réseaux et pour accompagner la demande accrue en termes de débit d'information, il devient nécessaire d'insérer des fonctions optiques pour le traitement du signal réalisé traditionnellement par des dispositifs optoélectroniques. De ce fait, la recherche actuelle est orientée conjointement vers de nouvelles architectures de systèmes et vers l'exploitation de phénomènes physiques ultra-rapides pour concevoir ces fonctions optiques. Pour ce dernier point, la recherche pour l'exploitation de matériaux permettant de dépasser les temps de réponse intrinsèques des composants optoélectroniques jusqu'ici utilisés a ici toute sa justification.

Plus concrètement, il s'agit de trouver des matériaux et des méthodes d'insertion dans les réseaux pour utiliser des composants qui permettent le traitement du signal optique sans passer par des conversions optiques-électroniques et électroniques-optiques. Les débits envisagés pour répondre aux besoins à moyen terme sont de  $40 \text{ Gb.s}^{-1}$  et peuvent aller jusqu'à  $160 \text{ Gb.s}^{-1}$ .

Le chantier est vaste mais les critères optiques de choix pour les matériaux sont globalement bien connus. Les fonctions recherchées sont par exemple celles de modulation, de régénération optique et de multiplexage, ainsi que de blocage de modes pour les lasers, pour ne citer qu'elles.

Les effets physiques recherchés sont ceux que peuvent apporter les propriétés non-linéaires exacerbées de certains diélectriques comparativement aux diélectriques plus classiques. Même si ces effets sont connus et mesurés pour beaucoup de matériaux, leur exploitation n'est pas toujours aussi simple notamment en optique guidée. Dans ce dernier domaine, les applications pour les réseaux mais aussi pour les lasers, concernent principalement les fibres optiques. Néanmoins, le niveau de non-linéarité dans les fibres standard est très faible pour faire des fonctions compactes, aussi faut-il envisager des matériaux à très fortes non-linéarités pour espérer faire cela en optique intégrée.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons principalement à l'exploitation des effets issus des susceptibilités électriques non-linéaires d'ordre 3 (ou  $\chi^{(3)}$ ). Les matériaux que nous mettons en jeu sont des polymères conjugués ou contenant des groupements conjugués électroniquement qui peuvent présenter des  $\chi^{(3)}$  très élevés dans les plages de longueur d'onde qui intéressent le laboratoire Foton qui sont celles des télécommunications. Le choix de ces matériaux au CCLO a été décidé compte tenu de trois considérations principales. La première, comme nous le verrons plus loin, met en avant que certains de ces matériaux ont des non-linéarités supérieures à celles des matériaux inorganiques aux longueurs d'ondes des télécommunications. La seconde raison tient dans le fait que le CCLO depuis peu, maîtrise des procédés de réalisation de guides optiques intégrés en polymère qui demandent des adaptations particulières par rapport aux circuits en verres inorganiques. Enfin, la troisième considération vient de la constatation que la littérature ne décrit aucun guide intégré avec ces matériaux. Compte tenu de l'enjeu et des potentialités de ces matériaux, l'opportunité est

intéressante de travailler à l'exploitation de ces polymères en optique intégrée. Ces travaux rentrent ainsi dans les objectifs du CCLO de miniaturisation de fonctions optiques en technologie polymère, pour le traitement du signal optique.

Cette thèse s'insère dans un projet régional appelé « GALOP » (pour Guides optiques Actifs à propriétés non-Linéaires en Optique intégrée Polymère) cofinancé par la Région Bretagne et le Fond Social Européen. Ce projet a démarré en toute fin d'année 2005. Il a permis d'amorcer les premières études au CCLO sur ce thème.

Ce manuscrit de thèse comporte quatre chapitres. Le premier décrit dans quel cadre d'application se place la thèse en résumant les avantages que peut présenter le traitement optique du signal dans les réseaux de transmission. Il fait aussi un rappel des effets non-linéaires optiques qui peuvent être exploités pour cela, tout en donnant deux exemples illustrant les applications potentielles. Dans ce chapitre, sont aussi introduits l'origine des non-linéarités dans les matériaux organiques et l'état de l'art comparé de ces matériaux et des polymères conjugués, en particulier en terme de susceptibilités électriques d'ordre trois.

Fort de ces données, il fallait au laboratoire non seulement concevoir des structures guidantes non-linéaires avec ces matériaux, mais aussi, mettre au point des méthodes de caractérisations non-linéaires englobant les effets dus aux matériaux et ceux dus à la structure du guide monomode. C'est ainsi que le deuxième chapitre développe une étude comparative de l'application des méthodes de caractérisations non-linéaires en optique guidée qui était entreprise pour la première fois au laboratoire. Avant de pouvoir l'appliquer à nos guides polymères, nous avons en particulier essayé de valider sur des fibres standards et sur des fibres optiques spéciales des méthodes de caractérisation de coefficient Kerr par auto-modulation de phase.

Les deux derniers chapitres sont dédiés plus particulièrement à la conception des guides en polymères non-linéaires. Le troisième chapitre décrit les modélisations de plusieurs structures de guides que nous avons été amenés à étudier. En effet, les difficultés de réalisation décrites par la suite nous ont poussé à changer la configuration de nos guides pour tenter d'aboutir à des résultats tangibles ou tout du moins pour comprendre certains phénomènes. Le quatrième chapitre, est consacré au cœur du sujet qui est l'étude de la réalisation de guides avec ces matériaux. C'est en effet un sujet nouveau et qui reste pour l'instant le point bloquant du développement des guides de ce type. Ce dernier chapitre éclaire les différentes difficultés inhérentes au matériau choisi, pour son exploitation en tant que guide, tout en soulevant certaines questions qui permettront d'orienter les efforts futurs.

Chapitre

1

# **Optique non-linéaire pour des fonctions tout-optique en polymère**



# 1 Optique non-linéaire pour des fonctions tout-optique en polymère

Le chapitre 1 est consacré à l'exploitation de phénomènes physiques ultra-rapides pour la réalisation de fonctions optiques de traitement du signal à très haut débit ( $> 40 \text{ Gb.s}^{-1}$ ). Ce chapitre est organisé en trois parties.

Dans un premier temps, je présenterai quelques notions sur les lignes de transmission optiques et sur les différentes dégradations subies par le signal transporté. J'introduirai ensuite l'avantage d'insérer dans les chaînes de transmission actuelles des dispositifs réalisant des fonctions optiques de traitement du signal.

Dans la deuxième partie du chapitre, je m'intéresserai aux effets d'optique non-linéaire exploités pour le développement en particulier de fonctions de régénération et de démultiplexage tout-optique du signal. Dans cette partie, je passerai en revue succinctement quelques concepts de base de l'optique non-linéaire, je présenterai en particulier l'effet Kerr optique et finirai par donner quelques exemples pratiques de nouveaux dispositifs de traitement du signal.

La dernière partie est consacrée aux matériaux organiques aux propriétés non-linéaires d'ordre 3 très intéressantes. Il sera présenté un état de l'art comparé de ces matériaux en termes de propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3. Ceci nous permettra de sélectionner un polymère d'étude destiné à la mise en œuvre de composants pratiques.

## 1.1 Généralités sur les réseaux de transmission à très haut débit et sur les fonctions optiques de traitement du signal

Selon la portée en distance d'une ligne de transmission, nous distinguons différents types de réseaux de télécommunication optique à savoir [1] :

- Les réseaux longues et très longues distances : il s'agit de lignes de transmission assurant la liaison entre villes ou régions (réseaux longues distances : 150-700 km, réseaux très longues distances : 700 - 1500 km)
- Les réseaux métropolitains : ils assurent la liaison dans une même ville ou métropole (réseaux en anneaux).
- Les réseaux d'accès : ils permettent la liaison directe avec l'utilisateur (de 10 à 20 km, pour plusieurs dizaines de milliers d'abonnés)

### 1.1.1 Lignes de transmission optique

L'architecture d'un réseau de transmission est en pratique très complexe mais au niveau élémentaire, tous les réseaux sont fondés sur des lignes qu'on appelle liaisons point à point et dont l'architecture est donnée sur la figure 1.1. Une telle liaison est composée d'un bloc émetteur, d'un bloc récepteur relié par une ligne de transmission (une fibre optique suivie d'un amplificateur optique).

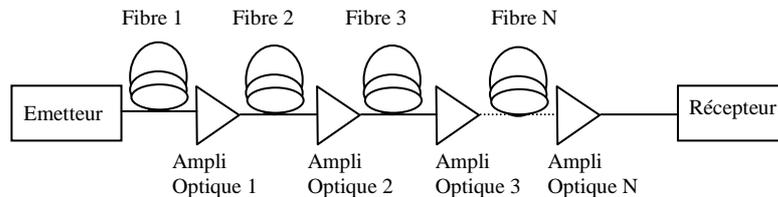


Figure 1.1 - Schéma descriptif d'une liaison point à point

Le signal transmis est un signal optique numérique, il est constitué des éléments binaires "0" et "1" qu'on appelle bit. Un enchaînement de plusieurs bits est appelé séquence de bits et constitue l'information à transmettre. Ce signal va être codé le plus souvent via une modulation d'amplitude (ASK pour Amplitude Shift Keying) ou de phase (PSK pour Phase Shift Keying).

Pour la modulation d'amplitude, un symbole "1" correspond à la présence de la lumière et un symbole "0" à son absence. Les deux formats de modulation d'amplitude les plus souvent utilisés sont :

- Le format NRZ (pour Non-Return-To-Zero) :

Dans ce format, lorsque deux bits ou plus de même niveau se suivent, le signal reste au même niveau continu.

- Le format RZ (pour Return-to-Zero) :

Dans ce type de format de codage, si deux symboles 1 se suivent, il y a retour à zéro entre les deux impulsions contrairement au format NRZ, d'où son nom. Ce format de codage est le plus souvent utilisé dans les réseaux de télécommunication haut débit.

Les deux types de formats sont schématisés sur la figure 1.2.

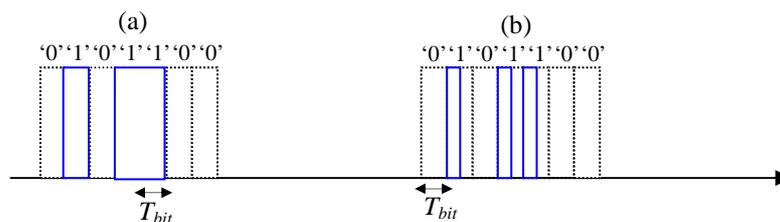


Figure 1.2 - Représentation d'un signal codé (a) au format NRZ et (b) au format RZ

Les informations véhiculées dans les réseaux de télécommunication optique subissent différentes dégradations. Trouver des solutions qui permettent une détection au récepteur avec le moins d'erreurs possibles constitue l'enjeu actuel. Dans ce qui suit, je présenterai les causes de dégradations du signal et introduirai l'avantage d'insérer des dispositifs de traitement tout-optique dans les futurs réseaux de transmission.

### **1.1.2 Dégradation du signal**

Lors de sa transmission dans un réseau de télécommunication optique, le signal sera confronté à différentes dégradations.

#### ***1.1.2.1 Atténuation dans la fibre optique***

La fibre optique est un excellent support de transport de données comparée aux autres lignes de transmission telles que les lignes coaxiales, les lignes torsadées ou encore les faisceaux hertziens de fait sa large bande de transmission, ses petites dimensions mais surtout en raison de la faible atténuation qu'elle présente [2]. L'atténuation dans une fibre optique est essentiellement due :

- à l'absorption du matériau de la fibre (la silice), l'absorption des impuretés et des liaisons OH.
- à la diffusion dans la fibre : diffusion Rayleigh et diffusion dues aux inhomogénéités.
- aux imperfections dues à la fabrication et à l'utilisation telles que les fluctuations du diamètre de cœur, les courbures...etc.

A la longueur d'onde de 1550 nm, l'atténuation d'une fibre standard de transmission est de  $0,2 \text{ dB.km}^{-1}$ . De part et d'autre de cette longueur d'onde se trouve une fenêtre de faible atténuation de la fibre. Les différentes bandes de transmission des réseaux de optiques sont donc choisies autour de cette longueur d'onde à savoir, la bande S (de 1460 nm à 1530 nm), la bande C (de 1530 nm à 1565 nm) et la bande L de (1565 nm à 1625 nm). Notons que l'atténuation devient pénalisante pour des longueurs de fibres importantes. Ceci justifie une première nécessité de traiter le signal en l'amplifiant afin de pouvoir le transmettre plus loin.

#### ***1.1.2.2 Bruit d'émission spontanée***

Dans les lignes de transmission par fibre optique, l'utilisation d'amplificateurs optiques présente une grande source de dégradation du signal, puisqu'elle génère un bruit d'émission spontanée amplifiée (ASE pour Amplified Spontaneous Emission). Ce bruit s'accumule après chaque passage dans les étages amplificateurs à fibre dopée Erbium (EDFA pour Erbium Doped Fibre Amplifier) le plus souvent utilisés dans les systèmes de télécommunication ou encore dans les amplificateurs à base de semi-conducteur.

La puissance du signal d'émission spontanée amplifiée est donnée par :

$$P_{ASE} = 2 n_{sp} (G-1) h\nu B_{opt} \quad (1.1)$$

Où  $n_{sp}$  est le facteur d'émission spontanée de l'amplificateur,  $G = \frac{P_{signal\ sortie}}{P_{signal\ entrée}}$  est le gain de l'amplificateur,  $B_{opt}$  est la bande passante optique,  $h$  est la constante de Planck et  $\nu$  est la fréquence du signal optique.

Un amplificateur optique est caractérisé par son facteur de bruit (NF pour Noise Figure) défini par :

$$NF = \frac{\left( \frac{P_{signal}}{P_{bruit}} \right)_{entrée}}{\left( \frac{P_{signal}}{P_{bruit}} \right)_{sortie}} \quad (1.2)$$

Ce facteur peut être exprimé aussi en fonction du gain de l'amplificateur par :

$$NF = \frac{1}{G} + 2n_{sp} \frac{G-1}{G} \quad (1.3)$$

Pour une liaison constituée de N amplificateurs aux facteurs de bruit  $NF_i$  ( $i = 1$  à  $N$ ), le facteur de bruit équivalent peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$NF_{eq} = NF_1 + \frac{NF_2 - 1}{G_1} + \frac{NF_3 - 1}{G_1 \times G_2} + \dots + \frac{NF_N - 1}{G_1 \times G_2 \times \dots \times G_N} \quad (1.4)$$

### 1.1.2.3 Dispersion chromatique

Un milieu matériel diélectrique en interaction avec une onde électromagnétique manifeste des réponses différentes selon la longueur d'onde du signal. On dit que le milieu est dispersif car l'indice de réfraction du milieu dépend de la longueur d'onde  $n = f(\omega)$ . Selon l'équation de Sellmeier [3], l'indice de réfraction peut être donné par la relation :

$$n^2(\omega) = 1 + \sum_{j=1}^m \frac{B_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2} \quad (1.5)$$

Où  $\omega_j$  est la fréquence de résonance et  $B_j$  est le coefficient de la  $j^{\text{ème}}$  résonance.

Dans un milieu dispersif, les différentes composantes spectrales d'une même impulsion vont se propager à des vitesses différentes données par :  $c/n(\omega)$ .

Dans une fibre optique par exemple, ceci peut conduire à des interférences entre symboles engendrées par l'élargissement temporel des différentes impulsions. Ceci peut être rédhibitoire pour la qualité de la transmission.

Nous pouvons définir la dispersion chromatique du milieu en développant la constante de propagation  $\beta(\omega)$  donnée par :  $\beta = n(\omega) \frac{\omega}{c}$  autour de la fréquence centrale  $\omega_0$ , où  $n$  est l'indice de réfraction du matériau,  $\omega$  est la pulsation de l'onde et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

Nous pouvons écrire :

$$\beta(\omega) = \beta_0 + \beta_1(\omega - \omega_0) + (1/2)\beta_2(\omega - \omega_0)^2 + \dots \quad (1.6)$$

Où  $\beta_i$  est la  $i^{\text{ème}}$  dérivée de la constante de propagation  $\beta$  par rapport à  $\omega$  développée en série de Taylor ( $\beta_i = \left(\frac{d^i \beta}{d\omega^i}\right)_{\omega=\omega_0}$ ).

Pour les fibres optiques, on utilise le plus souvent le paramètre de dispersion  $D$  exprimé en  $\text{ps.nm}^{-1}.\text{km}^{-1}$  et défini par :

$$D = \frac{d\beta_1}{d\lambda} = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \beta_2 \quad (1.7)$$

#### 1.1.2.4 Dispersion de la polarisation

Une fibre optique monomode supporte réellement deux modes dégénérés dont les polarisations sont découplées selon les deux directions orthogonales. En pratique, l'anisotropie du matériau, les imperfections de la fabrication de la fibre ainsi que les contraintes physiques liées à leur environnement et utilisation vont induire une rupture de la dégénérescence des deux modes et donc une légère biréfringence de la polarisation. Du fait de cette biréfringence, il existe une différence de vitesses de groupes entre les deux états principaux de polarisation de la fibre, c'est la dispersion modale de polarisation (PMD pour Polarisation Mode Dispersion).

Le degré de la polarisation modale est défini par :

$$B = \frac{|\beta_x - \beta_y|}{k_0} = |n_x - n_y| = \Delta n_{eff} \quad (1.8)$$

Avec  $n_x$  et  $n_y$  les indices effectifs des états de polarisation selon les deux axes principaux.

Après avoir traversé une longueur  $L$  de fibre, une impulsion accumule un retard de temps de groupe DGD (pour Differential Group Delay) qui s'écrit :

$$\Delta\tau = L \frac{\Delta n_{eff}}{c} \quad (1.9)$$

Où  $c$  est la vitesse de la lumière et  $\Delta n_{eff}$  est la différence d'indice effectif des deux axes de polarisation, c'est la biréfringence de la fibre.

La différence de vitesse de groupe des états de polarisation conduit à une déformation du signal. La PMD d'une fibre de transmission s'exprime en  $ps/\sqrt{km}$  et peut être donnée par :

$$PMD_{coeff} = \frac{\Delta\tau}{L^{1/2}} \quad (1.10)$$

Il est à noter qu'un certain nombre de techniques électroniques et optiques permettent la compensation des effets de la PMD dans les liaisons optiques.

### *1.1.2.5 Effets non-linéaires*

Tout milieu diélectrique présente une réponse non-linéaire à un champ électromagnétique intense. La modulation de l'indice de réfraction du milieu par l'intensité optique appelé effet Kerr est le phénomène non-linéaire prépondérant dans la fibre (cf. 1.2.1.3). Les effets non-linéaires les plus rencontrés dans la fibre sont : la modulation de phase croisée (XPM pour Cross Phase Modulation), l'auto-modulation de phase (SPM pour Self-Phase Modulation) et le mélange à quatre ondes (FWM pour Four Wave Mixing). Il peut exister aussi deux autres effets non-linéaires que sont l'effet Raman et l'effet Brillouin. Nous ne nous intéresserons pas à ces deux derniers effets dans le cadre de notre étude.

Notons ici que la présence des effets non-linéaires a un impact négatif sur la qualité du signal transmis, cependant dans certains cas ils peuvent être exploités pour améliorer les performances des réseaux de transmission optique comme pour l'auto-modulation de phase et le mélange à quatre ondes que l'on verra plus loin.

Jusqu'ici nous avons présenté les sources de dégradation du signal dans les réseaux de télécommunication optique. Pour pouvoir évaluer et donc juger de la qualité d'une transmission, il a été établi des critères qui permettent de comparer les performances des liaisons. Le plus souvent, à la détection d'un signal transmis sur une liaison, il est mesuré son rapport signal sur bruit, son diagramme d'œil et son taux d'erreur binaire. Nous ne détaillerons pas ces paramètres ici, le lecteur intéressé pourra trouver toutes les informations dans la thèse de M. Gay [4].

Après avoir introduit quelques généralités sur les réseaux de télécommunication optique en particulier l'architecture au niveau élémentaire d'un réseau de transmission (liaison appelée point à point) et les différents facteurs à l'origine de la dégradation de la qualité du signal transmis, la nécessité d'envisager des solutions de traitement des débits de plus en plus croissants en données d'informations devient claire. Ceci permettra surtout de repousser la portée de la ligne en distance et aussi en capacité.

Les fonctions de traitement du signal doivent essentiellement assurer des tâches telles que le contrôle de la forme du signal, de son débit ou de sa destination. Ces fonctions peuvent être réalisées soit par :

- a) double conversion optoélectronique,
- b) traitement tout-optique.

Pour la solution b), les fonctions en cours d'étude exploitent les effets non-linéaires des matériaux dans des structures guidantes.

En conclusion, nous avons besoin des propriétés non-linéaires pour en particulier compenser la dégradation du signal (c'est la fonction de régénération optique) ou contrôler son débit (démultiplexage temporel).

Dans cette étude, nous nous intéressons aux fonctions de traitement tout-optique du signal pour les réseaux de télécommunication à très haut débit. Pour cela nous voulons présenter d'abord l'avantage des solutions optiques pour de telles fonctions.

#### **1.1.4 Intérêts des fonctions optiques pour les réseaux de transmission à très haut débit**

Les fonctions de traitement de données dans les réseaux de télécommunication optique sont traditionnellement réalisées avec des dispositifs optoélectroniques et donc via une conversion optique/électrique/optique du signal. La montée en débits d'informations dont le besoin actuel est de plus en plus prononcé, nécessite donc de passer à des solutions de traitement tout-optique au-delà des limites des dispositifs actuels. Mais en quoi est-il intéressant de rechercher des dispositifs tout-optique comme alternatives aux dispositifs électroniques?

Un des exemples simples de composants qui met en avant l'avantage de telles fonctions est l'amplificateur à fibre dopée à l'Erbium (EDFA pour Erbium Doped Fiber Amplifier). Ce composant peut assurer une amplification directe et sans distorsion de 100 canaux multiplexés spectralement. Ceci permet d'épargner l'utilisation de 100 répéteurs régénérateurs optoélectroniques associés à un multiplexeur/démultiplexeur. On voit bien que l'insertion de ce type de régénérateurs a révolutionné les réseaux de transmission.

Pour les réseaux futurs, l'intérêt de traiter optiquement le signal transmis est justifié surtout du fait qu'au-delà d'un certain débit les dispositifs optoélectroniques ne peuvent plus être utilisés (la limitation est liée au temps de réponse). Cependant en exploitant les effets optiques tels que l'effet Kerr (temps de réponse de l'ordre de la femtoseconde) le traitement des très hauts débits envisagés sera possible.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons présenter deux effets non-linéaires exploités dans l'étude de la réalisation de dispositifs tout-optique de traitement du signal.

## 1.2 Propriétés non-linéaires exploitées pour les fonctions optiques de traitement du signal

Dans cette partie, je vais présenter des exemples pratiques de dispositifs dont le fonctionnement est fondé sur l'exploitation d'effets non-linéaires, en particulier sur l'effet Kerr optique et sur le mélange à quatre ondes. Mais avant, je vais passer en revue quelques concepts de base de l'optique non-linéaire.

### 1.2.1 Rappel sur l'optique non-linéaire

#### 1.2.1.1 Origine de la non-linéarité optique dans les matériaux

Un matériau peut être considéré comme un ensemble d'atomes ou de molécules qui sont initialement neutres et dépourvus de moments électriques. Ceci se traduit par une coïncidence des centres de gravité des charges positives et négatives. Lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu transparent, le champ électrique  $E$  qui lui est associé perturbe l'ensemble du système en agissant sur ces charges. Cette interaction induit une polarisation  $P$  dans le matériau.

Si le matériau est conducteur les électrons qui contribuent à l'édifice atomique se déplacent librement et donnent lieu à un courant électrique.

Si le matériau est diélectrique (le plus souvent utilisé en optique), les charges auront un mouvement transitoire et s'éloignent de leurs positions d'origines, les charges positives dans le sens du champ et les charges négatives dans le sens opposé.

- En première approximation, le déplacement des charges électriques est fonction linéaire du champ lumineux exciteur, et donc l'intensité rayonnée par les dipôles est proportionnelle à l'intensité de la lumière excitatrice, c'est le domaine de l'optique linéaire.
- Lorsque l'écart des charges à leur positions d'origine (équilibre) n'est plus très petit par rapport aux dimensions de l'atome, la force de rappel exercée par les moments dipolaires n'est plus proportionnelle au déplacement, c'est le domaine de l'optique non-linéaire.

Au niveau moléculaire, l'interaction d'un champ électrique  $E$  avec un atome ou une molécule va induire une polarisation  $P$  qui peut être donnée par :

$$P = \alpha_m E + \beta_m EE + \gamma_m EEE + \dots \quad (1.11)$$

Les termes  $\alpha_m$ ,  $\beta_m$ ,  $\gamma_m$  sont respectivement la polarisabilité moléculaire, l'hyperpolarisabilité moléculaire d'ordre 2 et l'hyperpolarisabilité moléculaire d'ordre 3.

Au niveau macroscopique, la polarisation  $P$  induite dans un milieu par un champ électrique  $E$  peut être exprimée par :

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} EE + \chi^{(3)} EEE + \dots + \chi^{(n)} E^{(n)}) \quad (1.12)$$

Où  $\varepsilon_0$  représente la permittivité du vide.

$\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$  sont respectivement les susceptibilités du premier, deuxième et troisième ordre.

Les termes de susceptibilités  $\chi^{(n)}$  sont des tenseurs d'ordre  $n$  et de rang  $(n+1)$ . Ils décrivent la réponse du milieu au champ électrique exciteur  $E$ . Les éléments constituant les matrices des susceptibilités électriques  $\chi^{(n)}$  peuvent être calculés d'une manière fiable en utilisant les formalismes de la théorie quantique.

L'indice non-linéaire  $n_2$  est directement relié à la susceptibilité électrique d'ordre 3,  $\chi^{(3)}$  et peut être donné par [5] :

$$n_2 \text{ (cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}\text{)} = \frac{12\pi^2}{n_0^2 c} 10^7 \chi^{(3)} \text{ (esu)} = \frac{0,395}{n_0^2} \chi^{(3)} \text{ (esu)} \quad (1.13)$$

Dans le tableau 1.1, nous citons quelques phénomènes non-linéaires liés aux premiers termes de susceptibilités électriques et leurs applications associées.

<b>Ordre</b>	<b>Tenseur</b>	<b>Effet</b>	<b>Fonctions et Applications</b>
1	$\chi^{(1)}$	- Absorption linéaire : ( $-\omega$ ; $\omega$ )	
2	$\chi^{(2)}$	- Génération de seconde harmonique : ( $-2\omega$ ; $\omega$ , $\omega$ )  - Effet Pockels : (0 ; $-\omega$ , $\omega$ )	- Doubleur de fréquences  - Modulateur électro-optique
3	$\chi^{(3)}$	- Génération de troisième harmonique : ( $-3\omega$ ; $\omega$ , $\omega$ , $\omega$ )  - Effet Kerr optique : ( $-\omega_s$ ; $\omega_p$ , $\omega_p$ , $\omega_s$ )  - Mélange à quatre ondes : ( $-\omega_4$ ; $\omega_1$ , $\omega_2$ , $\omega_3$ )	- Spectroscopie ; - Laser à fréquences triples  - Porte optique ultra-rapide  - Démultiplexage temporel dans les réseaux très haut débit

Tableau 1. 1 - Exemples de quelques phénomènes non-linéaires et des applications correspondantes

### 1.2.1.2 Effets non-linéaires d'ordre 2

Les effets non-linéaires d'ordre 2 se manifestent dans les milieux qui ne possèdent pas de symétrie d'inversion. Parmi ces effets, nous trouvons la génération de seconde harmonique SHG (pour Second Harmonic Generation) qui fut le premier phénomène non-linéaire à être observé par Franken *et al.* en 1961. En effet, pour la première fois, on observe une radiation ultra-violette à  $0,3471 \mu\text{m}$  en sortie d'un cristal en quartz éclairé par un laser à rubis ( $\lambda = 0,6942 \mu\text{m}$ ). La SHG est l'un des effets non-linéaire élémentaire qui fait intervenir la susceptibilité électrique d'ordre 2 et qui consiste à générer une onde de pulsation  $2\omega$  à partir d'un rayonnement incident à la pulsation  $\omega$ .

Le principe de la SHG est schématisé sur la figure 1.3.

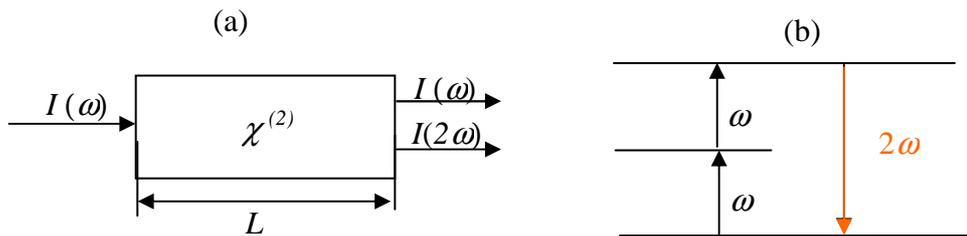


Figure 1. 3 - (a) Représentation schématique et (b) diagramme d'énergie de la SHG

### 1.2.1.3 Effets non-linéaires d'ordre 3

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux applications liées à la susceptibilité électrique d'ordre 3,  $\chi^{(3)}$ , et, en particulier, à l'effet Kerr optique et au mélange à quatre ondes. Dans ce qui suit, nous passons en revue le formalisme théorique de ces deux phénomènes non-linéaires.

- *Effet Kerr optique*

Un milieu dit Kerr est un milieu matériel qui possède un indice de réfraction qui varie linéairement avec l'intensité  $I$  de l'onde lumineuse qui l'éclaire. L'indice de réfraction du milieu peut être donné par :

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1. 14)$$

Avec  $n_0$  l'indice de réfraction linéaire du milieu.

$n_2$  l'indice de réfraction non-linéaire de second ordre du milieu ou coefficient Kerr.

$I$  l'intensité de l'onde lumineuse.

L'effet Kerr optique intervient dans une grande variété de manifestations non-linéaires comme l'auto-modulation de phase (cf. 2.1.4) et de fréquence, l'auto-focalisation (cf. 2.1.1), la propagation solitonique...etc. Au niveau quantique, cet effet peut être décrit par l'absorption et l'émission de deux photons de même fréquence angulaire  $\omega$  qui est celle du laser incident de telle sorte que l'énergie du milieu reste inchangée.

Notons ici que plusieurs phénomènes physiques peuvent être à l'origine de l'effet Kerr optique tels que la polarisation électronique (temps de réponse ultra-rapide), l'orientation moléculaire, les effets thermiques,...

Sur la figure 1.4, est schématisée une représentation du diagramme énergétique de l'effet Kerr optique.

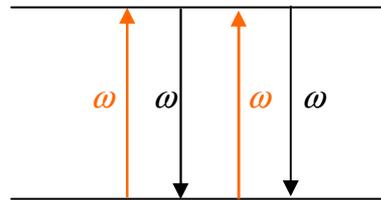


Figure 1. 4 - Représentation schématisée du diagramme d'énergie associé à l'effet Kerr optique

- *Mélange à quatre ondes*

Le mélange à quatre ondes FWM (pour Four Wave Mixing) est un processus d'optique non-linéaire qui d'une manière générale implique quatre ondes de fréquences  $f_1, f_2, f_3$  et  $f_4$ .

L'interaction de trois ondes de fréquences  $f_1, f_2, f_3$  peut générer de nouveaux signaux dont les fréquences  $f_{ijk}$  sont des combinaisons de ces trois fréquences telles que :

$$f_{ijk} = f_i + f_j - f_k \quad (1. 15)$$

La puissance de chaque signal généré dépend de la longueur d'interaction non-linéaire et du désaccord de phase entre les différents signaux mis en jeu.

Soient trois signaux aux fréquences  $f_i, f_j, f_k$  où les indices  $i, j, k$  prennent respectivement les valeurs 1, 2 et 3. La puissance moyenne d'un signal généré à une fréquence  $f_{ijk} = f_i + f_j - f_k$  peut être donnée par [6] :

$$P_{ijk} = (1024 \pi^6 / n^4 \lambda^2 c^2) (D \chi^{(3)})^2 (p_i p_j p_k / A_{eff}) |(\exp(i\Delta\beta - \alpha)L - 1) / (i\Delta\beta - \alpha)|^2 \quad (1. 16)$$

Avec  $n$  l'indice de réfraction linéaire du matériau,  $\lambda$  la longueur d'onde de travail,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide,  $D$  le facteur de dégénérescence = 1, 3 ou 6 selon que trois, deux ou aucune des fréquences  $f_i, f_j, f_k$  ne sont identiques,

$\chi^{(3)}$  la susceptibilité électrique d'ordre 3,

$A_{eff}$  l'aire effective du guide,  $P_{ijk}$  : la puissance des signaux d'entrée,

$\alpha$  le coefficient d'atténuation dans le guide,

$\Delta\beta$  : la différence entre les constantes de propagation des différents signaux, elle est donnée par :

$$\Delta\beta = \beta_{ijk} + \beta_k - \beta_i - \beta_j \quad (1. 17)$$

Le coefficient d'efficacité de génération d'une onde à une fréquence  $f_{ijk}$  par mélange à quatre ondes est donné par la relation [6]:

$$\eta = \frac{P_{ijk}(L, \Delta\beta)}{P_{ijk}(L, \Delta\beta = 0)} = \left[ \frac{\alpha^2}{(\alpha^2 + (\Delta\beta)^2)} \right] \left[ 1 + \frac{4 \exp(-\alpha L) \sin^2(\Delta\beta L)}{(1 - \exp(-\alpha L))^2} \right] \quad (1.18)$$

Les écarts en fréquence entre les trois signaux mis en jeu peuvent être différents ou identiques.

- Si  $f_i = f_j = f_k$  c'est la génération de troisième harmonique.
- Si  $f_i = f_j \neq f_k$  nous parlons de mélange à quatre ondes partiellement dégénéré DFMW (pour Degenerate Four Wave Mixing).

Pour le mélange à quatre ondes partiellement dégénérés, l'utilisation de deux sources lasers aux fréquences  $f_1, f_2$  (ondes pompes) permet de générer deux autres signaux aux fréquences  $f_3$  et  $f_4$  situés d'une manière symétrique de part et d'autre des ondes pompes à un écart en fréquence qu'on notera  $f_s$  tel que :  $f_s = f_1 - f_3 = f_4 - f_2$  (figure 1.5).

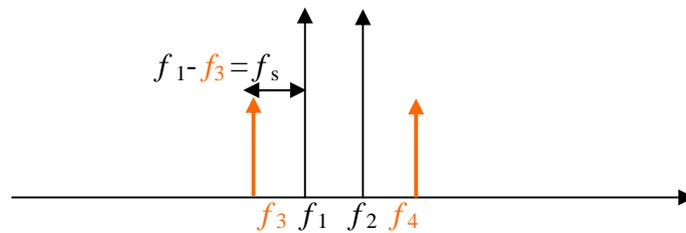


Figure 1. 5 - Schéma du spectre du mélange à quatre ondes dégénéré

On parle d'un processus paramétrique de FWM efficace quand les deux conditions suivantes sont vérifiées :

- Les signaux sont de même polarisation.
- L'accord de phase est vérifié ( $\Delta\beta$  doit être minimal).

### 1.2.2 Exemples de fonctions de traitement du signal exploitant les effets d'optique non-linéaire

Dans le laboratoire FOTON, nous nous intéressons à l'étude de fonctions tout-optique de traitement du signal pour les lignes de transmission à très haut débit. Les fonctions d'intérêt sont la régénération et le démultiplexage temporel. Dans ce qui suit, je présenterai le principe et donnerai des exemples pratiques de régénérateurs et de démultiplexeurs dont le fonctionnement est fondé sur les effets non-linéaires d'auto-modulation de phase et de mélange à quatre ondes.

### 1.2.2.1 Régénération

La fonction de régénération assure la remise en forme du signal afin d'assurer une détection au récepteur avec le moins d'erreurs possibles. Trois niveaux de régénération existent : la régénération 1R (pour Ré-amplification), la régénération 2R (pour Ré-amplification+ Remise en forme) et la régénération 3R (pour Ré-amplification, Remise en forme et Resynchronisation). Ces méthodes de régénération sont employées avec des formats de codage simple niveau (NRZ, RZ,...) mais ne peuvent pas s'appliquer pour des signaux au format de codage multi-niveaux comme par exemple le codage Pol.-Mux. DQPSK très étudié récemment [7].

Sur la figure 1.6 (a), nous présentons un exemple de régénérateur optique 2R où l'effet de l'auto-modulation de phase est exploité dans une fibre optique.

La remise en forme du signal dans le régénérateur de la figure 1.6 repose sur le filtrage de son spectre élargi par auto-modulation de phase SPM (pour Self-Phase Modulation) dans une fibre non-linéaire (NL) grâce à un filtre décalé d'une quantité  $\Delta\omega_{shift}$  par rapport à la fréquence centrale  $\omega_0$ .

- La première démonstration de ce type de régénérateurs a été proposée en 1998 par P. V. Mamyshev lorsqu'il a utilisé une fibre DSF de 8 km de longueur pour la régénération d'un signal à  $10 \text{ Gb.s}^{-1}$  [8].

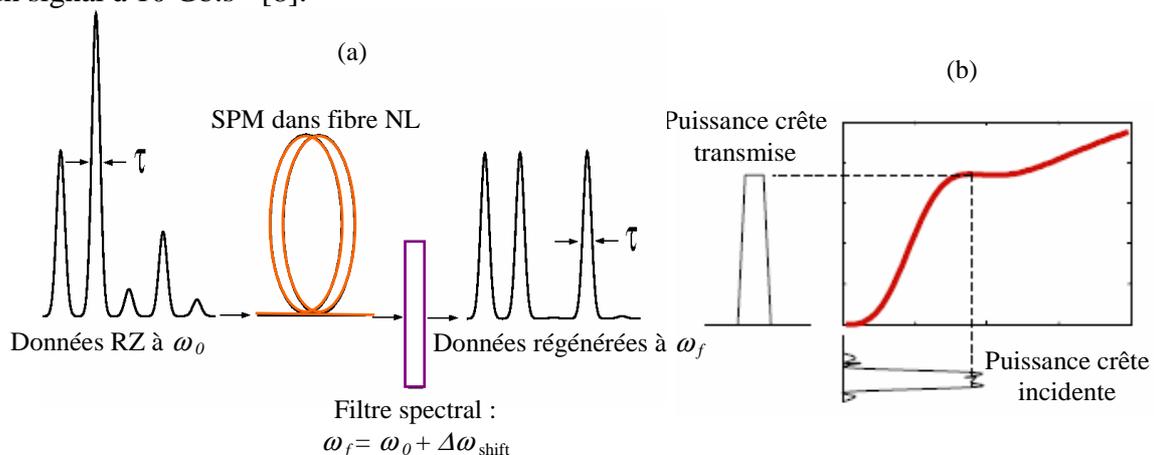


Figure 1. 6 - (a) Schéma de principe d'un régénérateur tout-optique fondé sur la SPM (Mamyshev), (b) Fonction de transfert non-linéaire du régénérateur

Le régénérateur Mamyshev agit comme un discriminateur de puissance. En effet, les impulsions ayant une faible puissance à son entrée seront rejetées par le filtre décalé. Cependant à partir d'un certain seuil de puissance, les impulsions seront élargies spectralement et peuvent donc être transmises en sortie. Ce dispositif est donc à fonction de transfert non-linéaire (figure 1.6 (b)).

Dans le but d'améliorer les performances du régénérateur Mamyshev, l'idée est de renforcer l'efficacité de l'interaction non-linéaire dans la fibre optique ou dans un guide d'onde. Ceci facilitera l'intégration de cette fonction de régénération et aussi permettra la diminution des puissances optiques nécessaires à son fonctionnement.

Augmenter l'efficacité de l'interaction non-linéaire est possible via la diminution de l'aire effective du guide et ou la sélection d'un matériau fortement non-linéaire pour la structure guidante.

Une activité de recherches intense a porté donc conjointement sur l'investigation de nouvelles classes de matériaux hautement non-linéaires et aussi sur le développement technologique de nouvelles géométries de fibres afin de réduire l'aire effective du mode guidé.

Plusieurs classes de matériaux présentent des non-linéarités optiques d'ordre 3 très élevées telles que les matériaux organiques de type polymères conjugués (par exemple  $n_2$  d'un monocristal PolyDiAcétylène =  $10^5 \times n_2$  silice [9]) et quelques verres spéciaux tels que les verres de chalcogénure [10] (par exemple  $n_2$  d'un verre de chalcogénure =  $10^2$  à  $10^3 \times n_2$  de la silice).

Dans le tableau 1.2, j'ai regroupé des valeurs d'indice non-linéaire  $n_2$  données dans la littérature de quelques matériaux. L'indice de la silice est pris ici comme référence.

Matériau	$n_2 \times 10^{-16}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	Réf.
Fibre standard en $\text{SiO}_2$	2,6	1550	[11]
GaAs en massif	-330	1064	[12]
Guide en verre $\text{As}_2\text{S}_3$	292	1550	[13]
Films en Poly(3-OctylThiophene) RIRg	1 470	1540	[14]
Films en Poly(3-HexylThiophene) RRg	2 930	1550	[15]
Films en PMMA fonctionnalisé avec du DR1	-3 600	1320	[16]
Poly(DiAcétylène) en massif	9 000	1500	[17]
Films en dérivé du Poly(Thiophene)	10 000	1500	[18]
Films en Polyuréthane contenant fullerènes $\text{C}_{60}$	20 000	1550	[19]
Films en Poly( <i>p</i> -PhénylèneVinylène)	20 000	1500	[20]

Tableau 1. 2 - Indice non-linéaire de quelques matériaux organiques et minéraux étudiés pour des applications de traitement du signal

A partir du tableau 1.2, nous pouvons remarquer que :

- La fibre silice standard qui constitue un quasi parfait milieu de propagation étant donné les très faibles pertes qu'elle présente, possède un indice non-linéaire  $n_2$  très faible. Il est donc nécessaire de disposer de plusieurs km en longueur de fibre pour réaliser une interaction non-linéaire efficace.
- Quelques verres spéciaux tels que les verres de chalcogénure présentent des non-linéarités intéressantes comparés à la silice.
- La non-linéarité de films de quelques matériaux organiques est supérieure à  $10^4$  fois à celle de la fibre silice. Ce sont les matériaux organiques qui sont donc les plus performants du point de vue des valeurs de l'indice non-linéaire  $n_2$ .

Je présente ici deux exemples de régénérateurs à base de fibres optiques hautement non-linéaires.

- En 2005, l'utilisation d'une fibre en verre de chalcogénure de type  $As_2Se_3$  ( $L = 2,8m$ ) a permis l'obtention d'une fonction de transfert non-linéaire du régénérateur Mamyshev pour une puissance crête inférieure à 10 W (5,8 ps) [21]. Les caractéristiques de la fibre non-linéaire utilisée sont données dans le tableau (1.3).

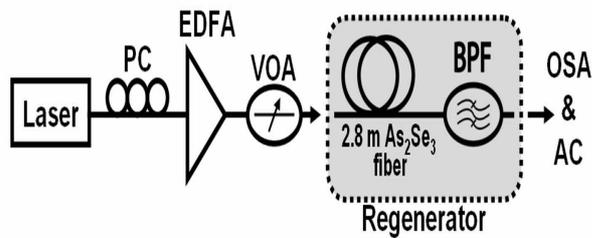


Figure 1. 7 - Schéma du montage expérimental d'un régénérateur optique à base de fibre en verre de chalcogénure, d'après [21]

Paramètre	Valeur
Longueur	2,8 m
Aire effective	$37 \mu m^2$
Pertes	$1 \text{ dB.m}^{-1}$
$n_2$	$0,9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$
$\gamma$	$1000 \text{ W}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$
Dispersion	$- 504 \text{ ps.nm}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$

Tableau 1. 3 - Caractéristiques de la fibre utilisée

- Plus récemment, Chris Ito et John C. Cartledge ont présenté un régénérateur complet 3R insensible à la polarisation [22]. Le régénérateur est constitué d'un premier étage pour la resynchronisation suivi d'un second étage pour la remise en forme du signal via une auto-modulation de phase dans une fibre hautement non-linéaire (HNL). Le signal à l'entrée du régénérateur 3R a une puissance moyenne de 3,3 dBm (47 ps). Sur la figure 1.8, est illustré le schéma du dispositif étudié pour la régénération 3R.

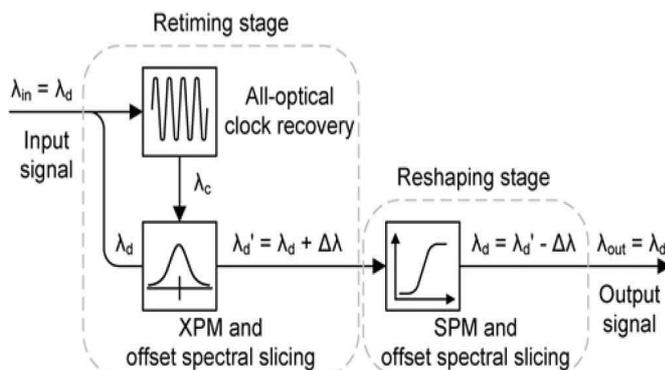


Figure 1. 8 - Schéma du montage expérimental d'un régénérateur optique 3R à base de fibre HNL, d'après [22]

Paramètre	Valeur
Longueur	3 km
Pertes	$0,77 \text{ dB.km}^{-1}$
$\gamma$	$10,5 \text{ W}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$
Dispersion	$- 8,3 \text{ ps.nm}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$

Tableau 1. 4 - Caractéristiques de la fibre HNL utilisée

### 1.2.2.2 Démultiplexage temporel

Les techniques de multiplexage utilisées dans les réseaux de télécommunication permettent d'accéder à des débits très élevés en données de transmission (jusqu'à  $160 \text{ Gb.s}^{-1}$ ). Cependant, au niveau du détecteur, un démultiplexage temporel est nécessaire afin d'extraire des trains d'impulsions à un débit plus faible compatible avec les composants de photo-détection. Les performances d'un démultiplexeur reposent généralement sur l'interaction dans un milieu non-linéaire de la pompe et du signal.

- En 2007, un démultiplexeur  $160 \text{ Gb.s}^{-1}$  à  $10 \text{ Gb.s}^{-1}$  a été démontré par M. D. Pelusi *et al.* où l'effet de mélange à quatre ondes a été exploité dans un guide en verre de chalcogénure  $\text{As}_2\text{S}_3$  sur une longueur de 5 cm seulement [12]. La puissance crête totale (signal + pompe) mise en jeu est de 250 mW.

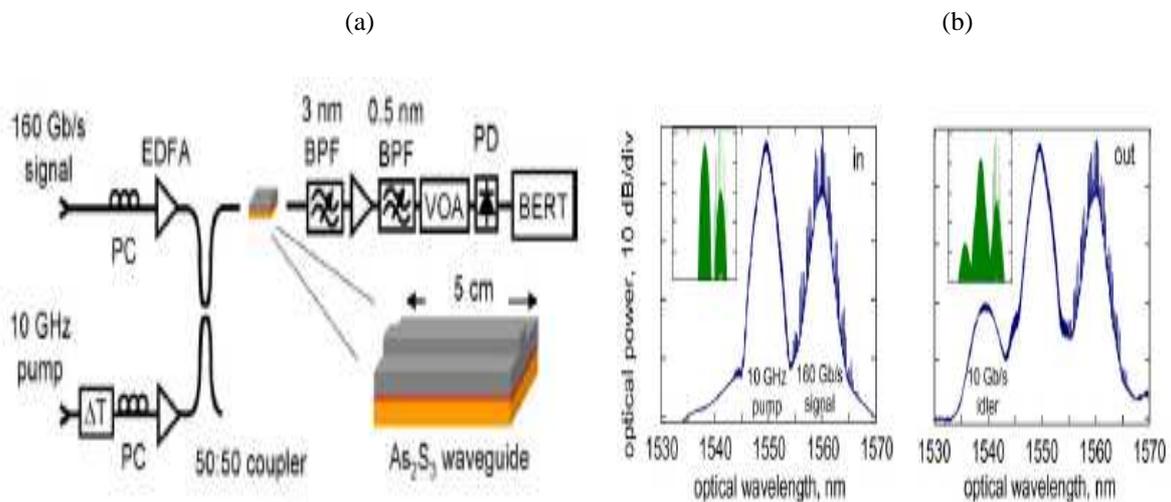


Figure 1. 9 - (a) Schéma d'un démultiplexeur à base d'un guide en verre  $\text{As}_2\text{S}_3$  et (b) spectres du signal en entrée et en sortie du guide, d'après [12]

Paramètre	Valeur
Longueur	5 cm
Pertes	$0,25 \text{ dB.cm}^{-1}$
Pertes d'insertion	7,5 dB
$A_{eff}$	$5,7 \mu\text{m}^2$
$n_2$	$3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$
$\gamma$	$2\,080 \text{ W}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$

Tableau 1. 5- Caractéristiques du guide  $\text{As}_2\text{S}_3$  à 1550 nm

- Plus récemment, en 2009, C. Koos *et al.* ont réussi à réaliser un démultiplexeur par mélange à quatre ondes dans un guide hybride silicium-chromophore hautement non-linéaire [23]. Ils ont démontré le démultiplexage d'un train d'impulsions de  $170,8 \text{ Gb.s}^{-1}$  à  $42,7 \text{ Gb.s}^{-1}$ . Le paramètre de non-linéarité de ce composant hybride est la conséquence d'un indice non-linéaire  $n_2$  élevé du matériau organique associé à une aire effective très faible du mode. Une très grande non-linéarité  $\gamma$  jusqu'à  $104\,000 \text{ W}^{-1}.\text{km}^{-1}$  (cf. tableau 1.6) a été mesurée dans ce guide par la technique du mélange à quatre ondes. Sur les figures 1.10 et 1.11 sont illustrés respectivement les schémas de montage expérimental du démultiplexeur et de coupe transverse du guide hybride organique - Si utilisé.

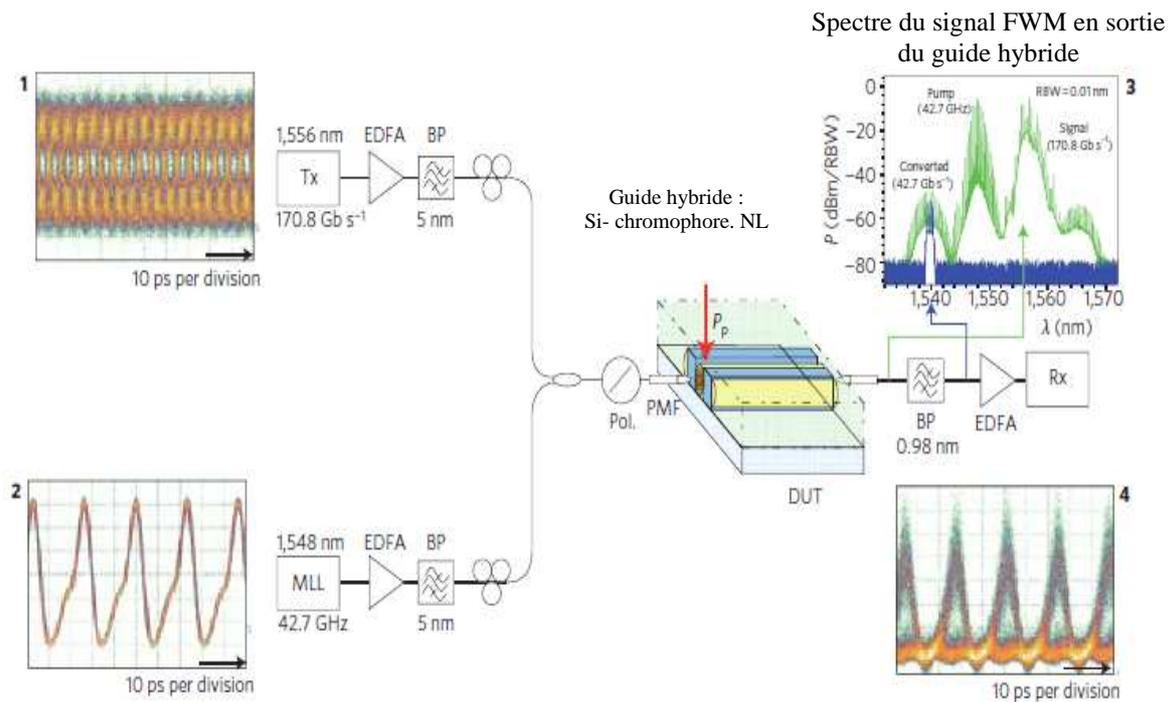
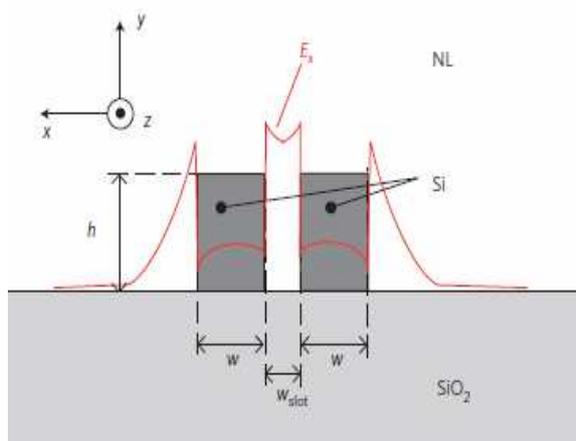


Figure 1. 10 - Schéma du montage expérimental du démultiplexeur à base d'un guide hybride chromophore NL-Si, d'après [23]



$$h = 220 \text{ nm}, w = 212 \text{ nm}, w_{slot} = 205 \text{ nm}$$

Figure 1.11 - Coupe transverse du guide hybride organique-silicium

Paramètre	Valeur
Longueur	4 mm
Pertes de propagation	$1,6 \text{ dB. mm}^{-1}$
$A_{eff}^*$	$0,1 \mu\text{m}^2$
$\gamma$	$83\,000 \text{ à } 104\,000 \text{ W}^{-1}.\text{km}^{-1}$

Tableau 1. 6 - Caractéristiques géométriques du guide hybride organique-Si, (\* Résultat de simulation)

- Le démultiplexeur étudié par C. Koos *et al.* présente un paramètre de non-linéarité  $\gamma$  (jusqu'à  $104\,000\text{ W}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$ ) jamais obtenu à notre connaissance. Le guide hybride organique-Si qui constitue l'élément central de ce dispositif bénéficie à la fois de la forte non-linéarité du matériau organique et de la très faible aire effective du mode. Ceci a augmenté l'efficacité de l'interaction non-linéaire sur une longueur de 4 mm seulement.

- Au travers de ces différents exemples, nous remarquons que l'exploitation de matériaux fortement non-linéaires ne cesse de surprendre quant à l'obtention de dispositifs de traitement du signal à très haut débit ayant des faibles dimensions et qui fonctionnent à des niveaux pratiques de puissances.

Dans ce contexte, nous voulons étudier l'exploitation de matériaux organiques aux fortes non-linéarités optiques d'ordre 3 dans l'élaboration d'un dispositif tout-polymère pour le traitement du signal. La troisième partie de ce chapitre est consacrée donc à la présentation de polymères hautement non-linéaires. Nous présenterons d'abord l'origine de la non-linéarité dans les matériaux organiques ensuite une analyse de la relation entre la structure électronique de ces matériaux et les susceptibilités électriques d'ordre 3 et finirons par présenter un état de l'art comparé des performances en optique non-linéaire d'ordre 3 de ces matériaux. L'objectif de l'analyse bibliographique ici est la sélection d'un polymère pour lequel nous voulons étudier la mise en œuvre en guide optique.

### 1.3 Polymères à fortes susceptibilités électriques d'ordre 3

Historiquement, ce sont les matériaux inorganiques qui ont été étudiés les premiers pour des applications de traitement du signal.

Grâce aux travaux d'avant-garde d'A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa (lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000), les matériaux polymères conjugués ont été annoncés comme des matériaux prometteurs pour la nouvelle génération des composants optoélectroniques et optiques. En effet, alors que les plastiques étaient toujours réputés ne pas conduire le courant, vers la fin des années 1970, des travaux pionniers sur le polyacétylène ont montré qu'avec certaines modifications (dopage) sa conductivité évolue.

Les polymères conjugués sont à l'origine d'une activité scientifique intense, aussi bien au niveau fondamental qu'au niveau des applications. Les travaux de recherches menés conjointement par les chimistes et les physiciens sont axés essentiellement autour de deux points :

- La synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques, et celles de leur mise en œuvre.
- La compréhension des mécanismes de transport électronique dans les polymères conjugués au sens large.

La structure conjuguée de cette famille de polymères leur confère des propriétés optiques non-linéaires très intéressantes telles que des susceptibilités électriques d'ordre 3,  $\chi^{(3)}$  très élevées.

L'un des papiers pionniers qui a mis en avant les propriétés optiques non-linéaires des polymères conjugués en général est celui de Sauteret *et al.* [24]. Dans cette étude, nous trouvons une estimation de l'indice non-linéaire non-résonnant  $n_2$  d'un monocristal PolyDiAcétylène PTS<sup>1</sup> à  $2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  par la technique de génération de troisième harmonique

Dans le paragraphe 1.3.2.3 sera présentée une analyse sur la relation structure électronique-susceptibilité électrique d'ordre 3 des polymères conjugués mais avant cela nous allons donner quelques exemples de polymères conjugués.

---

<sup>1</sup> (polymerpoly(bis para-toluene sulfonate) of 2,4-hexadiyne- 1,6 diol

Les polymères conjugués sont répertoriés par familles de structures chimiques. Dans le tableau 1.7, nous trouvons quelques exemples de familles de polymères conjugués et de leurs structures chimiques.

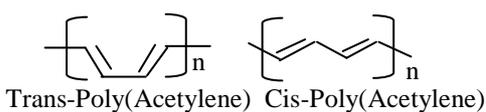
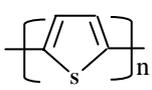
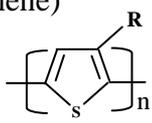
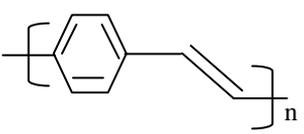
<i>Structure chimique</i>	<i>Exemple</i>
Polyénique	Poly(Acétylène)  Trans-Poly(Acetylene) Cis-Poly(Acetylene)
Aromatique	Poly(Para-Phénylène) 
Aromatique hétérocyclique	Poly(Thiophène)  Poly(3-AlkylThiophène)  $R = C_nH_{2n+1}$ : Groupement Alkyle
Mixte	Poly(ParaPhénylèneVinylène) 

Tableau 1. 7 - Exemples de familles des polymères conjugués

### 1.3.1 Origine de la non-linéarité dans les matériaux organiques

Les matériaux organiques qui présentent des non-linéarités d'ordre 3 intéressantes sont les polymères à structures conjuguées (alternance de liaisons simple de type  $\sigma$  et double de type  $\pi$ ). Dans ce qui suit, seront données d'abord les structures chimique et électronique de ces polymères ensuite sera discutée une analyse de la relation structure électronique-non-linéarité optique d'ordre 3. En fin de ce chapitre, nous présenterons un état de l'art en termes de performances optiques non-linéaires des polymères conjugués, à l'issue de celui-ci, nous choisirons un polymère d'étude destiné à la mise en œuvre technologique en guide pour l'optique intégrée.

#### 1.3.1.1 Systèmes $\pi$ -conjugués

Les polymères conjugués ont une structure chimique particulière. Ils possèdent tous un système d'électrons  $\pi$ -conjugué, dans lequel la chaîne principale comporte alternativement des liaisons covalentes simples de type  $\sigma$  et des liaisons doubles de type  $\pi$  (figure 1.12).

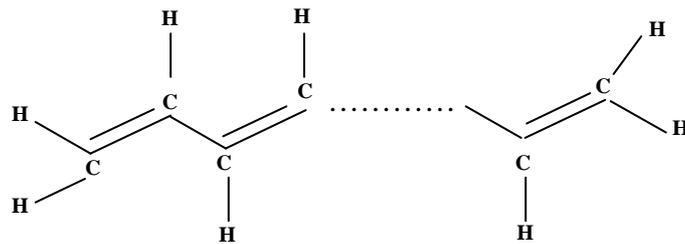


Figure 1. 12 - Exemple d'un système  $\pi$ -conjugué

- Les électrons impliqués dans la formation des liaisons chimiques de type  $\sigma$  entre les atomes de carbones d'une part et atomes de carbones et atomes d'hydrogène d'autre part ont pour rôle essentiel d'assurer la stabilité du squelette de la chaîne du polymère.
- Ce sont les électrons de type  $\pi$  des liaisons chimiques entre atomes de carbone de la chaîne principale qui distinguent les polymères conjugués des autres polymères classiques. En effet, la présence des électrons  $\pi$  dans les systèmes conjugués va engendrer la création de nuages électroniques autour de la macromolécule où ces électrons vont se déplacer librement. Cette délocalisation d'électrons  $\pi$  autour de la macromolécule est à l'origine du transport électronique mais aussi des propriétés optiques non-linéaires dans les matériaux organiques.

### 1.3.1.2 Structure électronique des polymères conjugués

Pour appréhender la structure électronique autour de la macromolécule dans un système conjugué, nous allons d'abord considérer le modèle simple de la molécule d'éthylène  $C_2H_4$  (figure 1.13).

Chaque atome de carbone possède 4 électrons de valence. Trois électrons parmi eux vont former des liaisons type  $\sigma$  avec l'atome de carbone et les deux atomes d'hydrogène. Le quatrième électron contribue lui à la formation de la liaison  $\pi$ .

Les formes des orbitales atomiques de type  $\pi$  et de type  $\sigma$  sont illustrées sur la figure 1.13. Le recouvrement des deux orbitales atomiques de type  $2p$  permet la création de deux orbitales moléculaires  $\pi$  (zones d'espace centrées autour des deux atomes de carbone où les électrons  $\pi$  peuvent passer librement d'un atome de carbone à un autre).

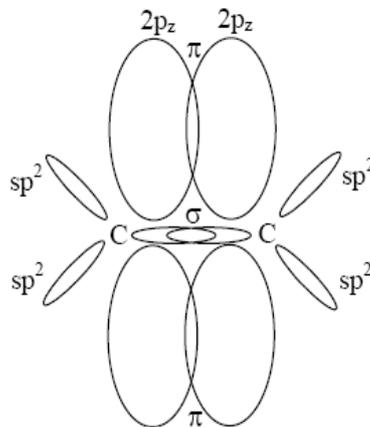


Figure 1. 13 - Forme des orbitales moléculaires atomiques  $\sigma$  et  $\pi$  dans la molécule de l'éthylène

Les deux électrons  $\pi$  des atomes de carbone vont peupler l'orbitale moléculaire de plus basse énergie. Dans une chaîne de N atomes de carbone, il y aura recouvrement entre les N orbitales atomiques. Ceci favorise la création d'un grand nombre d'orbitales moléculaires. Toutes les orbitales moléculaires de faible énergie seront peuplées par les électrons  $\pi$ , on parle à ce niveau de bande de valence.

Les orbitales moléculaires inoccupées forment la bande de conduction. La zone qui sépare ces deux bandes est appelée bande interdite et est caractérisée par la valeur  $E_g$ . Le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction est gouverné par la largeur de la bande interdite.

La majorité des matériaux polymères conjugués sont considérés comme semi-conducteurs mais leur conductivité peut être nettement augmentée par un processus chimique qu'on appelle dopage par analogie au dopage des semi-conducteurs inorganiques.

Pour les polymères conjugués, le dopage consiste en une réaction chimique d'oxydation (extraction des électrons) ou de réduction (rajout d'électrons) afin de créer des défauts électroniques. Ceci va favoriser le transport électronique, ce dernier étant fortement du type de dopant et du taux de dopage.

A titre de comparaison, nous donnons sur la figure 1.14 la conductivité  $\sigma$  ( $S.cm^{-1}$ ) de différents matériaux pour situer la famille des polymères conjugués.

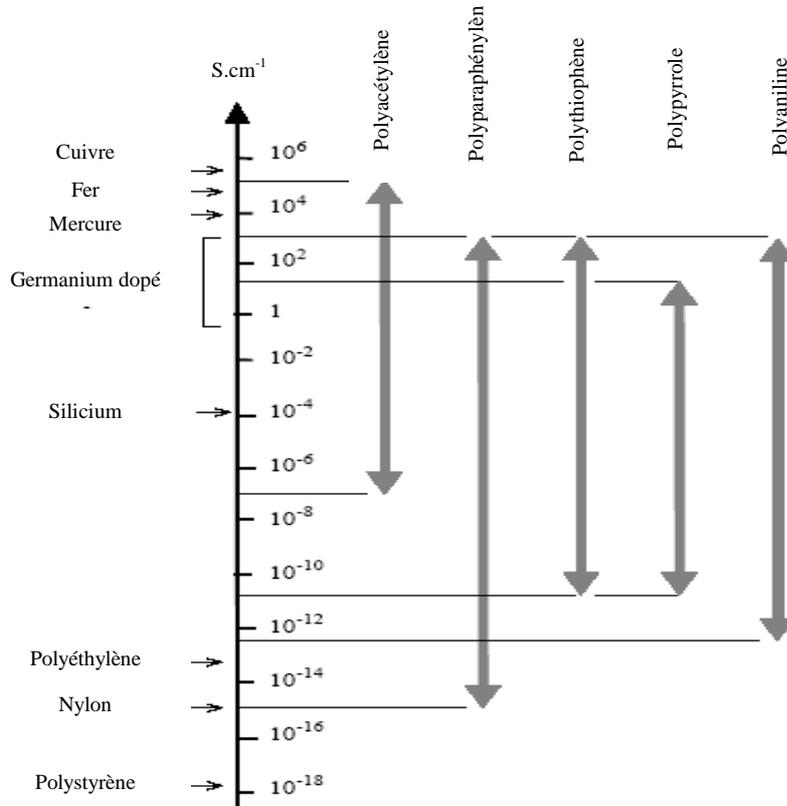


Figure 1. 14 - Conductivité de quelques matériaux organiques et inorganiques

Du point de vue applications, des dispositifs pratiques à base de polymères conjugués ont vu le jour, tels que les OLEDs (Organic Light Emitting Diode) [25] ou les transistors organiques [26].

### 1.3.2 Analyse de la relation entre la structure électronique du polymère conjugué et les propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3

Les propriétés électriques et optiques des polymères conjugués sont gouvernées par la longueur de conjugaison effective. Pour la famille des polymères conjugués, la longueur de conjugaison effective est définie par le nombre de motifs monomères de la chaîne où la délocalisation des électrons  $\pi$  est ininterrompue.

Pour savoir comment optimiser les effets non-linéaires et orienter de ce fait le choix des matériaux, il est important d'appréhender les paramètres moléculaires agissant

sur la propriété  $\chi^{(3)}$ . Une caractéristique majeure dans ce domaine semble être la longueur de conjugaison électronique. La question est comment quantifier cette longueur de conjugaison et quel est son rôle dans les non-linéarités optiques ? Concernant les polymères conjugués les plus courants comme les Poly(DiAcétylène)s, les Poly(Thiophène)s plusieurs auteurs ont tenté d'apporter des réponses, sans que l'on puisse cependant en tirer des conclusions définitives.

Parmi les travaux les plus importants, ceux des physiciens ayant modélisé les propriétés de transport électronique donnent un certain éclairage. Ainsi J.L. Brédas *et al.* (1994) soulignent l'importance de connaître l'influence de la longueur de conjugaison électronique sur les susceptibilités non-linéaires [27]. Cependant la difficulté ici réside dans l'impossibilité de prédire l'hyper-polarisabilité de telles molécules étant donné leur taille [28]. Cela contraint à l'expérimentation pour la détermination des  $\chi^{(3)}$  dans des conditions proches de l'utilisation ultérieure que l'on voudra faire de ces matériaux.

La longueur de conjugaison électronique est gouvernée par le recouvrement des orbitales  $\pi$  des chaînes et donc par la planéité de la macromolécule. Ceci peut être nettement observé si l'on compare des polymères à motifs asymétriques composés d'un enchaînement régulier ou irrégulier. La question qui peut être posée ensuite concerne la longueur de conjugaison nécessaire pour obtenir de fortes non-linéarités et comment celles-ci évoluent elles avec la taille de cette grandeur caractéristique.

Très tôt, l'hyper-polarisabilité moléculaire du troisième ordre,  $\gamma_m$ , a été exprimée à partir d'un modèle simple par C. Flytzanis [29] selon une loi en puissance :

$$\gamma_m \sim N^{\alpha(N)} \quad (1. 19)$$

Où N est le nombre d'unités monomères dans la chaîne ou bien selon les cas le nombre d'électrons  $\pi$ . Dans les cas des Polyènes plusieurs études concluent qu'il serait autour de 50 à 60 carbones. Pour les OligoThiophènes,  $\gamma_m$  ne serait pas linéaire avec N et saturerait au delà de 8 motifs monomères (Thiophènes) ce qui serait en accord avec des résultats expérimentaux de plusieurs auteurs. Le  $\gamma_m$  serait supérieur dans les unidimensionnels, ce qui serait le cas par exemple dans les polymères conjugués par rapport aux fullerènes. Plus précisément sur des dérivés du PolyThiophène, il est difficile de savoir au vu des travaux publiés comment évolue l'hyperpolarisabilité et le nombre de motifs conjugués de la chaîne macromoléculaire. Le plus souvent les auteurs essayent de comparer des résultats de mesures directes de  $\chi^{(3)}$  en fonction des paramètres moléculaires contrôlés de polymères ou d'oligomères, autant que cela puisse se faire.

Ainsi plus récemment, T. Bjornholm *et al.* [30] ont travaillé sur du Poly(3-DodécylThiophène) en jouant sur les paramètres de la synthèse pour faire varier les longueurs effectives de conjugaison. Les auteurs ont tenté à partir des spectres d'absorption électronique, de résultats de mesures par chromatographie des longueurs de chaîne et de mesures de génération de troisième harmonique à partir d'une source  $\lambda_{fond} = 1907$  nm, de relier le  $\chi^{(3)}$  et les nombres d'électron  $\pi$ . Les auteurs ont montré que l'extrapolation de  $\chi^{(3)}$  de PolyThiophènes à enchaînement Régio-Irrégulier à ceux des polymères à enchaînement Régio-Réguliers ayant des nombres d'électrons  $\pi$  plus élevés (avec 4 électrons  $\pi$  par motif) ne s'applique pas. Cependant les données sont trop succinctes pour conclure que le polymère Régio-Régulier aurait des défauts ou présenterait une saturation de l'effet, limitant de fait

la longueur effective moyenne de conjugaison (aux alentours de 20 motifs, au lieu de plus de 300 motifs théoriquement).

Les mêmes auteurs [31] à partir d'oligomères et selon la même méthode expérimentale montrent un effet de saturation au delà de 100 électrons  $\pi$  sur ces mêmes Poly(3-AlkylThiophène)s. Ils signalent une décroissance de trois ordres de grandeur entre l'optimum de  $\chi^{(3)}$  et des chaînes peu conjuguées (environ 5 motifs). Ceci suscite l'idée que des écarts considérables peuvent exister pour un même polymère conjugué et donc conforte aussi l'importance de la synthèse chimique.

Y. Verbandt *et al.* [32] ont étudié l'origine de la saturation de  $\chi^{(3)}$  des systèmes conjugués unidimensionnels et l'application du modèle de l'oscillateur quantique couplé à partir de mesures de thermochromisme sur des oligomères de DibutylheptaThiophène. Ceci leur a permis de proposer une évolution de  $\gamma_m / \alpha$  qui serait approximativement fonction de  $Eg^{-6}$  ( $Eg$  est l'énergie de la bande de transition électronique), et, de montrer que  $\gamma_m$  serait asymptotique avec la longueur de conjugaison jusqu'à une longueur moyenne d'environ 20 motifs de Polyène en général. Cette saturation pourrait être interprétée par une évolution de la torsion de la molécule avec la longueur de chaîne ce qui diminuerait la dépendance de l'effet non-linéaire quand la longueur de chaîne augmente.

Dans le même ordre d'idées, S. Kishino *et al.* [33] ont tenté d'estimer la longueur de conjugaison du PolyThiophène (plus précisément le Poly(3-[2-((S))-2-méthoxybutoxy]éthyl]Thiophène) à partir de la valeur de son  $\chi^{(3)}$ , proche de la résonance excitonique, sur des films de Langmuir Blodgett (LB) et des films déposés à la tournette. La méthode de mesure est le mélange à quatre ondes dégénéré. Ils montrent que le  $\chi^{(3)}$  serait de  $10^{-7}$  esu à la résonance excitonique, valeur la plus forte jamais obtenue avec les polymères conjugués. Ils en déduisent aussi une longueur approximative de conjugaison effective de 20 et 36 cycles de Thiophènes respectivement pour les films à la tournette et ceux de LB.

Il est intéressant aussi de noter que des travaux plus récents [34] concernent cette fois différents oligomères de iso-PolyDiAcétylène où l'effet Kerr est mesuré à partir d'une source pulsée de 100 fs à 800 nm. Les auteurs ont pu mesurer ainsi des solutions dans le THF de, monomères, dimères, trimères, pentamères et heptamères. Ils ont observé une augmentation quasi-linéaire de  $\gamma_m$  en fonction du nombre de motifs monomères. L'évolution de la valeur de  $\gamma_m$  est de 3 entre le dimère et l'heptamère. Pour le  $\chi^{(3)}$  on peut penser que cette augmentation est beaucoup plus modérée car la densité moléculaire diminue quand le nombre de motifs augmente.

En conclusion, même si ces travaux soulignent l'étroite relation entre la conjugaison électronique et les susceptibilités non-linéaires, ils ne nous permettent pas d'avoir une idée précise sur la longueur de conjugaison optimale. La difficulté de construire un modèle tenant compte de toutes les conformations de chaînes suivant aussi les substituants, les accidents d'enchaînements macromoléculaires, ne facilitent pas la tâche. Cependant, au vu de certaines expérimentations il semblerait que la longueur de conjugaison effective est relativement basse pour les Poly(AlkylThiophène)s (peut être entre 5 et 20 cycles Thiophènes). Elle ne serait pas malgré tout atteinte pour les polymères Régio-Irréguliers puisque ceux-ci sont un peu moins non-linéaires que leurs homologues Régio-Réguliers. Ceci serait aussi conforté par des résultats de mesures sur des chromophores (de longueur assez limitée de 3 à 4 motifs conjugués) montrant des valeurs de  $\chi^{(3)}$  qui sont toutes assez proches en ordre de grandeur de ceux des polymères conjugués.

### 1.3.3 État de l'art comparé des performances en optique non-linéaire d'ordre 3 de matériaux et de guides organiques

L'objectif de cette étude est l'élaboration d'un guide optique à base de polymères conjugués destinés au développement d'un régénérateur ou d'un démultiplexeur de signal optique pour les très hauts débits. Les performances du guide optique à réaliser à base de matériaux organiques vont dépendre de plusieurs facteurs :

D'abord, d'un point de vue des propriétés optiques le polymère conjugué doit :

- Avoir une transparence optique suffisante dans le domaine spectral d'application (faibles pertes).
- Avoir un indice non-linéaire  $n_2$  élevé à la longueur d'onde d'application.
- Avoir un temps de réponse de l'ordre de la picoseconde pour traiter des débits très élevés (voire  $> 160 \text{ Gb.s}^{-1}$ ).

Et d'un point de vue des caractéristiques de mises en œuvre, le polymère doit :

- Avoir une méthode de synthèse (préparation du matériau) simple.
- Être suffisamment soluble dans les solvants organiques.
- Être filmable à des épaisseurs adaptées (quelques micromètres pour l'optique intégrée)
- Avoir une bonne aptitude à la mise en œuvre en structure 2D avec les méthodes d'élaboration technologique.
- Avoir une bonne stabilité environnementale dans le temps.

A ce stade, une étude bibliographique nous sera d'une grande utilité pour le choix du polymère d'étude. J'ai choisi ici de dresser un tableau qui résume les critères importants qui vont nous aider à sélectionner le polymère d'étude du point de vue des propriétés optiques non-linéaires à savoir ; la magnitude de  $n_2$ ,  $\chi^{(3)}$  ou  $\gamma_m$  l'hyperpolarisabilité d'ordre 3. Seront présentées dans le tableau : la longueur d'onde, les conditions de mesure du paramètre non-linéaire et la référence bibliographique. Je donnerai aussi quelques propriétés intéressantes de matériaux inorganiques.

<b>Matériaux organiques</b>							
<b>Matériau</b>	<b>Forme de l'échantillon</b>				<b>Paramètre mesuré – Longueur d'onde de mesure</b>	<b>Technique et conditions de mesure</b>	<b>Réf. bibliographique</b>
	<b>Massif</b>	<b>Solution</b>	<b>Film</b>	<b>Guide</b>			
Monocristal PDA-PTS  [Polymer poly(bis-para-toluene sulfonate) of 2,4-hexadiyne - 1,6diol]	X				$n_2 = 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  $\lambda = 1500 \text{ nm}$	Z-scan : $\lambda = 1200 \text{ à } 2200 \text{ m}$  100 fs (1 kHz)  50 GW.cm <sup>-2</sup> (à la focale)	S.Polyakov <i>et al.</i> (2004) [17]
Monocristal PDA-PTS	X				$n_2 = 2,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ $\lambda = 1600 \text{ nm}$	Z-scan : $\lambda = 1600 \text{ nm}$  65 ps à 1600 nm (10 Hz)  D = 50 $\mu\text{m}$ focalisé à 17 $\mu\text{m}$ (OM : foc = 10 cm)  (ép. PTS massif = 210 $\mu\text{m}$ ) Proche de l'absorption des liaisons CH Ceci réduit le seuil de dommage (3 GW.cm <sup>-2</sup> ) $n_2$ varie linéairement avec $I$ suite à l'absorption à 3 photons $\Delta n = n_2 I + n_3 I^2$	B. L. Lawrence <i>et al.</i> (1994) [35]
Monocristal PDA-PTS  Poly(bis(p-toluene sulfonate) de 2,4-hexadiyn-1,6-diol)				X	$n_2 = 3-9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  $\lambda = 1060 \text{ nm}$	Mesure de la biréfringence induite par l'intensité avec compensateur Babinet Soleil :  (guide : 4 x 6 $\mu\text{m}^2$ L = 2 mm)	D.M. Krol and M. Thakur (1990) [9]

<p>Monocristal PDA-PTS</p> <p><i>Poly(bis(p-toluene sulfonate) de 2,4-hexadiyn-1,6-diol)</i></p>				<p>X</p>	<p><math>n_2 = 2.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}</math></p> <p><math>\lambda = 1060 \text{ nm}</math></p>	<p>Mesure du déphasage non-linéaire dans le guide par interférométrie (Mach Zehnder) : à 1060 nm</p> <p>100 ps (76 MHz)</p> <p><math>P_{\text{moy}} = 6,7\text{-}23,7 \text{ mW}</math> correspond à <math>P_{\text{crête}} = 1,8 \text{ à } 23,7 \text{ W}</math></p> <p>(guide : <math>4 \times 6 \mu\text{m}^2</math> <math>L = 2 \text{ mm}</math>)</p> <p><i>Absorption linéaire :</i> <math>\alpha = 0,7 \text{ cm}^{-1}</math></p> <p><i>Absorption non-linéaire :</i> <math>\beta = 6 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{MW}^{-1}</math></p> <p>Seuil de dommage = <math>100 \text{ MW} \cdot \text{cm}^2</math></p>	<p>D.M. Krol and M. Thakur (1990) [9]</p>
--	--	--	--	----------	--	---	---

PolyDCHD-HS  <i>Polymerpoly (bis para-toluene sulfonate) de 2,4-hexadiyne-1,6 diol</i>			X	Partie réelle de $n_2 = -6,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  $\lambda = 1064 \text{ nm}$	Résonance plasmon de surface (SPR) :  Pulse 20 ps (10 Hz)  $\alpha_2 = 500 \text{ cm} \cdot \text{GW}^{-1}$  Couplage par prisme à $\lambda = 1064 \text{ nm}$ dans film ép. 10 à 50 nm déposé sur substrat de verre (couche d'Ag : 62 nm)  Pertes linéiques : Mesurées par la technique de l'imagerie avec cam IR de la diffusion en surface $a = 8,5 \text{ dB} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $\lambda = 849 \text{ nm}$  $a = 5 \text{ dB} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $\lambda = 1321 \text{ nm}$	E. Giorgetti <i>et al.</i> (2000) [36]
PPV  <i>Poly(Phenylène Vinylène)</i>			X	Module $n_2 = 2-4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  Module $\chi^{(3)} = 2,5-5 \times 10^{-10} \text{ esu}$ ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ )	DFWM : $\lambda = 800 \text{ nm}$  120 fs $\alpha = 4-4,6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda = 430-440 \text{ nm}$	M. Samoc <i>et al.</i> (2003) [20]
Films PPV  <i>Poly(Phenylène Vinylène)</i>			X	$n_2 = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  $\lambda = 1500 \text{ nm}$ (1 $\mu\text{m}$ )	THG : $\lambda_{\text{fond.}} = 1200-1800 \text{ nm}$  Pulse de puissance de l'ordre de $\mu\text{J}$ atténuée puis focalisée (taille spot 300 $\mu\text{m}$ )	M. Samoc <i>et al.</i> (2003) [20]
Polyuréthane contenant fullerènes $\text{C}_{60}$			X	$n_2 = 2,0 (\pm 0,6) \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  $\lambda = 1550 \text{ nm}$	Z-scan : $\lambda = 1150 \text{ à } 1600 \text{ nm}$  3,3 ps (1 kHz)	Q. Chen <i>et al.</i> (2003) [19]

Dérivé d'Oligo Thiophène		X		$\gamma_m' = -4,3 \times 10^{-30}$ esu $\lambda = 850$ nm (off résonance)  $\gamma_m' = -25 \times 10^{-30}$ esu $\lambda = 620$ nm  $\gamma_m'$ : <i>Partie réelle de l'hyper polarisabilité moléculaire d'ordre 3</i>	Z-scan : $\lambda = 620$ nm et $\lambda = 850$ nm  10 ps Pcrête = $7 \text{ kW.cm}^{-2}$ à la focale  (D faisceau = $30 \mu\text{m}$ à la focale)	E. van Keuren <i>et al.</i> (1999) [37]
P3DDT (70 % HT-HT)  <i>Poly(3-DoDecyl Thiophène)</i>			X	$\chi^{(3)} = 10^{-4}$ esu $\lambda = 633$ nm	Z-scan : $\lambda = 633$ nm  Laser HeNe continu : $P_{\text{moy}} = 10$ mW  (D faisceau = 1mm focalisé via OM à $8 \mu\text{m}$ ) Pcrête = $7 \text{ kW.cm}^{-2}$ à la focale (atténuée et modulée à 1 kHz via un chopper)	C. Shin <i>et al.</i> (2000) [32]
Dérivé de PolyThiophène			X	Max module $\chi^{(3)} = 3,5 \times 10^{-7}$ esu $\lambda = 20$ nm ( $T = 10^\circ\text{K}$ )  Max module $\chi^{(3)} = 10^{-8}$ esu $\lambda = 620$ nm ( $T$ ambiante)	DFWM : $\lambda = 620$ nm  200 fs  Films par la méthode de L-B	T. Kobayashi <i>et al.</i> (2000) [38]
Dérivé de PolyThiophène			X	$\chi^{(3)} = 10^{-10}$ esu $\lambda = 1550$ nm  En NIR la figure de mérite $\chi^{(3)}/\alpha = 2 \times 10^{-13}$ esu.cm	DFWM : $\lambda = 1100$ à $1600$ nm  < 200 fs Pulse energy = 60 nJ	W. Schrof <i>et al.</i> (1999) [18]
Dérivé de PolyThiophène		X		Module de $\chi^{(3)} = 10^{-7}$ esu $\lambda = 632$ nm à $8^\circ\text{K}$	DFWM : $\lambda = 632$ nm  80 fs Film : $10^{-13}$ nm	S. Kishino <i>et al.</i> (1998) [33]

P3HT RRg <i>Poly(3-Hexyl Thiophène)</i>		X		Module de $\chi^{(3)}$ = $10^{-9}$ esu ( $\lambda = 547$ nm)	DFWM : $\lambda = 547$ nm  Pulse 120 fs, (200 kHz) energy = 100 nJ $I < 5$ GW.cm <sup>-2</sup> Films maintenus à T = 8 °K	H. Kawahara <i>et al.</i> (1997) [39]
P3HT RRg (98,5 HT-HT) <i>Poly(3-Hexyl Thiophène)</i>		X		Module $\chi^{(3)}$ = $27,2 \times 10^{-12}$ esu  $\lambda = 510$ nm	THG : $\lambda_{\text{fond.}} =$ 900-1200 nm  6 ns Films de densité : 1 g.ml <sup>-1</sup> sur substrats de SiO <sub>2</sub>	H. Kishida <i>et al.</i> (2005) [15]
P3AT (Alkyl=Dodecyl, Nonyl, Octyl, Hexyl)  Films : 0,5 $\mu$ m par "spin-coating" sur silice thermique			X	$\chi^{(3)} = 10 \times 10^{-12}$ esu (P3HT) à $\lambda = 1543$ nm  $\chi^{(3)} = 35 \times 10^{-12}$ esu (P3HT) à $\lambda = 1907$ nm	THG : $\lambda_{\text{fond.}} = 1542$ nm et $\lambda_{\text{fond.}} = 1907$ nm  (Réf : $\chi^{(3)}$ quartz = $2,6 \cdot 10^{-14}$ esu à 1907 nm)	H.OKAWA <i>et al.</i> (1992) [14]
P3DDT RRg <i>Poly(3-DoDecyl Thiophène)</i>			X	$\chi^{(3)} =$ $4 \times 10^{-11}$ esu $\lambda = 1550$ nm  (P3DDT RRg)  Film : Ép = 25 nm sur substrat de silice	THG : $\lambda_{\text{fond.}} = 1100$ à $1500$ nm 1,5 ps  (Réf : BK7 ép = 2 mm, $\chi^{(3)} = 4,8 \cdot 10^{-14}$ esu sur tout le spectre de mesure)	T. Bjørnholm <i>et al.</i> (1996) [31]
PMMA fonctionnalisé DR1			X	$n_2 =$ $(-3,6 + j \cdot 0,2)$ $\times 10^{-13}$ cm <sup>2</sup> .W <sup>-1</sup> $\lambda = 1318$ nm  Film : ép = 1 $\mu$ m sur substrat de verre	Technique des M-lines NL :  $\lambda = 1064$ nm et $\lambda = 1318$ nm  Pulse 100 ps (27 GW.cm <sup>-2</sup> )	G. Vitrant <i>et al.</i> (1995) [16]

Polymère greffé chromophore		X		$\chi^{(3)} = 6 \times 10^{-12}$ esu  $\lambda = 800$ nm	3D-DFWM : $\lambda = 800$ nm  $(P = 720$ mW divisée en 3 faisceaux en espace libre focalisés via OM : $f = 250$ mm sur échantillon  45,7 fs (10 Hz)  (solution diluée DMF)	N. Li <i>et al.</i> (2006) [40]
Molécules donneur-accepteur (dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )		X		$\gamma_m = 12 \times 10^{-48}$ m <sup>5</sup> .V <sup>-2</sup> $\lambda = 1500$ nm  $\gamma_m$ : l'hyper polarisabilité d'ordre 3	DFWM : $\lambda = 1500$ nm	T. Michnobi <i>et al.</i> (2005) [41]
<b>Matériaux hybrides : inorganiques-organiques</b>						
Chromophore NL-Silicium			X	$\gamma = 104\ 000$ W <sup>-1</sup> .km <sup>-1</sup> $\lambda = 1550$ nm	DFWM : $\lambda = 1550$ nm  Pompe + signal continu	C. Koos <i>et al.</i> (2009) [23]
<b>Matériaux inorganiques</b>						
Silicium			X	$\gamma = 3$ W <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> $(\lambda = ?$ nm)	SPM :  $P_{crête} = 110$ W $2,2$ GW.cm <sup>-2</sup>  Guide Si $(A_{eff} = 5$ μm <sup>2</sup> )	O. Boyraz <i>et al.</i> (2004) [42]
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			X	$\gamma = 1972$ W <sup>-1</sup> .km <sup>-1</sup> $\lambda = 1550$ nm	DFWM : $\lambda = 1550$ nm  $P_{totale} = 250$ mW	M.D.Pelusi <i>et al.</i> (2007) [13]
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>			X	$\gamma = 68$ W <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup>  $\lambda = 1545$ nm	SPM : $\lambda = 1545$ nm  $P = 7$ W 1,48 ps (4 MHz) à 1545 nm  Fibre tapérisée : diamètre taper = 1,2 μm, $\beta_2 = 59,3$ ps <sup>2</sup> .km <sup>-1</sup>	E.C. Magi <i>et al.</i> (2007) [43]

As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>				X	$\gamma = 1 \text{ W}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ $\lambda = 1550 \text{ nm}$	SPM :  Fibre : $L = 2,8 \text{ m}$ , $A_{\text{eff}} = 37 \mu\text{m}^2$ $D = -504$ $\text{ps} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$ à $\lambda = 1550 \text{ nm}$	L. B. Fu <i>et al.</i> (2005) [21]
---------------------------------	--	--	--	---	--	--	---------------------------------------

Tableau 1. 8 - Propriétés non-linéaires d'ordre 3 de matériaux organiques, inorganiques

- Nous pouvons voir à partir des données du tableau 1.8 que les polymères conjugués présentent des susceptibilités électriques d'ordre 3 très élevées. Par exemple, le PolyDiAcétylène-PTS possède un indice non-linéaire  $n_2$  loin de la résonance de l'ordre de  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  ( $> 10^5 n_2$  silice) mesuré à 1500 nm et un temps de réponse inférieur à la picoseconde [9]. Outre ces deux propriétés qui font des polymères conjugués des candidats potentiels pour des applications de traitement de signal à très haut débit, il est à remarquer que le seuil de dommage de quelques matériaux organiques peut être supérieur à  $50 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$  comparé aux matériaux inorganiques.

- En analysant de près les données de la littérature sur les polymères conjugués aux propriétés optiques non-linéaires susceptibles de nous intéresser, je vais présenter quelques points importants qui, d'un côté mettent en avant la potentialité des matériaux organiques en général pour des applications de traitement du signal comparés aux minéraux et d'un autre côté vont nous permettre de choisir un polymère conjugué pour cette étude.

- Au travers des publications, nous trouvons que les PolyDiAcétylènes manifestent de très fortes non-linéarités d'ordre 3 associées à des temps de réponse ultra-rapides. Cependant plusieurs formes de PDAs sont insolubles ce qui rend difficile leur exploitation pour l'élaboration de composants pratiques. E. Giorgetti *et al.* ont étudié la non-linéarité à la longueur d'onde 1321 nm [36] d'une forme soluble de PolyDiAcétylène qui est le Poly(DCHD-HS)<sup>2</sup>. La partie réelle de l'indice non-linéaire  $n_2$  de films de Poly(DCHD-HS) d'épaisseurs de 1 à 3,6  $\mu\text{m}$  a été estimée à  $-6,4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  avec 30 % d'erreur de mesure (intensités mises en jeu = 0,03 à  $5 \text{ GW} \cdot \text{cm}^2$ ). Sur ces mêmes films, les pertes linéiques ont été mesurées par la technique de l'imagerie de la diffusion en surface avec une caméra sensible dans le proche infrarouge. Les valeurs mesurées du coefficient  $\alpha$  des pertes sont respectivement 8,5 et 5  $\text{dB} \cdot \text{cm}^{-1}$  à 849 et 1321 nm. Ceci fait des polymères conjugués des candidats prometteurs pour l'élaboration de composants pratiques destinés à des applications de traitement du signal.

- Un autre polymère qui présente un temps de réponse inférieur à la picoseconde (120 fs) et un indice non-linéaire comparable à celui des polyéniques est le Poly(*p*-PhénylèneVinylène). M. Samoc *et al.* ont mesuré l'indice non-linéaire sur un film de PPV (ép. = 1  $\mu\text{m}$ ) par la technique du mélange à quatre ondes dégénéré à la longueur d'onde  $\lambda = 800 \text{ nm}$  (loin de  $\lambda_{\text{résonance}} = 430$  à 440 nm). La valeur de  $n_2$  estimée est de l'ordre de  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  [20]. Ce polymère s'avère très intéressant du point de vue de la non-linéarité d'ordre 3 et aussi du

<sup>2</sup> Polycarbazolyldiacetylene substitué hexadecyl

temps de réponse ultra-rapide qu'il présente. Cependant la préparation de films en PPV requiert des techniques avancées en chimie qui sont peu communes.

- Vient ensuite la famille des PolyThiophènes en particulier, les Poly(3-AlkylThiophène)s qui eux présentent une classe de polymères conjugués très étudiés [18][32][39]. L'introduction (greffage) d'une chaîne latérale telle que l'Alkyle d'une part rend le PolyThiophène soluble et d'autre part permet de contrôler plusieurs de ses propriétés physiques et optiques.

Ainsi, les Poly(3-AlkylThiophène)s associent semble-t-il des susceptibilités électriques non-linéaires d'ordre 3 élevées et des méthodes de synthèse (préparation du matériau) et de mise en œuvre plus simples que les autres polymères conjugués. Nous pensons que c'est le polymère qui convient le mieux à notre étude. Nous décidons donc de choisir l'étude de la mise en œuvre en guide optique du Poly(3-AlkylThiophène).

Dans toute la bibliographie que nous avons analysée, nous avons remarqué que les données sur la caractérisation des propriétés optiques linéaire et non-linéaire des polymères conjugués sous forme de guides dans le domaine spectral des télécommunications sont quasi-inexistantes.

La majorité des études citées présentent la caractérisation en optique non-linéaire de matériaux organiques sous formes de solution, de films ou en massif. Une seule étude menée par D.M. Krol et M. Thakur (1990) concerne l'estimation de l'indice non-linéaire à  $\lambda = 1064$  nm (100 ps, 76 MHz) à partir de la mesure du déphasage non-linéaire induit dans un guide en monocristal PDA-PTS. Ce guide est réalisé sur un substrat de silice-silicium [9] et présente les caractéristiques géométriques suivantes : une longueur de 2 mm et des dimensions de cœur de  $4 \times 6 \mu\text{m}^2$ . Le couplage dans le guide était assuré par un objectif de microscope (x 40). Dans cette étude, l'indice non-linéaire  $n_2$  mesuré est de  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  (jusqu'à  $10^5 n_2$  de la silice). Des valeurs des coefficients d'absorption linéaire et non-linéaire du polymère citées sont respectivement  $\alpha = 0,7 \text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 3 \text{ dB} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) et  $\beta = 6 \times 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{MW}^{-1}$  à 1064 nm.

Du point de vue des données sur la réalisation pratique de guides, nous n'avons trouvé que très peu d'études sur la mise en œuvre en structure 3D de polymères conjugués. Parmi ces études nous citons celle de C. Kutsche *et al.* (1993) [44] sur la réalisation de guides en PolyThiophène. Deux configurations de guides ont été testées. Le remplissage du PolyThiophène dans des ouvertures créées dans une gaine de silice et une lithographie directe appliquée sur le Polymère. Aucune donnée sur la caractérisation du guide en termes propagation optique n'a été avancée dans cette étude.

Au vu de cette analyse bibliographique nous pensons que la famille des Poly(3-AlkylThiophène)s présenter à priori quelques critères qui nous intéressent. En effet, ces polymères possèdent un indice non-linéaire  $n_2$  de l'ordre de  $10^{12}$  à  $10^{13} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  (jusqu'à 10 000 fois supérieur au  $n_2$  de la silice à 1550 nm). Outre cette forte non-linéarité, les Poly(3-AlkylThiophène)s nécessitent des méthodes de synthèse (préparation du matériau) et de mises en œuvre beaucoup plus simples que la plupart des autres polymères conjugués. Nous voulons donc tester la mise en œuvre des Poly(3-AlkylThiophène)s en guide optique. Nous avons noté aussi les propriétés très intéressantes que peut présenter un polymère classique fonctionnalisé avec des molécules actives telles que le PMMA fonctionnalisé avec des DR1 [16]. Ce dernier peut être beaucoup plus accessible comme nous le verrons plus loin.

## 1.4 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les systèmes optiques de télécommunication et les origines de dégradation du signal transmis. Nous avons introduit ensuite la nécessité d'insérer des dispositifs qui assurent des fonctions optiques de traitement du signal.

L'optique non-linéaire en particulier l'effet Kerr optique et le mélange à quatre ondes sont très impliqués dans l'élaboration de nouveaux composants pour le traitement du signal à très haut débit. Nous nous sommes intéressés en particulier aux fonctions de régénération et de démultiplexage temporel.

Les performances de ces nouveaux composants reposent sur l'efficacité de l'interaction non-linéaire utilisée. Ainsi, nous avons vu, au travers de plusieurs exemples donnés de ces deux composants, le grand intérêt quant à l'exploitation de matériaux qui présentent de fortes non-linéarités.

Les matériaux conjugués exhibent des non-linéarités optiques très élevées comparés aux matériaux inorganiques. Nous avons vu que c'est la structure électronique particulière de ces matériaux qui est à l'origine de leurs fortes non-linéarités optiques.

Une analyse bibliographique des performances en termes de propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3, nous a permis de choisir la famille des Poly(3-AlkylThiophène)s comme polymères d'étude. Le choix est justifié de part la forte non-linéarité que ces polymères possèdent mais surtout étant donné leur méthodes de préparation (synthèse) et de mises en œuvre plus simples comparées à celles des autres familles de polymères conjugués.

Pour tester au laboratoire les propriétés optiques non-linéaires de ces polymères en guides, nous voulons mettre au point des méthodes de caractérisations appropriées. Le chapitre 2 sera consacré en premier lieu à mener une étude comparative de plusieurs techniques de mesure en optique non-linéaire. Ceci est entrepris dans le but de choisir une méthode de caractérisation simple qui nous permette de mesurer le paramètre de non-linéarité  $\gamma$  des guides en Poly(3-AlkylThiophène)s que nous voulons mettre en œuvre.



Chapitre

2

**Prospection sur les méthodes  
de caractérisations des propriétés  
optiques non-linéaires d'ordre 3  
adaptées aux guides**



## 2 Prospection sur les méthodes de caractérisation des propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3 adaptées aux guides

Dans ce chapitre nous présenterons plusieurs techniques étudiées au vu de la littérature pour la caractérisation des propriétés optiques non-linéaires des matériaux en particulier les matériaux organiques. Pour ces techniques, nous décrivons brièvement le principe théorique, les conditions expérimentales et donnons quelques résultats intéressants des propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3. L'objectif ici est de sélectionner une méthode de caractérisation qui nous permette de mesurer le coefficient non-linéaire  $\gamma$  de ces guides polymères dont l'étude de la mise en œuvre constitue l'objectif de la thèse. Pour cela, une étude comparative de ces techniques nous permettra de discuter des méthodes qui peuvent être appliquées aux guides optiques en polymères de cette étude.

Nous verrons en fin de chapitre les conditions expérimentales nécessaires à la mesure du paramètre  $\gamma$  des guides polymères non-linéaires considérés.

### 2.1 Méthodes utilisées pour la caractérisation des propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3 des matériaux

Les méthodes de caractérisation des propriétés optiques non-linéaires d'ordre trois des matériaux sont des techniques fondées sur des phénomènes comme les processus paramétriques de génération d'ondes tels que la génération de troisième harmonique (THG pour Third Harmonic Generation), le mélange à quatre ondes (FWM pour Four Wave Mixing) ou encore les processus engendrés par l'effet Kerr optique tels que les techniques de Z-scan, D-scan ou d'auto-modulation de phase (SPM pour Self-Phase Modulation).

Ces méthodes permettent de donner des informations sur les propriétés non-linéaires des matériaux telles que l'indice non-linéaire  $n_2$  et le coefficient d'absorption à deux photons  $\beta$ . Ces deux caractéristiques ont été largement étudiées dans la littérature pour les matériaux organiques sous forme massive [17], en solution [40] et aussi de film [15]. Cependant, très peu d'études concernent la mesure de l'indice non-linéaire  $n_2$  et a fortiori celle du paramètre non-linéaire  $\gamma$  d'un guide tout polymère. [9] ( $\gamma$  intègre, comme nous le verrons plus loin, l'indice non-linéaire  $n_2$  et les caractéristiques de confinement du mode dans le guide).

Notre objectif est la réalisation d'un composant de traitement tout-optique du signal à très haut débit dont l'élément actif est un guide tout-polymère. Ce chapitre est destiné à la prospection des méthodes de caractérisations des propriétés non-linéaires qui soient particulièrement applicables à des guides et en particulier à des guides polymères.

Le choix d'une méthode de caractérisation applicable à l'optique guidée nous paraît plus appréciable car, d'une part la plupart des matériaux ont déjà été testés en massif, et d'autre part, nous avons besoin de connaître la réponse non-linéaire du guide lui-même puisqu'en dernier ressort la fonction visée sera réalisée en optique intégrée.

Nous présentons ici les principales méthodes utilisées pour la caractérisation des propriétés non-linéaires d'ordre 3 des matériaux. Il s'agit des méthodes de Z-scan, de dispersive scan (D-scan), de mélange à quatre ondes dégénéré, d'auto-modulation de phase et de génération de troisième harmonique.

### 2.1.1 Technique Z-scan

En présence d'une onde optique suffisamment intense, un milieu NL se comporte comme une lentille d'auto-focalisation. La technique Z-scan repose sur ce principe de focalisation ou de défocalisation de la lumière par un milieu non-linéaire (NL) qui est une conséquence de l'effet Kerr optique (cf.1.2.1.2).

Pour un milieu à indice non-linéaire positif, le milieu jouera le rôle d'une lentille convergente (figure 2.1). En effet, quand un faisceau laser avec un profil transversal gaussien est injecté à l'entrée d'un tel milieu, il va voir un indice du milieu plus élevé au centre et de moins en moins élevé en allant vers les côtés. Ceci est dû au fait que l'intensité du faisceau est maximale au centre. Le faisceau va converger donc vers un point focal dont la position dépend à la fois de l'épaisseur du milieu NL ainsi que de l'intensité du champ électrique qui lui est associé [5].

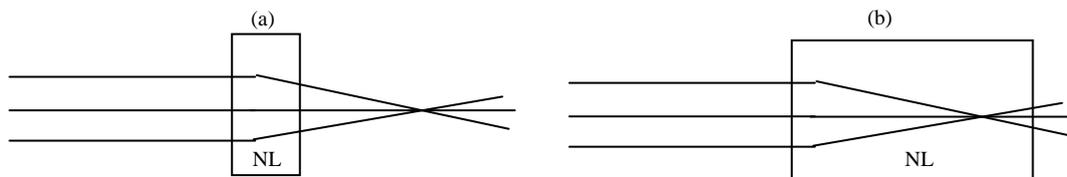


Figure 2. 1 - Auto-focalisation de la lumière par un milieu non-linéaire NL  
(a) : milieu NL de faible épaisseur et (b) : milieu NL épais

La technique de mesure par Z-scan [45] consiste à focaliser un faisceau laser via une lentille puis à déplacer le milieu non-linéaire à caractériser de part et d'autre du plan focal de la lentille en mesurant en champ lointain à chaque position  $z$ , la transmittance du milieu NL à travers un diaphragme d'ouverture finie.

Sur la figure 2.2 est illustré le principe de la technique de mesure par Z-scan.

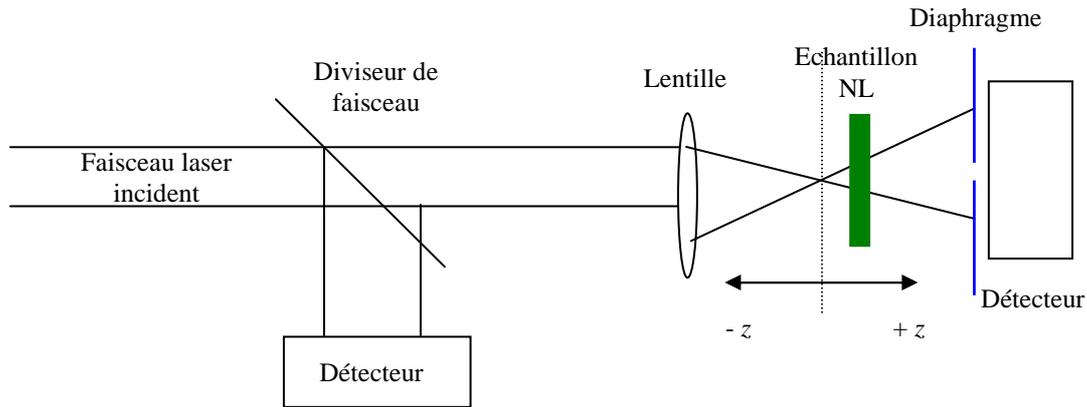


Figure 2. 2 - Schéma descriptif de la technique Z-scan

Pour expliquer plus précisément le principe de cette technique, prenons l'exemple d'un milieu NL ayant un indice  $n_2 < 0$  et qui est déplacé de part et d'autre du plan focal de la lentille en allant des  $z < 0$  vers les  $z > 0$ .

Dans un premier temps l'intensité du faisceau est faible, par conséquent la transmittance détectée du milieu NL reste inchangée (n'est pas fonction de  $z$ ). Au fur et à mesure de son déplacement vers le plan focal, le milieu NL va focaliser le faisceau dans l'ouverture du diaphragme. La transmittance détectée va augmenter jusqu'à atteindre un maximum quand  $z = 0$ .

Ensuite, l'intensité décroît et le faisceau va voir sa divergence augmenter suite à la l'effet de défocalisation induite par le milieu NL (diminution de la transmittance détectée). L'intensité du faisceau va diminuer jusqu'à ce que la transmittance redevienne de nouveau indépendante de  $z$ .

Dans ce qui suit nous présentons comment exploiter la méthode Z-scan.

Considérons un faisceau laser de profil gaussien à l'entrée d'un milieu NL dont l'expression du champ électrique complexe associé est donnée par :

$$E(z,r) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\left[-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{jk r^2}{2R(z)}\right] \exp[-j\phi_L(z)] \quad (2. 1)$$

Avec  $r(x,y)$  la distance radiale,

$w_0$ ,  $w(z)$  et  $R(z)$  respectivement les caractéristiques du faisceau gaussien en termes de col "waist", de largeur de faisceau et de rayon de courbure (Cf. Annexe A).

$k = 2\pi/\lambda$ , le module du vecteur d'onde,

$\phi_L(z)$ , la phase linéaire.

Supposons que le milieu NL est mince (de faible longueur  $L$  de telle sorte qu'il n'y ait pas d'auto-focalisation de la lumière à l'intérieur du milieu lui-même) et qu'il présente :

- Un indice non-linéaire  $n_2$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ ).
- Un coefficient d'absorption linéaire  $\alpha$  ( $\text{m}^{-1}$ ).
- Un coefficient d'absorption non-linéaire  $\beta$  ( $\text{m} \cdot \text{W}^{-1}$ ).

Avec l'approximation de l'enveloppe lentement variable, l'expression du champ électrique en sortie du milieu NL peut être donnée par :

$$E_L(z,r) = E(z,r) e^{-\alpha L/2} [1 + q(z,r)]^{\left(\frac{kn_2}{\beta} - \frac{1}{2}\right)} \quad (2.2)$$

Où  $q(z,r)$  est donné par :

$$q(z,r) = \beta L_{\text{eff}} I(z,r) \quad (2.3)$$

Où  $I(z,r)$  est l'intensité en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$  de l'onde dans le milieu NL à la position  $z$

$L_{\text{eff}}$  : la longueur effective en prenant en considération l'absorption du milieu donnée par :

$$L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha \quad (2.4)$$

En notant  $I(z,r)$  et  $I_L(z,r)$  les intensités respectivement dans le milieu NL et à sa sortie, l'expression de sa transmittance complexe  $\underline{T}(z,r)$  peut être donnée par :

$$\underline{T}(z,r) = T(z,r) e^{j\phi_{NL}} \quad (2.5)$$

$$T(z,r) = \left[ \frac{I_L(z,r)}{I(z,r)} \right]^{1/2} = (e^{\alpha L} [1 + q(z,r)])^{-1/2} \quad (2.6)$$

et

$$\phi_{NL} = \frac{kn_2}{\beta} \ln[1 + q(z,r)] \quad (2.7)$$

Dans le cas général d'une réfraction et d'une absorption non-linéaires, deux conditions sont nécessaires pour pouvoir calculer l'indice  $n_2$  du milieu par la technique de Z-scan

$$|q| \leq 1 \quad \text{et} \quad \frac{\beta}{2kn_2} \leq 1$$

Dans ce cas de figure, la transmittance du milieu NL peut être donnée par la relation [45] :

$$\Delta T_{p-v} = T_p - T_v \approx 0,406 (1 - S)^{0,25} |\Delta \phi_{NL}(0,0)| \quad (2.8)$$

Avec  $T_p$ , la transmittance au maximum correspondant aux données normalisées de la mesure en absence d'ouverture.

$T_v$ , la transmittance au minimum correspondant aux données normalisées de la mesure en considérant une ouverture de dimensions finies.

$S$ , représente la transmittance linéaire de l'ouverture donnée par :

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{w_a^2}\right) \quad (2.9)$$

Où :  $r_a$  est le rayon de l'ouverture du diaphragme et  $w_a$  le rayon du faisceau dans l'ouverture.

En utilisant cette simple équation, il est possible de mesurer le déphasage non-linéaire  $\Delta\phi_{NL}$  donné par l'équation (2.8) puis d'en déduire le coefficient non-linéaire  $n_2$  du milieu NL de longueur  $L$  à caractériser.  $I_0$  est l'intensité mesurée au point focal.

$$\Delta\phi_{NL} = \frac{2\pi L}{\lambda} n_2 I_0 \quad (2.10)$$

Nous remarquons que cette technique est à simple faisceau et qu'elle permet de déterminer à la fois la valeur et le signe du déphasage non-linéaire  $\Delta\phi_{NL}$ , engendré par l'effet Kerr optique. Elle est généralement utilisée pour la caractérisation de matériaux massifs ou en solution. Cependant son inconvénient réside dans la difficulté de focalisation du faisceau laser.

### 2.1.2 Technique D-scan

La méthode de mesure dite Dispersive scan (D-scan) est analogue à celle de mesure par Z-scan mais dans le domaine temporel [46]. Cette méthode, consiste à faire passer un faisceau laser émis par une source femto-secondes d'abord dans une ligne de dispersion réglable puis de l'injecter dans l'échantillon à caractériser qui peut être soit sous forme massive ou en structure guidante.

Pour cette méthode, l'échantillon reste fixe et sa sortie est reliée à un analyseur de spectre optique (ASO) pour l'étude du faisceau après son passage dans l'échantillon non-linéaire.

La modification du spectre du faisceau observé à l'ASO va être la conséquence d'un déphasage temporel (suite au passage dans la ligne de dispersion) et d'un déphasage non-linéaire  $\Delta\phi_{NL}$  induit par auto-modulation de phase (cf. paragraphe 2.1.4) suite à son passage dans le milieu NL. Ceci a pour conséquence d'élargir ou de rétrécir le spectre selon que les deux effets soient de même signe ou de signe opposé.

Pour le D-scan, l'écart d'intensité du spectre varie linéairement avec le déphasage non-linéaire  $\Delta\phi_{NL}$  et peut être donné par [46] :

$$\Delta I_{p-v} = I_p - I_v \approx 0,418 \Delta\phi_0 \quad (2.11)$$

Avec respectivement  $I_p$  et  $I_v$  l'intensité au maximum et au minimum du spectre.

Une fois le maximum de déphasage non-linéaire  $\Delta\phi_0$  mesuré, le coefficient non-linéaire  $n_2$  peut être déduit à partir de l'équation (2.9).

Dans la figure 2.3, nous présentons un schéma descriptif du montage expérimental de la technique de mesure par D-scan.

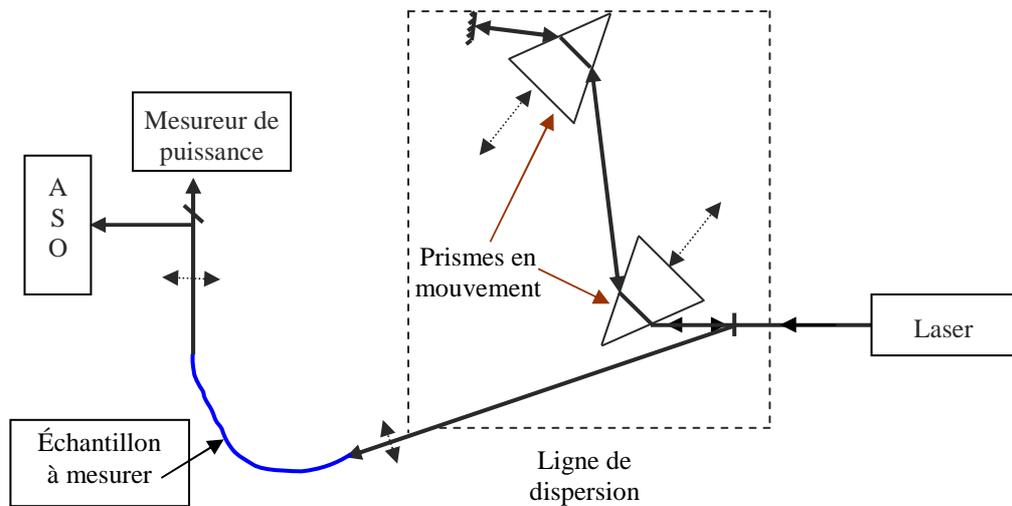


Figure 2. 3 - Schéma descriptif du montage expérimental de la technique D-scan.

La mesure par D-scan présente l'avantage de mesurer la non-linéarité de structures guidantes. C'est une technique à simple faisceau cependant le montage nécessaire au contrôle de la dispersion semble délicat.

### 2.1.3 Technique par Génération de troisième harmonique

L'interaction de 3 ondes de même fréquence  $\omega$  avec un milieu non-linéaire peut générer une polarisation non-linéaire de la forme  $P^{(3)}$  ( $3\omega = \omega + \omega + \omega$ ). Cette polarisation va rayonner un champ électrique à la fréquence  $3\omega$ . Un schéma descriptif du processus non-linéaire de génération de troisième harmonique THG (pour Third Harmonic Generation) est donné sur la figure 2.4.

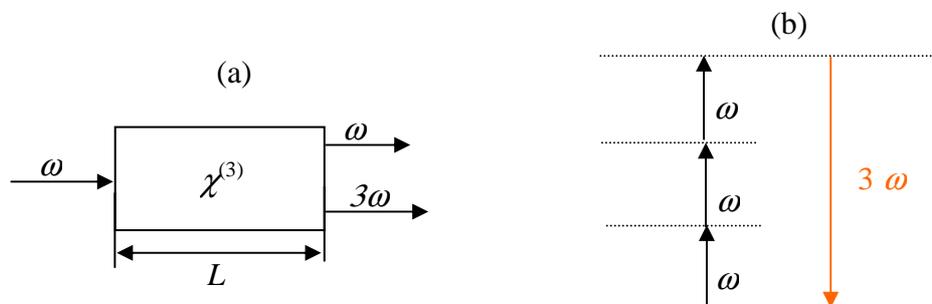


Figure 2. 4 - La THG (a) Schéma descriptif de l'interaction et (b) description du diagramme d'énergie

La technique de mesure par THG est appliquée généralement sur des matériaux organiques sous formes de films. Elle permet de mesurer la susceptibilité électrique d'ordre 3,  $\chi^{(3)}$  des matériaux.

Le coefficient d'efficacité de conversion  $\Omega_3$  de la THG peut être donné par [20] :

$$\Omega_3 \cong \frac{\omega^2}{n_{3\omega} n_{\omega}^3 \epsilon_0^2 c^4} |\chi^{(3)}|^2 I_{\omega} L_{eff}^2 \quad (2.12)$$

Où  $\omega$  : fréquence de la fondamentale,  $n_{\omega}$  ( $n_{3\omega}$ ) indice de réfraction à la fréquence  $\omega$  ( $3\omega$ ),  
 $\epsilon_0$  : la permittivité du vide,  $c$  : la vitesse de la lumière,  
 $I_{\omega}$  : intensité de l'onde fondamentale,  
 $L_{eff}$  : longueur d'interaction qui est fonction de l'absorption  $\alpha$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ).  
 $L_{eff}$  est donnée par :

$$L_{eff} = 2 \frac{1 - \exp(-\frac{\alpha L}{2})}{\alpha L} L \quad (2.13)$$

La longueur de cohérence pour la THG est donnée par :

$$L_c = \frac{\lambda}{6(n_{3\omega} - n_{\omega})} \quad (2.14)$$

La longueur de cohérence est faible pour la plupart des matériaux solides et liquides du fait de la forte dispersion de l'indice de réfraction). A titre d'exemple pour le Poly(p-phénylènevinylène)  $L_c \sim 0,38 \mu\text{m}$  à  $1500 \text{ nm}$  [20].

A partir de la relation (2.12) donnant le coefficient d'efficacité de la THG , il est clair que le processus de génération de troisième harmonique est d'autant plus efficace que le matériau possède une forte susceptibilité électrique d'ordre 3 associée à une faible atténuation et que l'onde optique est intense.

Un des facteurs limitant de la génération de troisième harmonique est la longueur effective de propagation non-linéaire étant donné que la plupart des polymères conjugués présentent des pics d'absorption dans le visible (le maximum du coefficient d'absorption  $\alpha$  pour ces polymères est généralement de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). En prenant l'exemple d'un échantillon de longueur réelle  $L = 1 \mu\text{m}$ , la longueur effective  $L_{eff}$  serait de  $0,78$  et  $0,19 \mu\text{m}$  respectivement pour  $\alpha = 10^4$  et  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

Généralement cette mesure est faite avec des lasers qui délivrent des longueurs d'ondes de  $1550$  ou  $1907 \text{ nm}$ . La susceptibilité électrique d'ordre 3  $\chi^{(3)}$  (mesurée à la longueur d'onde  $\lambda/3$ ) est le plus souvent donnée à  $516 \text{ nm}$  ou  $635 \text{ nm}$  Ces deux fréquences sont proches de la résonance électronique des polymères conjugués en particulier du PolyThiophène. La valeur de  $\chi^{(3)}$  mesurée par cette technique étant proche de la résonance, elle est exaltée par la contribution de l'absorption et est donc nettement supérieure à la valeur de  $\chi^{(3)}$  que nous cherchons à mesurer loin de la longueur d'onde de résonance.

### 2.1.4 Technique par Auto-Modulation de Phase

Une impulsion intense et ultra-courte qui traverse un milieu matériel transparent, va voir sa phase instantanée changer. Cet effet appelé auto-modulation de phase ou SPM (pour Self-Phase Modulation) est une conséquence de la composante non-linéaire de l'indice de réfraction engendrée par l'effet Kerr optique décrit plus haut (cf. 1.2.1.3).

En tenant compte de la relation (1.14), l'expression de la phase instantanée  $\phi(t)$  de l'onde au temps  $t$  peut s'écrire :

$$\phi(t) = \omega_0 t - \frac{2\pi n(I) z}{\lambda_0} = \omega_0 t - \frac{2\pi (n_0 + n_2 I) z}{\lambda_0} \quad (2.15)$$

Où  $\omega_0$  et  $\lambda_0$  sont respectivement la fréquence de la porteuse et la longueur d'onde de l'impulsion (dans le vide) et  $z$  est la distance sur laquelle l'impulsion s'est propagée.

Sachant que la fréquence angulaire  $\omega$  n'est autre que la dérivée de la phase  $\phi(t)$  par rapport au temps, en dérivant l'équation (2.9) on retrouve l'expression de la fréquence :

$$\omega = \omega_0 - \frac{2\pi n_2 z}{\lambda_0} \frac{\partial I}{\partial t} \quad (2.16)$$

Ceci montre que le spectre de la fréquence de l'impulsion est modulé via la dépendance de l'intensité du paramètre temps.

Selon que la variation de l'intensité de l'impulsion est positive ou négative, le spectre de l'impulsion va osciller autour de la fréquence centrale  $\omega_0$  de la manière suivante : lors de la montée de l'intensité, la fréquence  $\omega$  diminue, ce qui va faire glisser le spectre vers les composantes spectrales du proche infra-rouge alors qu'au cours de sa descente, le spectre glisse plus vers les composantes du spectre ultra-violet. Ceci explique bien l'élargissement du spectre en fréquence d'une impulsion ultra-courte et aussi le "chirp" induit (variation de la fréquence par rapport au temps). Ce processus non-linéaire est connu sous le nom de l'auto-modulation de phase.

Sur la figure 2.5, est illustrée l'évolution en fonction du temps de la phase, de la fréquence et du "chirp" induit par SPM.

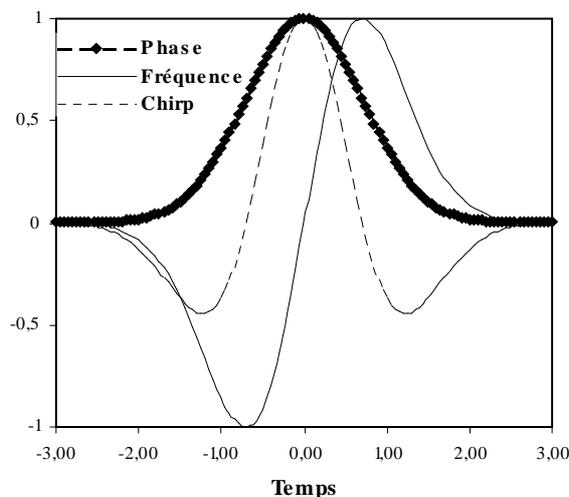


Figure 2. 5- Evolution de la phase, de la fréquence et du "chirp" en fonction du temps suite à une auto-modulation de phase

Le ‘‘chirp’’ induit par auto-modulation de phase dépend de la forme initiale de l’impulsion. En effet, en régime non-linéaire pur (le coefficient de dispersion chromatique  $\beta_2 = 0$ ), l’expression du ‘‘chirp’’ induit pour une impulsion de largeur initiale  $T_0$  peut être donnée par [3] :

$$\delta\omega(T) = \frac{2m}{T_0} \frac{z_{eff}}{L_{NL}} \left[ \frac{T}{T_0} \right]^{2m-1} \exp \left[ - \left( \frac{T}{T_0} \right) \right]^2 \quad (2.17)$$

Avec  $T$ , la largeur de l’impulsion,

$m$ , un entier qui dépend de la forme de l’impulsion ( $m = 1$  pour une impulsion gaussienne),

$z_{eff}$  la longueur de propagation qui tient compte des pertes de propagation  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$$z_{eff} = \frac{1}{\alpha} (1 - \exp(-\alpha z)) \quad (2.18)$$

$L_{NL}$  : est la longueur non-linéaire, elle est définie comme étant la longueur nécessaire pour accumuler un déphasage  $\Delta\phi_{NL}$  de 1 rad et est donnée par :

$$L_{NL} = (\gamma P_0)^{-1} \quad (2.19)$$

Avec  $P_0$  la puissance crête et  $\gamma$  et le paramètre de non-linéarité de la structure donné par :

$$\gamma = \frac{2\pi n_2}{\lambda_0 A_{eff}} \quad (2.20)$$

Revenons maintenant à l’expression de la phase instantanée (2.15). La phase non-linéaire  $\Delta\phi_{NL}$  est donnée par :

$$\Delta\phi_{NL} = \frac{2\pi n_2 I z}{\lambda_0} = \frac{2\pi n_2 P_0 z}{\lambda_0 A_{eff}} \quad (2.21)$$

Le déphasage non-linéaire  $\phi_{NL}$  est maximum au centre de l’impulsion (maximum de  $P_0$ ) et peut être donné en fonction du coefficient de non-linéarité  $\gamma$  par :

$$\phi_{max} = \frac{z_{eff}}{L_{NL}} = \gamma P_0 z_{eff} \quad (2.22)$$

Nous observons à partir de la relation (2.22) que  $\phi_{max}$  est une fonction linéaire de la puissance crête et de la longueur effective de l’interaction non-linéaire.

Une étude de l’évolution de la largeur spectrale et de la forme de l’impulsion après passage dans le composant non-linéaire de longueur  $L$  en fonction de la puissance crête injectée à son entrée, va permettre de mesurer la valeur de son coefficient non-linéaire  $\gamma$  [3].

Sur la figure 2.6 est présentée une des premières observations de l'élargissement spectral d'une impulsion à la longueur d'onde  $\lambda = 514,5$  nm (laser à l'ion Ar à blocage de modes) après passage dans une fibre silice monomode de longueur 99 m et de diamètre de cœur de  $3,5 \mu\text{m}$  [47].

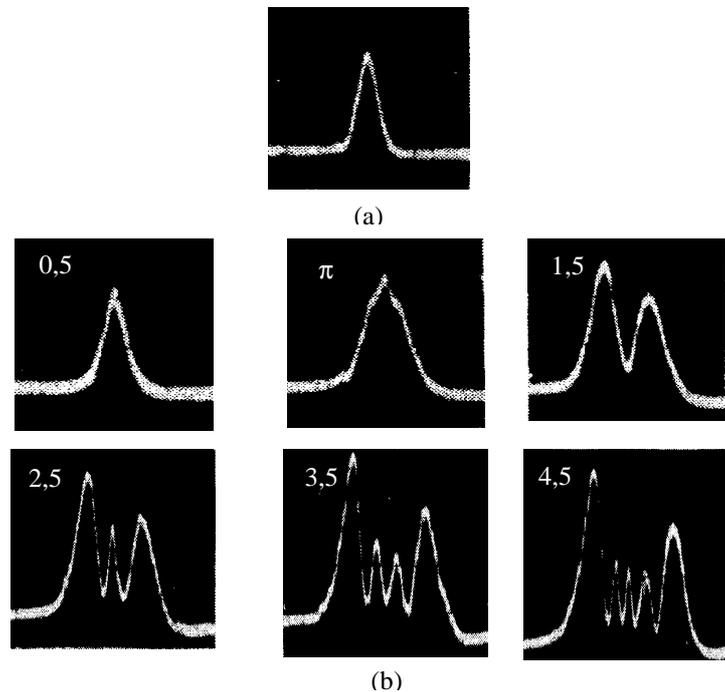


Figure 2. 6 - (a) Impulsion initiale, (b) Evolution du spectre d'une impulsion suite à la SPM pour des déphasages  $\phi_{\max}$  allant de  $0,5\pi$  à  $4,5\pi$ , d'après [47]

En traçant la droite  $\phi_{\max} = f(P_0)$ , nous pouvons calculer la valeur du coefficient  $\gamma$  puis en déduire celle de l'indice non-linéaire  $n_2$  à partir de la relation (2.20). L'exploitation de ces spectres sera présentée en 2.3.2.

Le déphasage non-linéaire  $\phi_{\max}$  donné par la relation (2.22) est directement proportionnel au coefficient non-linéaire  $\gamma$  mais aussi à  $Z_{\text{eff}}$ . A une longueur d'onde de travail donnée, si on veut maximiser le déphasage non-linéaire  $\phi_{\max}$ , il faudra :

- Maximiser  $Z_{\text{eff}}$ , mais pour des raisons d'intégration, nous voulons utiliser de plus en plus de faibles longueurs. Aussi, il faut prendre en considération le coefficient d'atténuation linéaire qui devient contraignant pour une structure longue.
- Maximiser  $\gamma$ , revient à choisir un matériau fortement non-linéaire et ou une structure qui permette une aire effective la plus petite possible. La limite ici viendra de la taille minimale de mode et peut être avant d'atteindre celle-ci, de pertes trop fortes à l'injection.

La technique de mesure par auto-modulation de phase utilise un seul laser. Elle est à montage simple et s'applique directement sur des guides. Nous pensons que cette technique peut être utilisée pour la mesure de guides en polymères non-linéaires.

### 2.1.5 Technique par mélange à quatre ondes

Le mélange à quatre ondes ou FWM (pour Four Wave Mixing) est l'un des phénomènes non-linéaires importants rencontrés dans les fibres optiques. Il est susceptible de causer des dégradations des signaux transmis cependant il peut parfois être exploité pour la génération de nouvelles fréquences et l'amélioration des performances des systèmes de télécommunications optiques.

En général, le processus de mélange à quatre ondes implique quatre ondes de pulsations  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  et  $\omega_4$ . En utilisant deux pompes de pulsations  $\omega_1$  et  $\omega_2$  deux nouveaux signaux de pulsations  $\omega_3$  et  $\omega_4$  seront alors générés tels que [3]:

$$\omega_3 + \omega_4 = \omega_1 + \omega_2 \quad (2.23)$$

Si  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ , on parle de génération de troisième harmonique.

Dans le cas où les deux pompes ont la même fréquence, c'est-à-dire :  $\omega_1 = \omega_2$ , on parle alors de mélange à quatre ondes partiellement dégénéré (DFWM pour Degenerate Four Wave Mixing). L'écart de fréquence produit est noté  $\Omega_s$  et est donné par :

$$\Omega_s = \omega_1 - \omega_3 = \omega_4 - \omega_2 \quad (2.24)$$

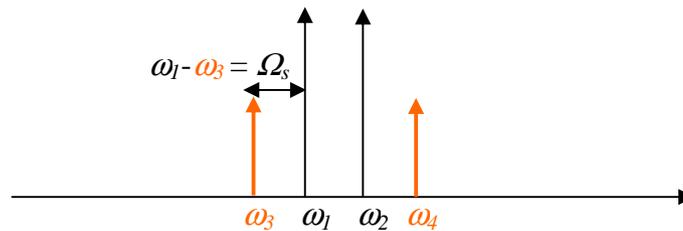


Figure 2. 7- Schéma du spectre de mélange à quatre ondes

Ce processus paramétrique est d'autant plus efficace que les deux conditions suivantes sont vérifiées :

- Les signaux sont de même polarisation.
- L'accord de phase est vérifié entre les différents signaux impliqués dans le processus non-linéaire.

L'aspect théorique du mélange à quatre ondes est présenté plus en détail dans le chapitre 1 au paragraphe 1.2.1.3.

Dans une fibre optique, la condition d'accord de phase peut être exprimée par [3]:

$$\kappa = \Delta k_M + \Delta k_G + \Delta k_{NL} = 0 \quad (2.25)$$

Avec  $\Delta k_M$  le désaccord de phase dû à la contribution de la dispersion chromatique dans le matériau de la fibre :  $n = f(\omega_i)$ .

$$\Delta k_M = \frac{1}{c} (n_3 \omega_3 + n_4 \omega_4 - n_1 \omega_1 - n_2 \omega_2) \quad (2.26)$$

$\Delta k_G$  : le désaccord de phase dû à la contribution de la dispersion chromatique dans la fibre :  $n = f(\Delta\omega_i)$

$$\Delta k_G = \frac{1}{c} (\Delta n_3 \omega_3 + \Delta n_4 \omega_4 - \Delta n_1 \omega_1 - \Delta n_2 \omega_2) \quad (2.27)$$

$\Delta k_{NL}$  : le désaccord de phase dû à la contribution des effets NL du guide

$$\Delta k_{NL} = \gamma(P_1 + P_2) \quad (2.28)$$

La vérification de la condition d'accord de phase (2.25), nécessite qu'au moins un des trois termes soit négatif. En pratique plusieurs techniques sont utilisées pour la réalisation de la condition d'accord de phase dans les fibres monomodes à savoir :

- La mise en jeu de signaux proches en fréquences et de faibles puissances. Ceci permettra de diminuer le plus possible  $\Delta k_M$  et  $\Delta k_{NL}$ .
- Travailler autour de la longueur d'onde de zéro de dispersion de la fibre. Dans ce cas  $\Delta k_G$  peut annuler  $\Delta k_M + \Delta k_{NL}$ .
- Travailler dans un régime de dispersion de vitesse de groupe anormal ( $\Delta k_M < 0$  car  $\beta_2 < 0$ ) pour que  $\Delta k_M$  soit négatif et annule  $\Delta k_G + \Delta k_{NL}$ , dans ce cas de figure si on néglige, la contribution de  $\Delta k_G$ , on pourra avoir accord de phase si :

$$\Delta k_{NL} = -\Delta k_M \Leftrightarrow \gamma(P_1 + P_2) = 2\beta_2(\Delta\omega)^2 \quad (2.29)$$

Dans ces conditions nous pouvons calculer les écarts en fréquence nécessaires à la réalisation d'accord de phase pour des puissances de pompes données. En effet, (en négligeant  $\Delta k_G$ ).

$$\Delta\omega = \left( \frac{\gamma(P_1 + P_2)}{2\beta_2} \right)^{1/2} \quad (2.30)$$

Les puissances de pompes nécessaires à la réalisation d'accord de phase pour des écarts de fréquence entre pompes données sont alors :

$$(P_1 + P_2) = \left( \frac{\beta_2 \Omega_s^2}{\gamma} \right) \quad (2.31)$$

Où  $\gamma$  est le paramètre de non-linéarité de la fibre et  $P_i$  est la puissance moyenne de la pompe  $i$ .

Pour une structure guidante de longueur  $L$  et de paramètre de non-linéarité  $\gamma$ , le coefficient d'efficacité de génération par FWM de l'onde conjuguée peut être donné par [23] :

$$\eta = \exp(-\alpha L) (\gamma P_p L_{eff})^2 \quad (2.32)$$

Où  $L_{eff}$  représente la longueur effective du guide, elle est donnée par [23]:

$$L_{eff} = \sqrt{1 + \exp(-2\alpha L) - 2\exp(-\alpha L) \cos(\Delta\beta L)} / \sqrt{\alpha^2 + \Delta\beta^2} \quad (2.33)$$

et  $\Delta\beta$  représente le désaccord de phase entre le signal ( $\lambda_s$ ) et l'onde conjuguée ( $\lambda_c$ ) et est donnée par :

$$\Delta\beta = (\pi c D_2 \Delta\lambda^2) / 2\pi_p^2 \quad (2. 34)$$

Où  $\Delta\lambda = |\lambda_s - \lambda_c|$  et  $2\lambda_p = \lambda_s^{-1} + \lambda_c^{-1}$  (les indices p, s et c correspondent respectivement à pompe, signal et onde conjuguée).

La technique de mesure par mélange à quatre ondes dégénéré s'applique directement à des guides. Cette technique utilise deux faisceaux lasers et nécessite la vérification de la condition d'accord de phase dans le guide.

Dans le paragraphe suivant, je vais présenter les conditions expérimentales ainsi que les résultats de mesure des propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3 par plusieurs techniques utilisées, appliquées essentiellement à la caractérisation de matériaux organiques. Les caractérisations de quelques matériaux inorganiques pris en référence seront présentées aussi.

## **2.2 Discussions et comparatif des méthodes de caractérisations des propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3**

Une étude bibliographique m'a permis d'analyser les conditions expérimentales de la caractérisation en optique non-linéaire de matériaux organiques. Je me suis intéressée en particulier aux conditions de mesure en termes d'excitation optique (type de source lasers et aussi d'ordre de puissances nécessaires à la mesure) et aussi en termes de forme du matériau utilisé (massif, film, guide ou solution).

Pour présenter ces différents paramètres, je vais dresser un tableau où il est mis en avant outre les conditions expérimentales de caractérisations, le paramètre non-linéaire mesuré.

<b>Technique de mesure</b>  (Longueur d'onde)	<b>Matériau</b>	<b>Forme de l'échantillon</b>				<b>Conditions de mesure :</b>	<b>Paramètre mesuré</b>	<b>Réf. Biblio.</b>
		<i>Massif</i>	<i>Solution</i>	<i>Film</i>	<i>Guide</i>			
<b>Z-scan</b>  ( $\lambda = 1200$ à $2200$ nm)	Monocristal Poly DiAcétylène	X				100 fs (1 kHz)  $P_{crête} = 50 \text{ GW.cm}^{-2}$ (à la focale)	$n_2 = 9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2.\text{W}^{-1}$ ( $\lambda = 1500$ nm)	S.Polyakov <i>et al.</i> (2004) [17]
<b>Z-scan</b>  ( $\lambda = 1600$ nm)	Monocristal PDA-PTS (ép.= 210 $\mu\text{m}$ )	X				65 ps (10 Hz)  Diam. faisceau = 50 $\mu\text{m}$ focalisé à 17 $\mu\text{m}$ (OM f= 10 cm) Proche de l'absorption des liaisons CH Ceci réduit le seuil de dommage (3 $\text{GW.cm}^{-2}$ ) $n_2$ varie linéairement avec $I$ suite à l'absorption à 3 photons $\Delta n = n_2 I + n_3 I^2$	$n_2 = 2,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2.\text{W}^{-1}$	B. Lawrence <i>et al.</i> (1994) [35]
<b>DFWM</b>  ( $\lambda = 1550$ nm)	Hybride : Chromophore DDMEBT*-Silicium  *DDMEBT: (2-[4-(dimethylamino)phenyl]-3-[[4-(dimethylamino)phenyl]ethynyl]buta-1,3-diene-1,1,4,4-tetracarbonitrile)				X	Pompe + signal continues  DEMUX 160 $\text{Gb.s}^{-1}$ à 10 $\text{Gb.s}^{-1}$ à base du guide hybride polymère NL/Si ( $A_{eff} = 0,1 \mu\text{m}^2$ )	$\gamma = 104\,000 \text{ W}^{-1}.\text{km}^{-1}$  $P = 48 \text{ mW}$	C. Koos <i>et al.</i> (2009) [23]

<b>DFWM</b> ( $\lambda = 800$ nm)	PPV <i>Poly(Phénylène Vinylène)</i>			X		120 fs	Module $n_2 = 2-4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  Module $\chi^{(3)} = 2,5-5 \times 10^{-10} \text{ esu}$ ( $\lambda = 800$ nm)	M. Samoc <i>et al.</i> (2003) [20]
<b>DFWM</b> (1100 à 1600 nm)	Dérivé de PolyThiophène			X		< 200 fs Pulse energy = 60 nJ  Figure de mérite $\chi^{(3)}/\alpha = 2 \cdot 10^{-13} \text{ esu} \cdot \text{cm}$	$\chi^{(3)} = 10^{-10} \text{ esu}$ ( $\lambda = 1550$ nm)	W. Schrof <i>et al.</i> (1999) [18]
<b>THG</b> ( $\lambda_{\text{fond.}} = 1200-1800$ nm)	PPV Films (1 $\mu\text{m}$ )  <i>Poly(Phénylène Vinylène)</i>			X		Pulse de puissance de l'ordre de $\mu\text{J}$ atténuée puis focalisée (taille spot 300 $\mu\text{m}$ )	$n_2 = 2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ ( $\lambda = 1500$ nm)	M. Samoc <i>et al.</i> (2003) [20]
<b>THG</b> ( $\lambda_{\text{fond.}} = 1542$ nm et $\lambda_{\text{fond.}} = 1907$ nm)	P3HT Films ép. = 0,5 $\mu\text{m}$ (par "spin-coating" sur silice thermique)  <i>Poly(3-HexylThiophène)</i>			X		(Réf : $\chi^{(3)}$ quartz = $2,6 \cdot 10^{-14} \text{ esu}$ à 1907 nm)	$\chi^{(3)} = 10 \times 10^{-12} \text{ esu}$ (P3HT) ( $\lambda = 1543$ nm)  $\chi^{(3)} = 35 \times 10^{-12} \text{ esu}$ ( $\lambda = 1907$ nm)	H.OKAWA <i>et al.</i> (1992) [14]
<b>THG</b> ( $\lambda_{\text{fond.}} = 1100$ à 1500 nm)	P3DDT RRg  (Film : 25 nm sur substrat de silice)  <i>Poly(3-DoDecylThiophène)</i>			X		Pulse 1,5 ps  (Réf : BK7 ép = 2mm, $\chi^{(3)} = 4,8 \cdot 10^{-14} \text{ esu}$ sur tout le spectre de mesure)	$\chi^{(3)} = 4 \times 10^{-11} \text{ esu}$	T. Bjørnholm <i>et al.</i> (1996) [30]
<b>Mesure du déphasage non-linéaire dans un Mach Zehnder</b> ( $\lambda = 1060$ nm)	PDA-PTS  (guide: $4 \times 6 \mu\text{m}^2$ L = 2 mm)				X	Pulse 100 ps (76 MHz)  $P_{\text{moy}} = 6,7-23,7 \text{ mW}$	$n_2 = 2-7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$	D.M. Krol & M. Thakur, (1990) [9]

<b>Mesure de la biréfringence</b> ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ )	PDA-PTS  (guide : $4 \times 6 \mu\text{m}^2$ $L = 2 \text{ mm}$ )				X	Pcrête = 3,3 W (pour un déphasage de $\pi$ rad)	$n_2 = 3 \cdot 10^{-9}$ $\times 10^{-11}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$	[9] D.M. Krol and M. Thakur, (1990)
<b>M-lines non-linéaire</b> ( $\lambda = 1318 \text{ nm}$ )	PMMA fonctionnalisé avec du DR1  (film ép. = $1 \mu\text{m}$ sur substrat de verre)			X		Densité de puissance = $27 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$  Pulse 100 ps	$n_2 =$ ( $-3,6 + j \cdot 0,2$ ) $\times 10^{-13}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$	[16] G. Vitrant <i>et al.</i> (1995)

Tableau 2. 1 - Techniques de caractérisation des propriétés optiques non-linéaires d'ordre 3 des matériaux organiques et inorganiques

L'objectif ici est la recherche d'une technique simple qui nous permette de mesurer le paramètre de non-linéarité  $\gamma$  des guides en polymères non-linéaires étudiés dans le cadre de cette thèse.

A partir des données du tableau 2.1, nous remarquons plusieurs points :

- La majorité des études présentent des techniques de mesure appliquées à des polymères sous forme massive, de films ou de solution. Une seule étude seulement présente la mesure du  $n_2$  d'un guide en PolyDiAcétylène [9].
- Les valeurs de non-linéarités mesurées des polymères conjugués sont très élevées (au plus faible  $n_2 = 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  (loin de la résonance) pour le polymère PMMA fonctionnalisé avec des molécules active de DR1) [16].
- Le seuil en termes de puissance d'observation de l'effet non-linéaire dépend de la technique utilisée.
- La technique de mesure par génération de troisième harmonique mesure des non-linéarités dans un domaine proche de la longueur d'onde de résonance des polymères conjugués ( $\lambda_{\text{rés}}$  dans le visible).

Je vais résumer dans le tableau suivant les avantages et inconvénients des différentes techniques citées.

<i>Méthode</i>	<i>Avantages</i>	<i>inconvénients</i>
<b>Z-scan</b>	- S'applique à des matériaux en forme de solution ou massive - Technique à simple faisceau - Permet de mesurer la valeur et le signe du coefficient non-linéaire $n_2$ et la valeur du coefficient d'absorption à deux photons $\beta$ - Montage et formule simple	- Difficulté de focaliser le faisceau laser sans déformer le signal (sans rajout d'aberrations)

<b><i>D-scan</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- S'applique à des matériaux sous forme massive et guides d'onde</li> <li>- Technique à simple faisceau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Montage compliqué et délicat pour le contrôle de la dispersion</li> <li>- Nécessite des impulsions de largeur inférieure à 1 ps</li> </ul>
<b><i>Génération de troisième harmonique</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- S'applique à des matériaux sous forme de films</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesure de la valeur de <math>\chi^{(3)}</math> proche de la résonance</li> <li>- Risque de détérioration matériau car mesure proche de l'absorption</li> <li>- Mesure à plusieurs faisceaux</li> <li>- Nécessité d'accord de phase</li> </ul>
<b><i>Mélange à quatre ondes</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- S'applique à des matériaux en solution, sous forme de films ou de guide d'onde</li> <li>- Mesure du coefficient <math>\gamma</math> du matériau sous forme de solution, guide et film.</li> <li>- Montage simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesure à deux faisceaux</li> <li>- Nécessité d'accord de phase</li> </ul>
<b><i>Auto-modulation de phase</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- S'applique à des matériaux sous forme de guide d'onde.</li> <li>- Mesure directe du coefficient non-linéaire <math>\gamma</math> du guide</li> <li>- Mesure à simple faisceau</li> <li>- Montage simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Observation compliquée quand le spectre est "chirpé" : ceci introduit une grande imprécision quant à la valeur du déphasage <math>\phi_{max}</math></li> <li>- Incertitude sur la valeur de <math>P_{crête}</math> à partir de <math>P_{moy.}</math> mesurée au radiomètre.</li> <li>- Difficulté de déterminer les pertes de couplage sur guide : difficulté de trouver la valeur exacte de la puissance dans le guide</li> </ul>

Tableau 2. 2 -Tableau comparatif des méthodes de caractérisation de la non-linéarité optique d'ordre 3

A partir des données du tableau 2.2, nous remarquons que les deux techniques de caractérisation par SPM et par mélange à quatre ondes s'appliquent directement à des guides. De plus, le principe même de ces méthodes peut être exploité pour réaliser des fonctions de traitement optique du signal (cf. 1.2.2). En effet, il a été démontré la faisabilité d'un composant de traitement tout-optique de signal et ce à base de matériaux inorganiques (un régénérateur mis au point par Mamyshev exploitant l'auto-modulation de phase dans une fibre en verre de chalcogénure,  $As_2Se_3$  [21]) et très récemment un démultiplexeur exploitant le mélange à quatre ondes dans un guide hybride chromophore non-linéaire-silicium [23]. Nous passons maintenant à l'étude expérimentale plus précisément aux conditions d'application de ces deux techniques à des guides polymères.

## 2.3 Étude expérimentale de caractérisations du coefficient de non-linéarité des guides polymères

Dans ce paragraphe nous présentons le banc de mesure par SPM monté au laboratoire. Pour l'étude expérimentale nous commençons par caractériser des échantillons étalons aux caractéristiques optiques linéaires et non-linéaires connues dans le but de mesurer leur coefficient de non-linéarité  $\gamma$ , ce qui permettra de valider le banc de mesure et ensuite nous présentons les conditions d'application de la mesure à des guides à base de polymères d'étude.

### 2.3.1 Banc de caractérisations par SPM

Le banc expérimental comprend une source à train d'impulsions à blocage de modes accordable autour de la longueur d'onde  $\lambda = 1550$  nm. Les impulsions délivrées sont ultra-courtes de largeur à mi-hauteur du maximum (FWHM) de l'ordre de quelques picosecondes. La source comporte deux sorties : la sortie primaire qui délivre une forte puissance (jusqu'à 50 W en puissance crête) et la sortie secondaire à faible puissance.

La sortie secondaire est reliée directement à un premier analyseur de spectre optique OSA1 (pour Optical Spectrum Analyser 1), ce qui permettra de visualiser et de contrôler la forme du spectre de l'impulsion qui sera injectée dans le composant à caractériser, le primaire est relié à un isolateur, à un contrôleur de polarisation et enfin à un atténuateur de puissance optique variable permettant de contrôler l'intensité de l'impulsion à l'entrée de la structure à caractériser puis à un contrôleur de polarisation. L'atténuateur optique variable est directement raccordé à la fibre d'injection. Le signal en sortie de la fibre à caractériser est injecté dans une fibre monomode qui sera reliée à un deuxième analyseur de spectre optique OSA2 comme montré sur la figure 2.8.

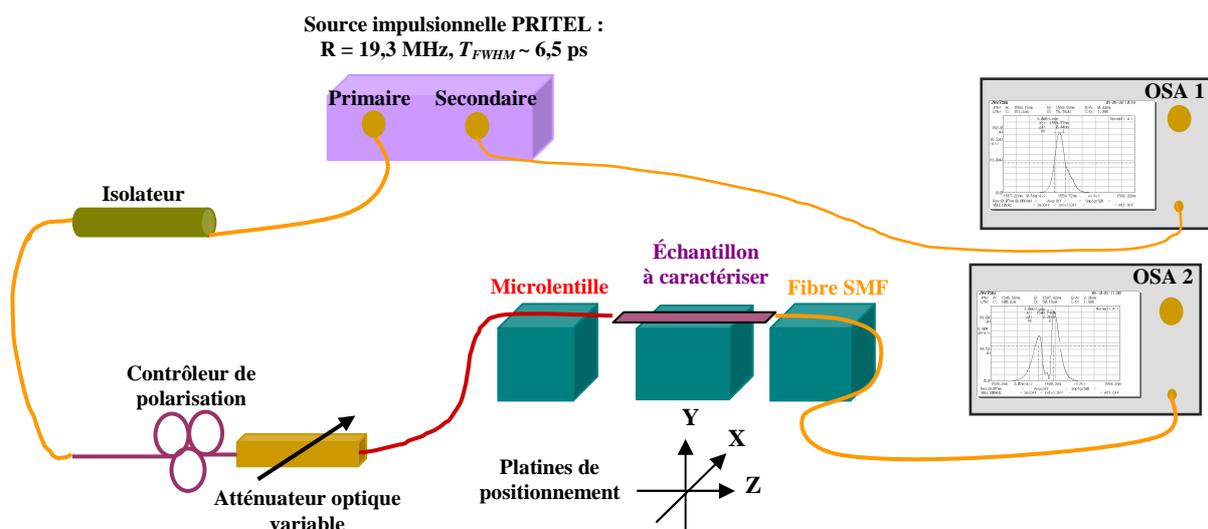


Figure 2. 8 - Schéma du montage expérimental pour la mesure SPM

Pour valider le banc de mesure, nous voulons caractériser une structure guidante simple ayant un coefficient de non-linéarité  $\gamma$  connu. Une fibre optique est un bon échantillon étalon étant données ses caractéristiques optiques linéaires et non-linéaires connues.

### 2.3.2 Caractérisations préliminaires par SPM d'échantillons témoins

Afin de travailler dans un régime non-linéaire pur et de s'affranchir des effets de la dispersion chromatique sur le signal transmis, nous choisissons de caractériser une fibre à dispersion décalée, c'est une fibre présentant une dispersion chromatique nulle à la longueur d'onde 1555 nm (DSF pour Dispersion Shifted Fiber).

La fibre DSF dont nous disposons est de longueur réelle  $L = 1000$  m. En tenant compte du coefficient  $\alpha$  des pertes linéiques de la fibre (on prend  $\alpha = 0,2$  dB.km<sup>-1</sup>), la longueur effective de l'interaction non-linéaire est  $L_{eff} = 977,34$  m. L'aire effective de la fibre est mesurée en champ lointain (annexe C) et est de  $A_{eff} = 33$   $\mu\text{m}^2$ .

L'impulsion en sortie de la source PRITEL utilisée possède une largeur temporelle à mi-hauteur du maximum  $\Delta t = 6,5$  ps (mesurée sur un auto-corrélateur). La puissance crête délivrée par la source est calculée à partir de la relation suivante :

$$P_{crête} = \frac{P_{moy} T}{\Delta t} C \quad (2.35)$$

Avec  $P_{moy}$  la puissance moyenne de l'impulsion relevée sur l'atténuateur mesureur de puissance sur le banc de mesure.

$\Delta t$  : Largeur temporelle de l'impulsion.

$C$  : Facteur de correction qui dépend de la forme de l'impulsion,  $C = 0,8814$  pour une sécante hyperbolique,  $C = 0,9394$  pour une gaussienne.

Le taux de répétition = 19,3 MHz

L'expérimentation consiste à varier l'intensité de la puissance injectée dans la fibre à caractériser puis à examiner l'évolution du spectre de l'impulsion après passage dans la fibre (visualisé sur l'ASO2). Les analyseurs OSA1 et OSA2 nous permettent de visualiser les deux spectres à la fois, et ainsi observer toute modification du spectre au primaire par rapport au spectre du secondaire qui constituera notre référence.

Dans la figure 2.9, nous présentons, l'évolution du spectre de l'impulsion transmise dans la fibre DSF pour des puissances crêtes croissantes injectées à son entrée.

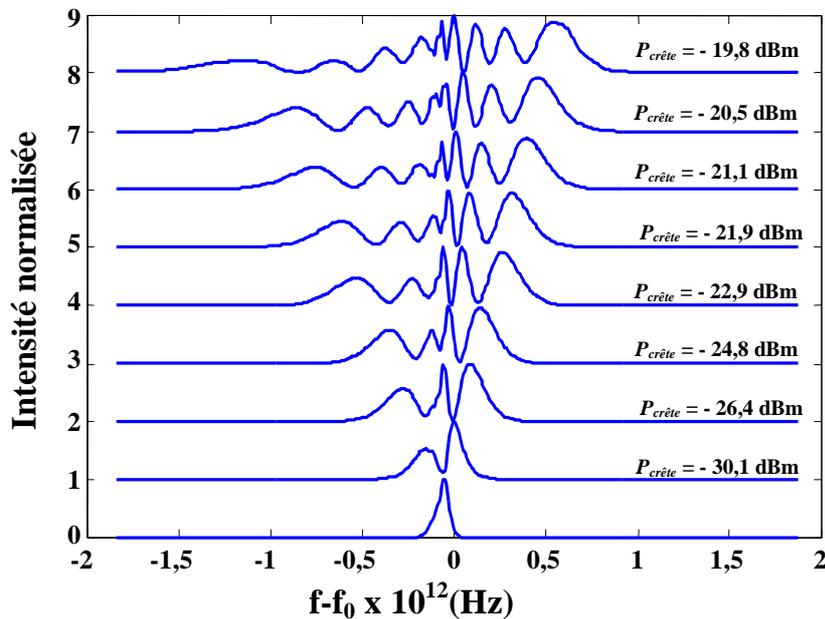


Figure 2. 9 - Observation de la SPM dans une fibre DSF de longueur  $L = 1$  km.

A partir des différents spectres de la figure 2.9, l'élargissement spectral de l'impulsion après passage dans la fibre est mis en évidence. En effet, nous observons la création de nouvelles fréquences de plus en plus éloignées de la fréquence centrale pour des puissances croissantes injectées dans cette fibre. Selon la théorie de la SPM, vue plus haut, chaque modification du spectre est significative d'un certain déphasage non-linéaire  $\phi_{max}$ .

A partir des données expérimentales de la mesure SPM nous avons tracé la droite  $\phi_{max} = f(P_{crête})$  qui théoriquement est linéaire.

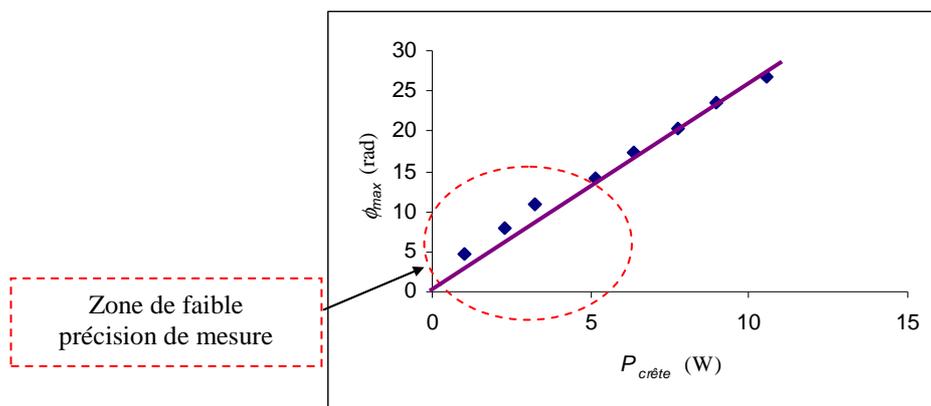


Figure 2. 10 -  $\phi_{max}$  en fonction de la puissance crête injectée dans la fibre DSF

La droite théorique pour l'approximation des résultats de mesure a un coefficient directeur de  $2,66 \text{ rad.W}^{-1}$ . Ceci permet de calculer une valeur du coefficient NL pour cette fibre DSF d'environ  $\gamma = 2,72 \text{ W}^{-1}.\text{km}^{-1}$  de laquelle on déduit une valeur de  $n_2 = 2,21 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2.\text{W}^{-1}$

à 1555 nm pour le matériau silice. En retrouvant le coefficient Kerr de cette fibre silice, sachant que dans la littérature le coefficient  $n_2$  de la silice est donné entre  $2,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  [11] et  $3,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  [3] nous vérifions bien que notre banc expérimental nous a permis de remonter au coefficient NL  $\gamma$  de cette fibre.

D'autre part dans le but de mieux maîtriser la technique de mesure par SPM de structures guidantes non-linéaires, j'ai travaillé sur la caractérisation de fibres spéciales de non-linéarité supposées intermédiaires entre celles de fibres silice classiques et celles des polymères conjugués. Ce sont des fibres micro-structurées en verre de silice (figure 2.11) et en verre de chalcogénure de type  $\text{As}_2\text{Se}_3$  fabriquées en collaboration entre la plate-forme PERFOS à Lannion et le laboratoire de Verres et Céramiques à Rennes. Ces fibres sont étudiées dans le cadre de la thèse de M. Thanh Nam Nguyen [48].

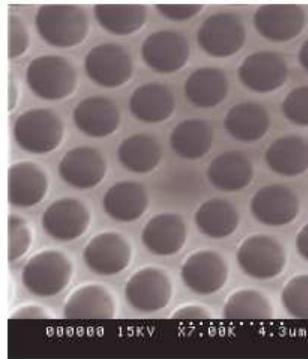


Figure 2. 11- (a) Photo MEB d'une fibre microstructurée en verre de silice (Réf. HF 125,  $\phi_{ext} = 125 \mu\text{m}$ )

Les fibres microstructurées en verre de chalcogénure présentent des non-linéarités élevées comparées à celles en verre de silice de part l'indice non-linéaire  $n_2$  du verre  $\text{As}_2\text{Se}_3$  qui peut être jusqu'à 500 fois supérieur à celui de la silice. Cependant les pertes optiques dans ces fibres sont de quelques  $\text{dB} \cdot \text{m}^{-1}$  alors que les fibres microstructurées en silice présentent des pertes de quelques  $\text{dB} \cdot \text{km}^{-1}$ .

Pour la mesure du paramètre de non-linéarité  $\gamma$  de ces fibres par SPM, j'ai caractérisé ces fibres en termes de pertes linéiques et de couplage par la technique de cut-back et de diamètres de mode par les deux techniques de champ proche (annexe B) et de champ lointain. La mesure de la dispersion chromatique de ces fibres est réalisée à l'IREENA.

Etant donnée leur grande fragilité, une très grande attention doit être prise lors du clivage et de la mise en place des fibres microstructurées en verre de chalcogénure  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , les fibres disponibles sont au maximum longues de 2 m.

Les caractéristiques opto-géométriques des fibres  $\text{As}_2\text{Se}_3$  mesurées au laboratoire à la longueur d'onde de 1550 nm sont données dans le tableau suivant.

Type de FM	$A_{eff}$ ( $\mu\text{m}^2$ )		$D^*$ ( $\text{ps}\cdot\text{nm}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$ )	Pertes (dB)
	Champ proche	Champ lointain		
Verre $\text{As}_2\text{Se}_3$ ( $\phi_{ext} = 120 \mu\text{m}$ )	20,9	9,5 - 10,5	- 700	8,23 - 12,37

\* mesurée par le concepteur

Tableau 2. 3- Caractéristiques opto-géométriques de la fibre microstructurée en verre  $\text{As}_2\text{Se}_3$  caractérisée

Nous constatons d'un côté que les pertes totales sont élevées. Elles sont en grande partie dues à l'injection et à l'état de surface d'entrée (clivage) étant données les faibles pertes dues au verre  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

De l'autre côté, les mesures de l'aire effective de cette fibre par les deux méthodes de champ proche et champ lointain donnent deux résultats différents. Nous pensons que les valeurs données en champ lointain sont faussées par les fluctuations de puissances dues au fait que la fibre n'est pas parfaitement monomode.

Dans la figure 2.12 sont illustrées les spectres SPM obtenus pour une fibre  $\text{As}_2\text{Se}_3$  de longueur  $L = 60$  cm.

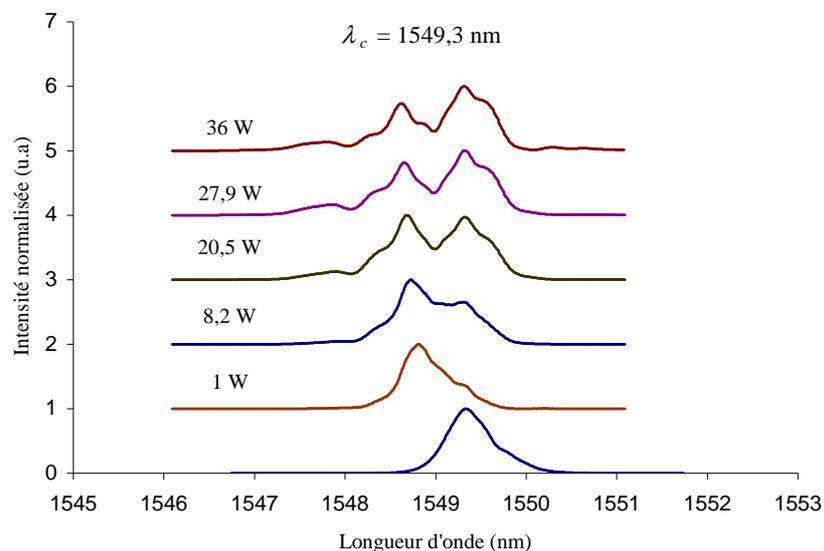


Figure 2. 12 - Observation de la SPM dans la fibre microstructurée  $\text{As}_2\text{Se}_3$   $\phi_{ext} = 127 \mu\text{m}$  de longueur 60 cm pour différentes puissances crêtes

L'impulsion observée sur l'OSA à l'entrée de la fibre  $\text{As}_2\text{Se}_3$  est "chirpée".

Nous remarquons bien un élargissement spectral de l'impulsion en sortie de la fibre  $\text{As}_2\text{Se}_3$  sur une longueur de 60 cm à partir d'un seuil de puissance  $P_{\text{crête}}$  de l'ordre de 1 W. Au delà d'une puissance injectée  $P_{\text{crête}} = 22,5$  W, il y a apparition de deux pics. Ceci est significatif d'un déphasage  $\phi_{\text{max}}$  de  $1,5 \pi$  rad.

En examinant les différents spectres de la figure 2.12, nous constatons qu'il existe une grande imprécision quant à la détermination d'un déphasage non-linéaire pour une puissance  $P_{\text{crête}}$  injectée. En effet, nous observons une saturation de l'élargissement spectral de l'impulsion pour différentes valeurs de puissances. Ceci empêche une estimation précise par SPM du coefficient de non-linéarité  $\gamma$  de la fibre  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Nous voulons maintenant déterminer les conditions d'application de cette technique pour la mesure de guides polymères.

### 2.3.3 Conditions d'application de la technique de mesure par SPM à des guides polymères non-linéaires

Le but étant de caractériser des guides polymères non-linéaires présentant un indice non-linéaire  $n_2$  de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  et des diamètres de mode à mi-hauteur de l'ordre de  $3,5 \mu\text{m}$ , nous voulons d'abord prédéfinir théoriquement les conditions nécessaires à l'observation d'un effet d'auto-modulation de phase dans de telles structures.

Dans le laboratoire, nous disposons d'une source qui peut délivrer jusqu'à une puissance crête de 50 W. Nous voulons rechercher dans ces conditions la longueur de guide nécessaire à la l'obtention d'un déphasage non-linéaire  $\phi_{\text{max}}$  qui soit clairement visible (quelques  $\pi$  radians).

En prenant une valeur pour  $n_2 = 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ , et une aire effective  $A_{\text{eff}}$  calculée =  $7,06 \mu\text{m}^2$ , le coefficient non-linéaire  $\gamma$  est de  $57 \text{ W}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  à la longueur d'onde 1550 nm. Il faut remarquer que le coefficient  $\gamma$  est ici  $10^4$  fois supérieur à celui d'une fibre silice standard (aussi pour la fibre DSF nous avons mesuré  $\gamma = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ W}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ). Dans le tableau 2.4 nous donnons les résultats de calcul des longueurs effectives de guide nécessaires à la visualisation de déphasages non-linéaires  $\phi_{\text{max}}$  allant de  $0,5 \pi$  à  $3,5 \pi$ .

$\phi_{\text{max}}$ (rad)	$\gamma$ ( $\text{W}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )	$P_{\text{crête}}$ (W)	$L_{\text{eff}}$ (cm)
$0,5 \pi$	57	50	0,05
$1,5 \pi$	57	50	0,16
$2,5 \pi$	57	50	0,27
$3,5 \pi$	57	50	0,38

Tableau 2. 4 - Longueurs d'interaction non-linéaire pour un guide polymère nécessaires à la visualisation de déphasages  $\phi_{\text{max}}$  allant de  $0,5 \pi$  à  $3,5 \pi$  (rad).

Nous trouvons que pour un guide aux caractéristiques citées plus haut et pour une puissance crête mise en jeu de 50 W, il suffirait d'une longueur d'interaction non-linéaire inférieure au centimètre pour la création de nouvelles fréquences dans le spectre initial de l'impulsion.

Si le polymère possède un indice non-linéaire  $n_2 = 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  (exemple du polymère PMMA fonctionnalisé avec des chromophores DR1), le coefficient non-linéaire du guide serait  $\gamma = 5,7 \text{ W}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  et les longueurs nécessaires à l'interaction non-linéaires devront être 10 fois plus grandes que celles trouvées dans le tableau 2.4 pour arriver au même déphasage non-linéaire. A titre d'exemple, il faudra, un guide polymère qui soit de longueur effective de 1,6 cm, pour visualiser l'apparition de deux pics dans le spectre du signal en sa sortie.

Pour se rapprocher encore plus des conditions réelles d'expérimentation il faut tenir compte de deux paramètres importants :

- L'atténuation dans le guide
- Les pertes de couplage fibre-guide polymère.

Les valeurs de longueurs calculées dans le tableau 2.4 sont celles nécessaires à l'interaction non-linéaire. Cependant, en considérant le facteur de pertes  $\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$  du guide, nous pourrions remonter à la longueur réelle de guide nécessaire à la caractérisation SPM dans ces conditions d'expérimentation.

Dans le tableau suivant, nous donnons la longueur réelle nécessaire à des valeurs de déphasage  $\phi_{max}$  de  $2,5\pi$  et de  $3,5\pi$  pour différentes valeurs d'atténuation linéaire du guide.

$\alpha \text{ (dB} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$	$\phi_{max} \text{ (rad)}$	$L_{eff} \text{ (cm)}$	$L_{réelle} \text{ (cm)}$
3	$2,5\pi$	0,27	0,31
	$3,5\pi$	0,38	0,45
5	$2,5\pi$	0,27	0,33
	$3,5\pi$	0,38	0,50
7	$2,5\pi$	0,27	0,36
	$3,5\pi$	0,38	0,60

Tableau 2. 5 - Longueurs réelles de guide nécessaires à la visualisation de déphasages  $\phi_{max}$  de  $2,5\pi$  et  $3,5\pi$  (rad)

Cependant, les pertes de couplage vont limiter les effets non-linéaires dans les guides. Il faudra donc plus de puissance pour pouvoir observer ces déphasages non-linéaires.

Nous présentons dans le tableau suivant, les puissances nécessaires à la caractérisation d'un guide en polymère non-linéaire ayant un  $n_2 = 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  présentant des pertes de propagation de l'ordre de  $5 \text{ dB} \cdot \text{cm}^{-1}$  et faisant  $1 \text{ cm}$  de longueur ( $L_{\text{eff}} = 0,59 \text{ cm}$ ) et dont les pertes de couplage en entrée de guide sont de  $5 \text{ dB}$ .

Pertes de couplage (dB)	$\phi_{\text{max}}$ (rad)	$\gamma$ ( $\text{W}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )	$L_{\text{eff}}$ (cm)	$P_{\text{crête}}$ (W)	$P_{\text{réelle}}$ (W)
5	$0,5\pi$	57	0,59	4,67	14,76
	$1,5\pi$	57	0,59	14,01	44,30
	$2,5\pi$	57	0,59	23,35	73,83

Tableau 2. 6 - Puissances nécessaires à la caractérisation de guides polymères de longueur  $L = 1 \text{ cm}$  avec pertes de couplage de  $5 \text{ dB}$

On voit d'après le Tableau 2.6 que les puissances nécessaires pour caractériser un guide en polymère ( $n_2 = 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ ) de longueur  $L = 1 \text{ cm}$  sont assez élevées.

Pour les polymères PMMA fonctionnalisés avec des chromophores DR1 ( $n_2$  de l'ordre de  $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ ), les valeurs de puissances nécessaires doivent être 10 fois plus élevées. La source dont nous disposons au laboratoire, ne permet pas d'atteindre de telles puissances crêtes (max de  $P_{\text{crête}} = 50 \text{ W}$ ). Ce qui constitue une vraie limite pour la caractérisation de tels guides polymères dans le laboratoire.

En conclusion, nous pouvons dire que la méthode SPM pour la caractérisation de guides polymères non-linéaires sur une faible longueur (de l'ordre de  $1 \text{ cm}$ ), nécessite des puissances crêtes élevées. Si en outre les pertes de couplage sont prises en compte les puissances disponibles devront être encore plus élevées. Ces facteurs limitent l'application de la technique de mesure par SPM pour la caractérisation des guides polymères non-linéaires.

Cette expérimentation est intéressante parce que l'on a besoin d'une seule source et que l'acquisition de données est simple. Cependant on s'aperçoit au vu de ces calculs que la puissance nécessaire peut être élevée si le matériau a une forte atténuation ou que son indice non-linéaire est moins important que prévu.

Passons maintenant aux conditions d'application de la technique de mesure par mélange à quatre ondes sur les guides polymères non-linéaires étudiés ici.

### 2.3.4 Conditions d'applications de la technique de mesure par mélange à quatre ondes à des guides polymères non-linéaires

Afin d'examiner l'application de la technique de mélange à quatre ondes sur des guides polymères non-linéaires, nous avons surtout voulu étudier les conditions en termes d'accord de phase.

Nous avons vu plus haut qu'il existe trois techniques pour la réalisation d'accord de phase. Nous choisissons d'utiliser la troisième technique (cf. 2.1.5) qui consiste à travailler en régime de dispersion anormale.

La condition d'accord de phase dans ce cas est donnée par l'équation (2.31) que nous rappelons ici :  $\beta_2 \Omega_s^2 = \gamma(P_1 + P_2)$

Le but est de déterminer pour des guides polymères non-linéaires les puissances de pompe+signal nécessaires pour la réalisation d'accord de phase (pour des écarts en fréquence entre pompe-signal fixés).

Prenons d'abord l'exemple d'un guide polymère en Poly(3-AlkylThiophène) aux caractéristiques suivantes :

Indice non-linéaire du matériau du guide  $n_2 = 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$

Diamètre de mode  $D$  à  $1/e^2 = 4 \text{ } \mu\text{m}$ , ce qui correspond à une aire effective  $A_{\text{eff}} = 12,56 \text{ } \mu\text{m}^2$

Dans ces conditions, le coefficient non-linéaire  $\gamma$  (calculé à  $\lambda = 1550 \text{ nm}$ ) vaut  $3,22 \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Dans le tableau suivant nous avons calculé les valeurs de puissances nécessaires à l'accord de phase pour des écarts de fréquences (pompe-signal) fixés.

$\Delta\lambda$ (nm)	$\Omega_s$ (GHz)	$\beta_2$ ( $\text{s}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ )	$\gamma$ ( $\text{W}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )	$P_1 + P_2$ (mW)
0,1	12,5	-3,186E-26	3,22	0,001
1	125	-3,186E-26	3,22	0,154
2	250	-3,186E-26	3,22	0,618
4	500	-3,186E-26	3,22	2,473

Tableau 2. 7 - Puissances nécessaires à l'accord de phase dans un guide polymère non-linéaire pour des écarts de fréquences fixés

Si le Poly(3-AThiophène) possède un indice  $n_2 = 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ , nous remarquons que les valeurs de puissances nécessaires à la réalisation de l'accord de phase dans le guide P3AT seront dix fois inférieures à celles trouvées dans le tableau 2.7, ce qui nous laisse dire que cette méthode de caractérisation en optique non-linéaire semble mieux adaptée pour voir un effet non-linéaire dans les guides P3AT.

Nous remarquons à ce niveau que les puissances nécessaires pour la réalisation d'accord de phase dans un guide polymère en P3AT sont pratiquement accessibles, contrairement à la méthode de caractérisation de guides polymères par auto-modulation de phase qui nécessite des sources de puissances très élevées.

Dans le cas des guides polymères à base de PMMA fonctionnalisés avec du DR1 ( $n_2 = -3,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ ), pour une même aire effective, le calcul du paramètre de non-linéarité du guide donne une valeur pour  $\gamma = -11,61 \cdot \text{W}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Le signe de  $\gamma$  étant négatif il en est de même pour le terme  $\Delta k_{NL}$ .

Dans ce cas de figure, l'accord de phase n'est possible que si le signe de  $\beta_2$  est positif. Dans la littérature, nous n'avons pas trouvé de données concernant le signe de  $\beta_2$ .

De plus nous avons besoin de deux sources dans la fenêtre de transmission du polymère. En outre nous ne connaissons pas précisément la dispersion chromatique autour de 1550 nm. Cette technique même si elle nous semble plus délicate à mettre en œuvre que la SPM pourrait peut être convenir car le niveau de puissance exigé est faible comparé à la technique par SPM

Dans la figure 2.13 nous présentons le schéma du banc expérimental monté au laboratoire que nous voulons utiliser pour la mesure du paramètre de non-linéarité des guides d'ondes polymères.

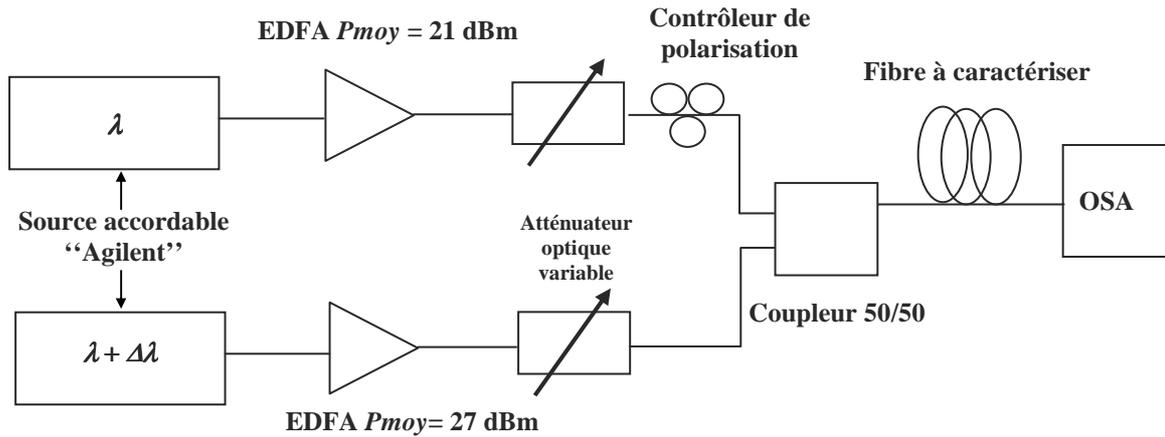


Figure 2. 13 - Schéma expérimental du banc de mesure par mélange à quatre ondes

Comme pour la technique de mesure par SPM, nous avons commencé par la caractérisation d'une fibre optique DSF de longueur  $L = 200$  m.

Les spectres de mesure de la fibre pour des écarts de fréquences entre les signaux d'entrées allant de 0,2 à 4 nm sont illustrés dans la figure 2.14.

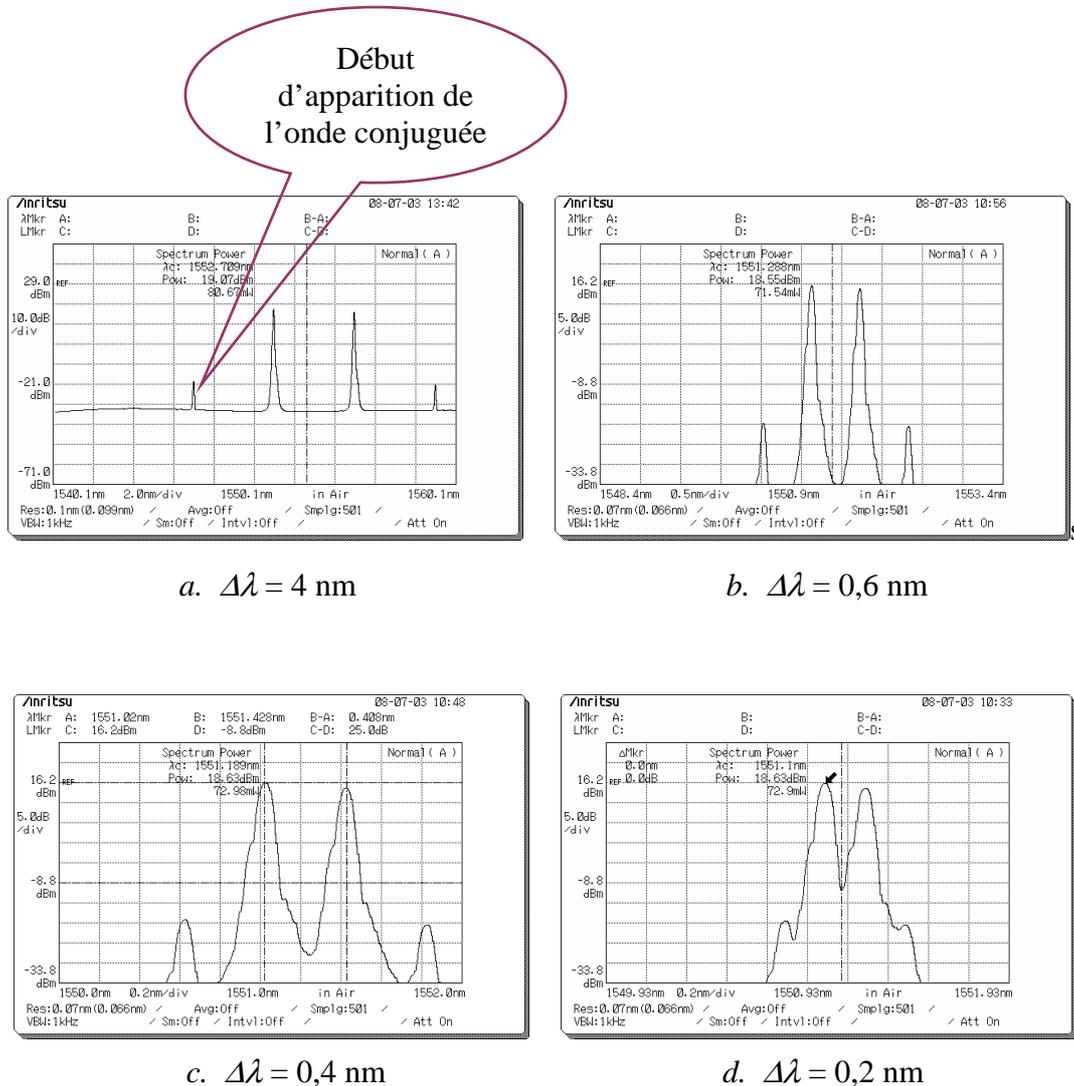


Figure 2. 14 (a à d)- Spectres du signal, de la pompe et des ondes conjuguées créées par FWM dans une fibre DSF  $L = 200$  m pour différents  $\Delta\lambda$

Sur les différents spectres de la figure 2.14, nous observons que la puissance de l'onde conjuguée augmente quand l'écart d'indice entre signaux à l'entrée de la fibre diminue.

L'étude dans ce chapitre a pour objectif de choisir une technique de mesure destinée à la caractérisation du paramètre de non-linéarité de guides à base des polymères d'étude. Les résultats de caractérisation seront présentés dans le dernier chapitre.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé par exposer quelques méthodes de caractérisation de matériaux en particuliers organiques afin de caractériser leurs propriétés non-linéaires d'ordre 3. Une étude comparative de ces méthodes ainsi que des conditions expérimentales de leur application nous a permis de sélectionner deux techniques de mesure que sont la technique par auto-modulation de phase et celle par mélange à quatre ondes. Ces deux techniques s'appliquent directement sur des guides et sont à priori à montages simples.

Nous avons monté au laboratoire pour la première fois un premier banc expérimental pour la mesure par SPM et avons réussi en caractérisant une fibre DSF de longueur 1 km à mesurer son paramètre de non-linéarité  $\gamma = 2 \text{ W}^{-1} \cdot \text{km}^{-1}$ . Ceci nous a permis de retrouver la valeur de l'indice non-linéaire  $n_2$  de la silice à partir des données expérimentales (en accord avec les valeurs citées dans la littérature).

Ensuite, afin de mieux maîtriser la technique de mesure par SPM, nous sommes passés à la mesure de fibres spéciales en verre de silice et en verre de chalcogénure de type  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Les valeurs de non-linéarités des verres de chalcogénure  $\text{As}_2\text{Se}_3$  se situent entre celles des matériaux organiques et de la silice. En caractérisant ces fibres nous avons observé un élargissement spectral dû à la SPM, cependant nous n'avons pas réussi à mesurer à partir des données expérimentales le coefficient de non-linéarité  $\gamma$  de la fibre non-linéaire utilisée. Ceci est en particulier dû à la grande incertitude sur la valeur du déphasage non-linéaire observé.

En ce qui concerne l'application de cette technique sur des guides polymères non-linéaires, nous avons commencé par examiner les conditions de mesure sur guides polymère ayant un indice  $n_2$  compris entre  $10^{-13}$  et  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ . Nous avons pris en considération deux paramètres importants à savoir, l'atténuation dans le guide et les pertes de couplage. Nous avons trouvé que les puissances nécessaires à la caractérisation de guides polymères de longueur de l'ordre de 1 cm par SPM sont élevées.

En ce qui concerne la méthode de caractérisation des guides par mélange à quatre ondes pour laquelle il est nécessaire de vérifier l'accord de phase dans le guide en polymère non-linéaire, les puissance calculées théoriquement pour mesurer des guides en polymères qui présentent un indice non-linéaire  $n_2$  de l'ordre de  $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  sont accessibles.

Les résultats de mesure des guides non-linéaires étudiées par ces deux techniques de caractérisation ONL seront présentés dans le chapitre 4.

Nous passons maintenant au chapitre 3 consacré à la conception de plusieurs configurations de guides en polymère non-linéaire Poly(3-AlkylThiophène). Nous présentons dans ce chapitre, les résultats d'une étude de simulation qui va nous permettre d'établir un dimensionnement adéquat pour le guide en Poly(3-AlkylThiophène) (dimensions et contraste d'indice) pour que l'interaction non-linéaire soit la plus efficace possible.



Chapitre

3

**Conception de différentes configurations  
de guides en polymères  
Poly(3-AlkylThiophène)s**



### 3 Conception de différentes configurations de guides en polymères Poly(3-AlkylThiophène)s

Ce chapitre est consacré à l'aspect théorique de la conception d'un guide d'onde optique monomode en polymère non-linéaire Poly(3-AlkylThiophène). Ce chapitre est organisé en deux parties.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons une description de la propagation de la lumière dans un guide d'onde. Nous passerons en revue les équations de Maxwell qui décrivent la propagation des ondes lumineuses dans un guide d'onde diélectrique ensuite nous parlerons des guides plan et de largeur limitée (rectangulaire).

Dans la deuxième partie du chapitre sera présenté le travail de simulation des caractéristiques optiques de guides polymères en Poly(3-AlkylThiophène) par des méthodes de calculs numériques. Notre étude de simulation a pour but de déterminer les paramètres opto-géométriques de différentes structures guidantes en P3ATs compatibles avec une propagation monomode présentant à la fois une faible aire effective du mode guidé et un bon confinement de l'énergie dans le guide.

L'objectif de la thèse étant l'étude de la mise en œuvre de guides monomodes en polymères non-linéaires, une étude de simulation constitue une première étape et un point de départ aux essais de mise en œuvre envisagés. Les différents résultats de simulation seront présentés et discutés en fin de chapitre.

#### 3.1 Généralités sur l'optique guidée

Les ondes lumineuses sont transportées d'un point d'émission à un point de réception par confinement dans des milieux diélectriques planaires ou à symétrie de révolution (fibres optiques).

Prenons l'exemple de la figure 3.1 où la structure est constituée d'un milieu d'indice  $n_c$  (cœur) entouré d'un milieu (gaine) d'indice  $n_g < n_c$ . Un rayon lumineux faisant un angle  $\theta$  tel que  $\cos\theta > n_g/n_c$  va subir une réflexion totale chaque fois qu'il va toucher l'interface cœur/gaine. Les réflexions totales successives du rayon sont à l'origine de son guidage dans la structure telles qu'illustrées sur la figure 3.1.

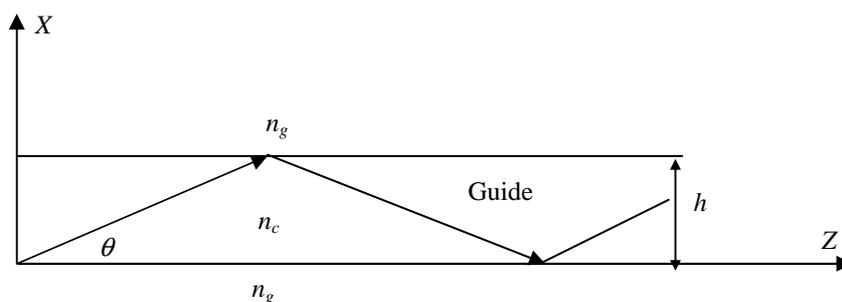


Figure 3. 1 - Trajectoire en zigzag d'un rayon dans le cœur d'un guide plan

La propagation des ondes optiques dans un milieu diélectrique est décrite par les équations de Maxwell qui sont données pour un milieu non chargé et non magnétique par :

$$\begin{aligned}
 \operatorname{div} \vec{D} &= 0 \text{ avec } \vec{D} = \epsilon \vec{E} \\
 \operatorname{div} \vec{H} &= 0 \text{ avec } \vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu} \\
 \operatorname{rot} \vec{E} &= -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\
 \operatorname{rot} \vec{H} &= \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}
 \end{aligned} \tag{3. 1}$$

Où  $\vec{E}$  représente le champ électrique,  $\vec{D}$  l'induction électrique.

$\vec{H}$  représente le champ magnétique,  $\vec{B}$  l'induction magnétique.

$\epsilon$  et  $\mu$  représentent respectivement la permittivité diélectrique et magnétique du milieu.

A partir de ces équations, il est possible d'établir l'équation de propagation générale de l'onde dans le milieu qui est donnée par :

$$(\nabla^2 - \mu_0 \epsilon \frac{\partial^2}{\partial t^2}) \psi(r, t) = 0 \tag{3. 2}$$

2)

Où  $\psi$  représente la fonction d'onde (champ électrique ou magnétique) dépendant des variables spatiales ( $r : x, y, z$ ) et temporelle ( $t$ ).

Pour les ondes monochromatiques de pulsation (fréquence radiale)  $\omega$ , la solution de l'équation (3.2) a la forme :

$$\psi(r, t) = \psi(r) e^{j\omega t} \tag{3. 3}$$

En substituant (3.3) dans (3.2), l'équation de propagation peut s'écrire :

$$(\nabla^2 + k_0^2 n(r)) \psi(r) = 0 \tag{3. 4}$$

Où  $k_0$  représente le module du vecteur d'onde donné par :

$$k_0 = \frac{\omega}{c} \tag{3. 5}$$

Une onde qui se propage dans la direction z peut s'écrire :

$$\psi(x, y) = \psi(x, y) e^{-i\beta z} \tag{3. 6}$$

où  $\beta$  représente la constante de propagation (composante du vecteur d'onde  $\vec{k}$ ) dans la direction z.

### 3.1.1 Guide d'onde plan

Dans un guide d'onde plan l'énergie reste piégée dans la direction  $x$  cependant les rayons lumineux vont s'étaler par diffraction suivant la direction  $y$ .

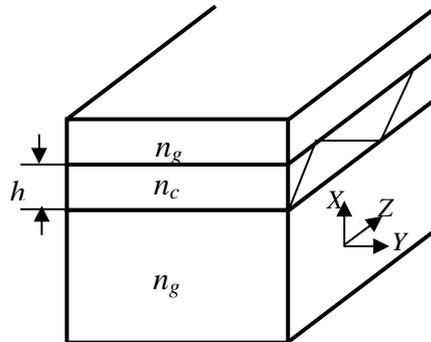


Figure 3. 2 - Guide plan à saut d'indice

En tenant compte de l'invariance selon la direction  $y$ , l'équation de la propagation peut s'écrire :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + (k_0^2 n_i^2 - \beta^2) \psi = 0 \quad (3.7)$$

Avec  $n_i$  l'indice de réfraction du milieu  $i$ .

Les solutions de l'équation (3.7) dépendent du signe de :  $k_0^2 n_i^2 - \beta^2$ . Elles sont soit des fonctions sinusoïdales si  $k_0^2 n_i^2 - \beta^2 > 0$ , soit des exponentielles si  $k_0^2 n_i^2 - \beta^2 < 0$ .

Pour obtenir la distribution du champ modal dans un guide plan, il faut chercher les solutions des équations de Maxwell en prenant en compte les conditions aux limites (continuité du champ et de sa dérivée) aux deux interfaces de la structure guidante ( $x = 0$  et  $x = h$ ). Ceci permet d'établir l'équation de dispersion pour laquelle les solutions représentent les modes guidés.

A titre d'exemple les profils de champ électrique pour les premiers modes de propagation dans les trois couches : film, substrat (gaine inférieure) et superstrat (gaine supérieure) d'un guide plan sont représentés sur la figure 3.3.

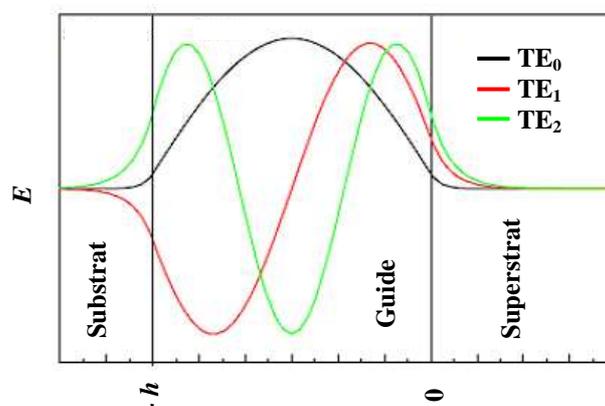


Figure 3. 3 - Profils spatiaux du champ électrique dans le film, substrat et superstrat d'un guide plan pour les premiers modes de propagation (\* TE : Transverse Electrique)

### 3.1.2 Guide d'onde rectangulaire

Le guide plan représente la structure la plus simple d'un guide d'onde cependant pour la plupart des applications en optique intégrée le confinement de l'énergie selon une seule direction n'est pas suffisant. Ce sont les guides rectangulaires qui permettent un confinement selon les deux directions  $x$  et  $y$ . Des exemples de guides rectangulaires sont donnés sur la figure 3.4.

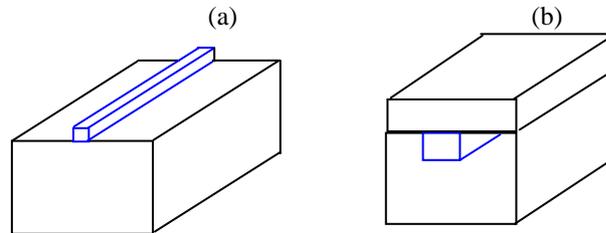


Figure 3. 4 - Exemples de guides rectangulaires :  
(a) Guide en relief et (b) guide "ridge" inversé

En ajoutant une autre dimension au guide confiné (2D), le problème de résolution de l'équation de propagation devient plus difficile. Cependant, pour un guide rectangulaire d'indice  $n_c$  entièrement entouré d'un milieu d'indice  $n_g$ , (figure 3.5) la méthode de l'indice effectif très utilisée en optique intégrée permet un calcul rapide des indices effectifs des modes guidés.

La méthode de l'indice effectif permet de ramener l'étude d'un problème à 2D à l'étude de 2 problèmes à 1D, c'est à dire à l'étude de 2 guides plans (cf. 3.1.1). En effet, en considérant une propagation suivant  $z$ , l'équation d'onde est d'abord résolue selon l'axe  $X$  pour obtenir un premier indice effectif  $n_{eff1}$  puis une nouvelle résolution de l'équation d'onde est effectuée selon l'axe  $Y$  en remplaçant l'indice réel de la zone guidante par  $n_{eff1}$ . Ainsi est calculé l'indice effectif final  $n_{eff2}$  du mode guidé [49].

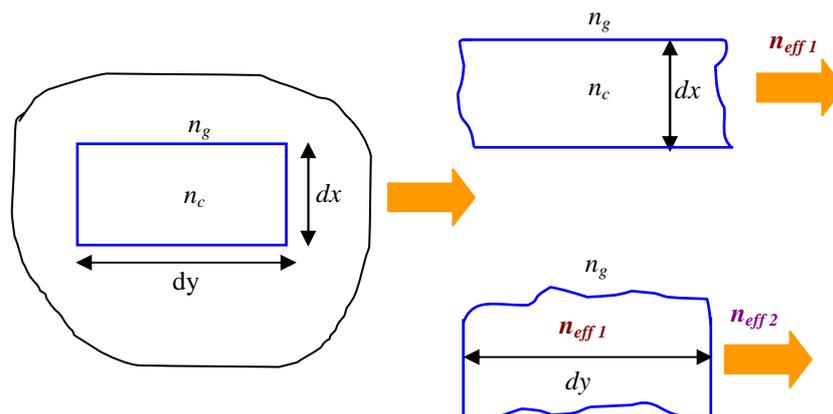


Figure 3. 5 - Schématisation de la décomposition d'un guide rectangulaire en deux guides plans selon la méthode de l'indice effectif

Cependant, pour des structures plus complexes, la résolution du problème de propagation requiert des méthodes de calculs numériques. Celles-ci sont beaucoup plus souples et permettent de calculer d'une manière rigoureuse des paramètres tels que l'indice effectif, la répartition spatiale (profil) du champ, ses dimensions (rayon du mode mesuré à  $1/e$  ou à mi hauteur de son maximum) et son facteur de confinement de l'énergie.

Après avoir introduit la propagation des ondes optiques dans des structures guidantes diélectriques à largeur limitée, nous passons maintenant à la deuxième partie de ce chapitre consacrée à la conception d'un guide d'onde optique monomode à base de polymère non-linéaire Poly(3-AlkylThiophène) (P3AT). Pour ce faire, le diagramme sur la figure 3.6 synthétise les étapes de la conception contenant les caractéristiques à prendre en compte pour la conception d'un guide optique monomode à base du polymère P3AT.

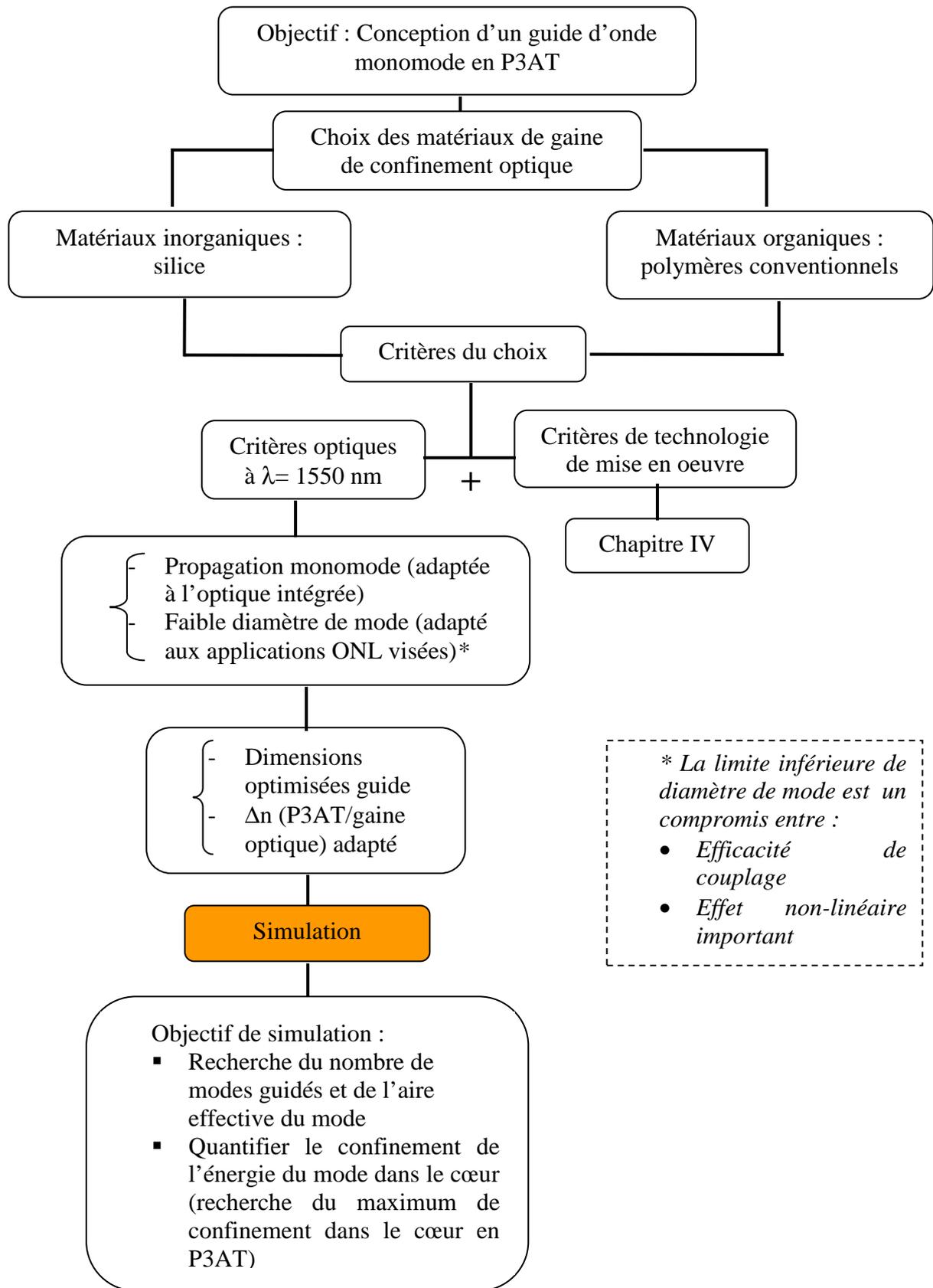


Figure 3. 6 - Diagramme des étapes nécessaires à la conception d'un guide optique monomode en P3AT

Une étude de simulation préalable à celle de mise en œuvre technologique d'un guide monomode en P3AT s'avère une première approche à sa réalisation pratique. En effet, elle permet de fournir une structure de départ à notre étude. Les études présentées avec d'une part des matériaux de gaine et d'autre part des structures de guides : "ridge", guides induits par rubans et "ridge" inversés se justifient car nous verrons plus loin que la plupart des combinaisons à priori les plus performantes (du point de vue de la caractérisation du mode) ne seront pas réalisables. Dans ce chapitre 3, nous avons regroupé les simulations des différentes structures de guides destinées à utiliser les P3ATs. Les réalisations de ces structures seront elles décrites dans le chapitre 4, ainsi que leurs caractérisations.

Dans ce qui suit nous présenterons l'ensemble des études de simulation effectuées où seuls les critères optiques seront pris en compte. Les critères de mise en œuvre technologique seront étudiés dans le chapitre 4.

### 3.2 Simulation de guides optiques en Poly(3-AlkylThiophène) pour la propagation monomode

En fonction de la gamme des matériaux et de masques disponibles au laboratoire CCLO, nous essaierons de trouver les conditions optimales de propagation (monomodicité + faible diamètre de mode + bon confinement de l'énergie du mode) et ce en jouant sur les dimensions des différentes composantes (couches) du guide et sur leurs indices.

#### 3.2.1 Choix des matériaux de confinement optique

Pour la réalisation technologique d'un guide monomode en P3AT, nous avons besoin de choisir un matériau pour la gaine optique qui a pour rôle de confiner l'onde lumineuse dans le matériau du cœur (P3AT). Outre les matériaux polymères classiques disponibles au laboratoire (PMMA<sup>3</sup>, PMMI<sup>4</sup>, PVCi<sup>5</sup> et PMATRIFE<sup>6</sup>), nous disposons de wafers de silicium recouverts d'une couche en matériau silice de 12  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'indice de réfraction de ces différents matériaux mesuré à la longueur d'onde 1550 nm est donné dans le tableau suivant.

Matériau	Indice de réfraction
Poly(3-AlkylThiophène)	1,622
PMMA	1,481
PMMI	1,522
PVCi non insolé	1,555
PMATRIFE	1,409
Silice	1,447

Tableau 3. 1- Indice de réfraction à  $\lambda = 1550$  nm des matériaux utilisés pour cette étude

<sup>3</sup> Poly(MéthAcrylate de Méthyle)

<sup>4</sup> Poly(MéthacryliMIdeMéthyle)

<sup>5</sup> Poly(Cinnamate de Vinyle)

<sup>6</sup> Poly(2,2,2trifluoroéthyleméthacrylate)

L'objectif de la thèse n'étant pas de développer un outil de calcul pour l'analyse de différentes configurations de structures de guides en P3ATs, nous voulons simplement établir via un outil de simulation numérique disponible au CCLO un dimensionnement de guide monomode optimisé du point de vue de la taille effective du mode guidé et de son énergie. Il sera question donc d'examiner à la longueur d'onde  $\lambda = 1550$  nm l'influence des écarts d'indices de réfraction (cœur-gaine) et de la taille du guide (dimensions des différentes couches) sur le caractère monomode, la taille du mode guidé ainsi que sur le confinement de l'énergie du mode dans le guide.

### 3.2.2 Outil de simulation et méthode de travail

Dans ce travail de thèse l'ensemble des simulations fournissant les caractéristiques brutes des guides destinés à la mise en œuvre ont été réalisées avec le logiciel OlympIOs Integrated Optics Software version 5.0/02 d'Alcatel Optronics. C'est un outil de simulation flexible et adaptable au dimensionnement des guides pour l'optique intégrée. Il permet un large choix de méthodes de calculs numériques (élémentaires et avancées) telles que : Effective Index Method, Marcatili, Finite Difference Generic, Film Mode Matching... Selon la complexité de la structure à simuler, le profil d'indice et les paramètres à calculer, il est choisi l'une ou l'autre méthode. Nous parlerons un peu plus loin du choix des méthodes utilisées pour nos structures mais avant, nous voulons présenter l'outil de simulation et la méthode de travail.

Pour effectuer le calcul numérique des caractéristiques du guide tels que le nombre de modes guidés, les indices effectifs associés, la répartition des lignes des champs, le pourcentage de confinement de l'énergie du mode...), il nous faut établir le dimensionnement de la structure à simuler, choisir les différents matériaux la constituant et indices associés et en dernier désigner une fenêtre pour le calcul.

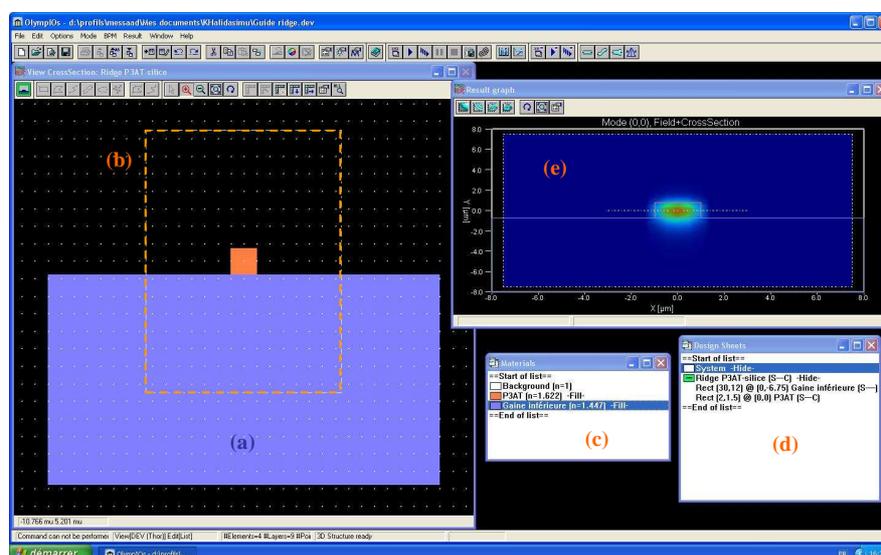
- Définition de la structure du guide

Le dimensionnement d'un guide d'onde consiste à combiner plusieurs objets (blocs) de formes rectangulaires puis à définir les matériaux et indices de réfraction (réel ou complexe) associés à chaque objet. Chacun des objets est défini par sa taille (dimensions) et sa position. Une fois la structure finale du guide d'onde établie, il est nécessaire de préciser l'élément de la structure qui va servir d'endroit (zone) pour le calcul de paramètres tels que le confinement.

- Définition de la fenêtre de calcul

La fenêtre de calcul est une zone définie par sa position, sa taille et son nombre de pixels. Le logiciel applique la méthode de calcul choisie sur chacun des pixels de la fenêtre. Plus le nombre de points de cette fenêtre est grand et plus le calcul est précis, le temps de calcul augmente aussi en conséquence.

A titre d'illustration, la figure 3.7 montre la fenêtre qui permet de saisir les paramètres de simulation pour le calcul des caractéristiques optiques du guide d'onde.



(a) Visualisation du guide, (b) Fenêtre de calcul, (c) Fenêtre pour définir le dimensionnement du guide, (d) Fenêtre pour définir les matériaux du guide, (e) Exemple d'un profil 2D du champ électrique calculé

Figure 3. 7 - Fenêtre principale du module du logiciel OlympIO

C'est le guide "ridge" qui constitue le point de départ de cette étude. Outre sa simplicité, au CCLO un savoir faire est acquis concernant la réalisation de "ridge" en polymères conventionnels. Cependant nous verrons plus loin que des difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre de guides "ridge" en P3AT par la technologie adoptée au laboratoire font que les essais de réalisation n'ont pas abouti. Ceci nous a amené à examiner la mise en œuvre d'autres alternatives au guide "ridge" telles que le guide induit par ruban (Strip Loaded Wave Guide) et le guide "ridge" inversé (Burried WaveGuide). Nous verrons plus en détails dans le chapitre 4 que ces deux configurations de guides offrent plus de flexibilité quant aux propriétés mécaniques du P3AT mais ici, comme pour le "ridge" nous rechercherons par une étude de simulation un dimensionnement optimisé pour ces deux structures.

Pour l'ensemble des configurations de guides examinées ici, nous avons utilisé la méthode des différences finies génériques (FD Generic) pour la configuration de guide "ridge" et "ridge" inversé et la méthode dite Film Mode Matching (FMM) pour le guide induit par ruban.

- Méthode FD Generic

L'analyse modale par "FD Generic" utilisée ici est fondée sur la méthode des différences finies [50] qui consiste en la discrétisation de la section transversale d'un guide en petites sections de forme rectangulaire. Cette méthode permet de calculer les modes guidés et ceux de fuite d'une manière très rigoureuse.

- Méthode FMM

La méthode dite de “Film Mode Matching” constitue un outil efficace de simulation pour une structure guidante composée d’un empilement de films. Elle consiste à rechercher les modes guidés dans chacun des films, à déterminer les modes ayant la même composante du vecteur d’onde dans la direction de propagation puis à accorder les distributions des champs aux différentes interfaces en ajustant leurs amplitudes dans chaque film. L’accord des amplitudes de champ aux interfaces n’est vérifié que pour certaines composantes du vecteur d’onde selon la direction de propagation. Cette méthode permet de simuler des guides à fort indice de réfraction.

Pour tous nos calculs nous choisissons de travailler à la longueur d’onde  $\lambda=1550$  nm en polarisation Transverse Electrique (TE). Dans ce qui suit nous présentons l’étude de simulation de guides monomodes en P3AT.

### 3.2.3 Simulation d’un guide “ridge” en Poly(3-AlkylThiophène)

L’architecture du guide “ridge” en P3AT que nous voulons réaliser est représentée sur la figure 3.8. Il est constitué d’une couche de confinement optique (gaine inférieure) sur laquelle est déposée l’arête en polymère P3AT, le tout est déposé sur un substrat de silicium ( $n = 3,4$  à 1550 nm) d’une épaisseur de quelques centaines de micromètres. Le superstrat étant l’air.

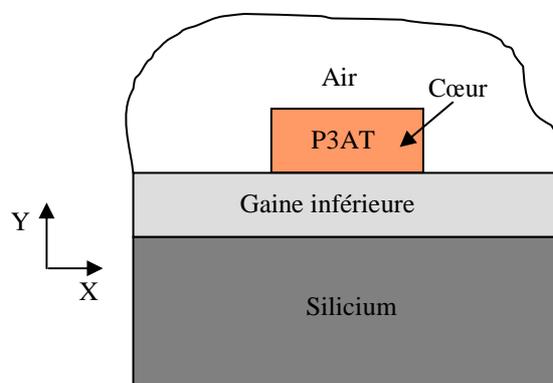


Figure 3. 8 - Architecture d’un guide “ridge” en P3AT

La gaine optique inférieure peut être soit une couche de polymère PMMI, PMMA ou PVCi de plusieurs micromètres d’épaisseur soit une couche de silice d’une épaisseur de 12  $\mu\text{m}$ .

L’indice de réfraction du P3AT est de 1,622 à la longueur d’onde 1550 nm et les indices de réfraction des matériaux PMATRIFE, PMMI, PMMA, PVCi et silice à la même longueur d’onde sont 1,409, 1,522 et 1,481, 1,555 et 1,447 respectivement.

Du point de vue optique, nous disposons d’une large gamme de  $\Delta n$  (P3AT-gaine) allant de 0,06 à 0,21.

Dans le tableau 3.2 sont données les caractéristiques opto-géométriques des “ridge” à simuler.

	Cœur du guide	Gaine inférieure	Epaisseur gaine ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta n$
1 <sup>er</sup> cas	P3AT	PVCi	4	0,06
2 <sup>ième</sup> cas		PMMI	4	0,10
3 <sup>ième</sup> cas		PMMA	4	0,14
4 <sup>ième</sup> cas		Silice	12	0,17
5 <sup>ième</sup> cas		PMATRIFE	4	0,21

Tableau 3. 2 - Structures des guides “ridge” P3AT à simuler

L’objectif de la simulation ici est de déterminer numériquement les dimensions du guide “ridge”, en particulier l’épaisseur de l’arête permettant la propagation d’un seul mode à faible aire effective et avec un maximum de confinement de l’onde lumineuse dans le cœur de la structure (en matériau non-linéaire). Pour chaque structure du tableau 3.2 et pour des largeurs fixées de guides “ridge” nous voulons déterminer l’épaisseur maximale  $h_{max}$  de l’arête vérifiant ces critères. Notons que les largeurs de guide correspondent aux largeurs des motifs sur le masque utilisé lors de l’étape de la photolithographie.

Sur la figure suivante nous présentons les différents paramètres nécessaires à la simulation d’un guide “ridge”.

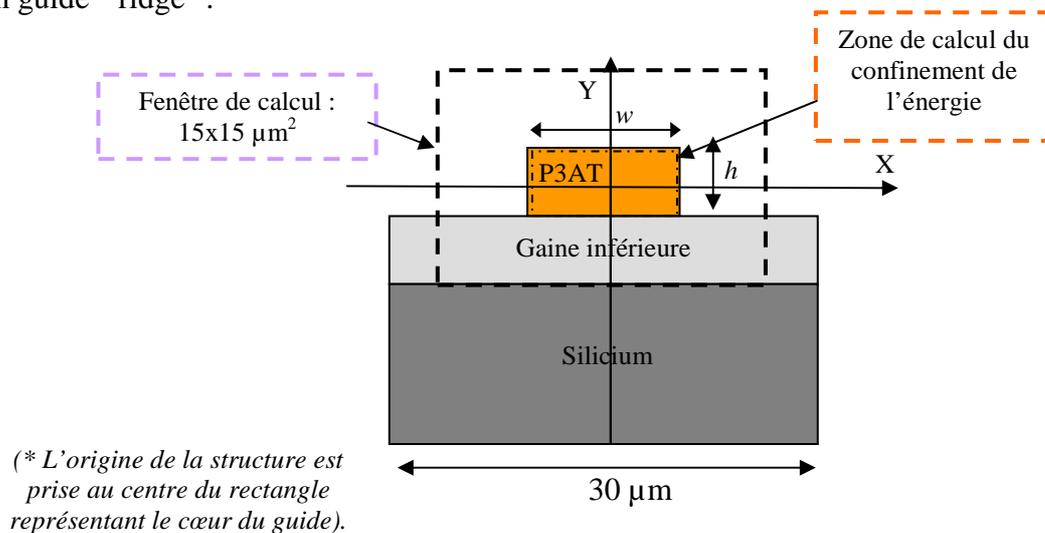


Figure 3. 9 - Paramètres de simulation du guide “ridge” P3AT

Dans les tableaux suivants nous présentons l’ensemble des résultats de simulation d’un guide “ridge” P3AT avec les différentes gaines optiques. Seront donnés les diamètres de mode horizontal et vertical calculés à mi-hauteur du maximum, FWHM (pour Full with of Half Maximum), l’aire effective  $A_{eff}$  et la densité d’énergie du mode (définie par le rapport de l’énergie confinée dans le cœur du guide à la taille du mode). Nous avons noté en italique la hauteur du “ridge” qui correspond à l’optimum de la densité d’énergie du mode guidé.

a) Ridge P3AT-PVCi ( $\Delta n = 0,06$ )

w. Guide ( $\mu\text{m}$ )	h Guide ( $\mu\text{m}$ )	$n_{eff}$	$D_x$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$D_y$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$A_{eff}$ (FWHM) ( $\mu\text{m}^2$ )	Nombre de modes	Confinement énergie du mode (%)	Densité d'énergie du mode (u.a)
2	1				/	0	/	/
	1,5	1,5512	1,21	1,23	4,67	1	38,86	8,32
	1,8	1,5588	1,21	1,33	5,05	1	68,27	13,51
	<b>2</b>	<b>1,5629</b>	<b>1,22</b>	<b>1,40</b>	<b>5,36</b>	<b>1</b>	<b>88,19</b>	<b>16,45</b>
	2,5	1,5702	1,21	1,64	6,23	1	90,22	14,44
	2,8	1,5733	1,21	1,77	6,72	1	90,01	13,39
	3	1,5750	1,21	1,85	7,03	1	93,33	13,27
4	0,8	1,5148	2,58	0,96	7,78	1	35,29	4,53
	1	1,5374	2,58	0,83	6,72	1	87,17	12,95
	1,5	1,5698	2,52	1,06	8,39	2	90,90	10,83

Tableau 3. 3 - Résultats de simulation du guide "ridge" P3AT-PVCi

b) "Ridge" P3AT-PMMI ( $\Delta n = 0,10$ )

w. Guide ( $\mu\text{m}$ )	h Guide ( $\mu\text{m}$ )	$n_{eff}$	$D_x$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$D_y$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$A_{eff}$ (FWHM) ( $\mu\text{m}^2$ )	Nombre de modes	Confinement énergie du mode (%)	* Densité d'énergie du mode (u.a)
2	1	/						
	1,5	1,5436	1,18	1,10	4,07	1	83,37	20,44
	<b>1,8</b>	<b>1,5537</b>	<b>1,19</b>	<b>1,21</b>	<b>4,52</b>	<b>1</b>	<b>84,44</b>	<b>18,66</b>
	2,5	1,5682	1,21	1,52	/	2	94,74*	/
4	0,8	1,5297	2,28	1,00	7,61	1	34,45	4,80
	1	/			/	/	/	/
	1,5	1,5713	2,12	1,1	/	2	87,82*	/

Tableau 3. 4 - Résultats de simulation du guide "ridge" P3AT-PMMI

\* Notons que dans le cas où la structure est désignée multimode, le confinement noté correspond au mode fondamental qui est le mode 0.

c) ‘Ridge’ P3AT-PMMA ( $\Delta n = 0,14$ )

$w$ . Guide ( $\mu\text{m}$ )	$h$ Guide ( $\mu\text{m}$ )	$n_{eff}$	$D_x$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$D_y$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$A_{eff}$ . (FWHM) ( $\mu\text{m}^2$ )	Nombre de modes	Confinement énergie du mode (%)	Densité D'énergie du mode (u.a)
2	0,8	/				0	/	
	1	1,5087	1,14	0,85	3,04	1	58,84	19,32
	<b>1,5</b>	<b>1,5385</b>	<b>1,17</b>	<b>1,04</b>	<b>3,82</b>	<b>1</b>	<b>90,68</b>	<b>23,72</b>
	2	1,5566	1,21	1,23	4,75	2	93,34	19,63
	2,8		/	/	/	2	/	/
4	0,5	/	/	/	/	0	/	/
	0,8	1,5185	2,16	0,77	5,22	1	51,51	9,85

Tableau 3. 5 - Résultats de simulation du guide ‘ridge’ P3AT-PMMA

d) ‘Ridge’ P3AT-silice ( $\Delta n = 0,17$ )

$w$ . Guide ( $\mu\text{m}$ )	$h$ Guide ( $\mu\text{m}$ )	$n_{eff}$	$D_x$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$D_y$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$A_{eff}$ . (FWHM) ( $\mu\text{m}^2$ )	Nombre de modes	Confinement énergie du mode (%)	Densité d'énergie du mode (u.a)
2	0,5	/	/	/	/	0	/	/
	0,8	1,4801	1,13	0,9	3,19	1	21,38	6,70
	<b>1</b>	<b>1,5045</b>	<b>1,11</b>	<b>0,85</b>	<b>2,96</b>	<b>1</b>	<b>90,77</b>	<b>30,64</b>
	1,5	1,5363	1,11	1,04	3,62	1	91,91	25,34
	2	1,5544	1,25	1,21	/	2	84,12	17,70
4	0,5	/	/	/	/	0	/	/
	0,8	1,5108	2,13	0,85	5,68	1	51,61	9,07
	1	1,5338	2,11	0,84	/	2	94,09	/

Tableau 3. 6 - Résultats de simulation du guide ‘ridge’ P3AT-silice

d) ‘Ridge’ P3AT-PMATRIFE ( $\Delta n = 0,21$ )

Ces guides présentent un fort contraste d'indice cœur-gaine ( $\Delta n > 20\%$ ), les résultats de calcul numérique par la méthode de FD Generic prédit un guide multimode pour une épaisseur  $h \geq 1 \mu\text{m}$ .

Nous voulons signaler que dans un souci de renforcer le dimensionnement des structures souhaitées, nous avons simulé l'ensemble de ces guides ‘ridge’ avec la méthode simplifiée de l'indice effectif. Les résultats obtenus sont très comparables à ceux donnés par la méthode FD-Generique surtout en termes d'indices effectifs et de taille du mode.

En analysant ces différents résultats en particulier pour les guides de largeur  $2\ \mu\text{m}$ , nous avons trouvé que la densité d'énergie du mode évolue de la manière suivante :

- D'abord pour une faible épaisseur de P3AT, l'énergie fuit plus vers la gaine inférieure. Le faible confinement d'énergie dans le guide se traduit donc par une faible densité d'énergie du mode.
- Ensuite pour une épaisseur d'arrête de "ridge" de plus en plus grande, le mode se confine de mieux en mieux dans le guide. Ceci fait que la densité d'énergie du mode augmente jusqu'à atteindre un maximum. Cependant, comme la taille du mode augmente avec les dimensions du guide, le mode fondamental va perdre de sa densité d'énergie et les premiers modes d'ordre supérieur font leur apparition.
- Entre ces deux phases, il existe un point optimal en termes de densité d'énergie du mode qui correspond donc à un guide aux dimensions vérifiant à la fois un maximum de confinement d'énergie pour une faible taille de mode (faible  $A_{eff}$ ).

Comparé aux guides de largeurs  $4\ \mu\text{m}$ , nous remarquons que ce sont les guides "ridge" de largeur  $2\ \mu\text{m}$  qui présentent un bon compromis, faible  $A_{eff}$  et maximum de confinement d'énergie dans le coeur.

Pour des dimensions de guides identiques mais pour un écart d'indice  $\Delta n$  (coeur-gaine inférieure) différent, la densité d'énergie du mode est la meilleure pour un fort  $\Delta n$ . En effet, pour un fort  $\Delta n$ , la taille effective du mode guidé est faible. Ce sont donc les "ridge" P3AT-silice ( $\Delta n = 0,17$ ) qui présentent les plus faibles tailles de mode comparés à ceux P3AT-PMMI ( $\Delta n = 0,1$ ), P3AT-PMMA ( $\Delta n = 0,14$ ) et P3AT-PVCi ( $\Delta n = 0,06$ ).

C'est le guide "ridge" P3AT-silice aux dimensions  $w \times h = 2 \times 1\ \mu\text{m}^2$  qui présente une meilleure densité d'énergie cependant le mode qui lui est associé est elliptique. Le guide "ridge" P3AT-silice au mode le plus circulaire est celui de largeur  $2\ \mu\text{m}$  et d'épaisseur  $1,5\ \mu\text{m}$ .

En ce qui concerne le guide "ridge" P3AT-PMATRIFE, étant donné le fort contraste d'indice que présente ce guide ( $\Delta n > 20\%$ ), il est monmode pour une épaisseur  $h = 0,8\ \mu\text{m}$  avec une aire effective du mode de l'ordre de  $2,25\ \mu\text{m}^2$ . C'est la plus faible aire effective qu'on ait eue jusqu'ici cependant pour ce guide le confinement d'énergie dans le coeur P3AT n'excède pas  $60\%$  ce qui fait que la densité d'énergie du mode reste plus faible comparée à celle du "ridge" P3AT-silice.

A partir de ces résultats, nous avons tracé l'évolution de l'aire effective calculée à mi-hauteur en fonction du contraste d'indice (cœur P3AT-gaine optique inférieure).

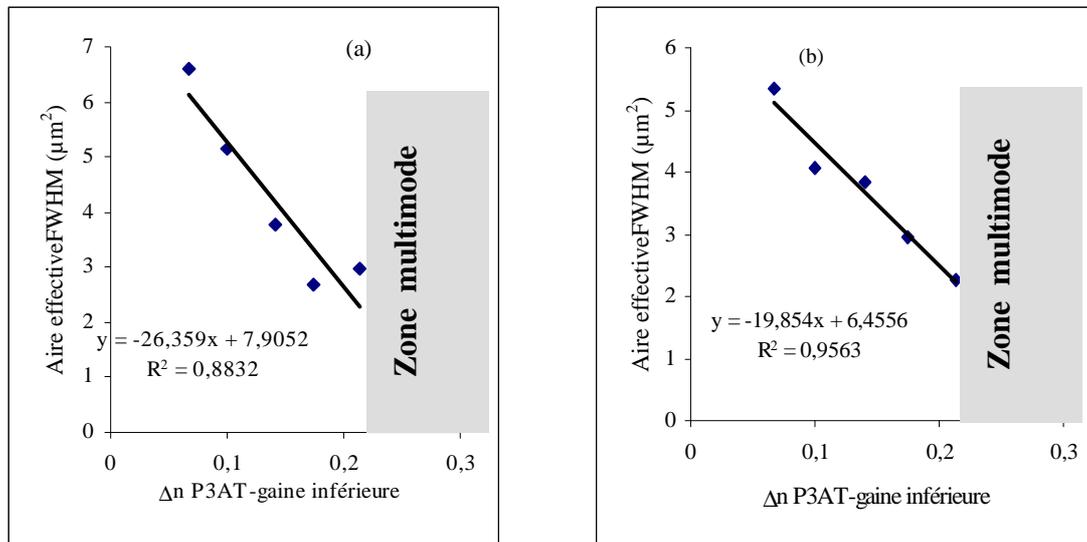


Figure 3. 10 - Evolution de l'aire effective du mode dans un guide "ridge" en fonction de  $\Delta n$  calculée par la méthode : (a) indice effectif et (b) FD Generic

Sur les graphes de la figure 3.10 les résultats de calcul par les deux méthodes montrent une décroissance linéaire de l'aire effective  $A_{eff}$  (FWHM) du mode guidé en fonction du contraste d'indice  $\Delta n$  (cœur P3AT-gaine inférieure). Or, pour un fort contraste d'indice (zones hachurées sur la figure 3.10), la structure "ridge" est très vite multimode (pour une faible épaisseur  $h$ ).

Au vu de ces différents résultats de simulation, ce sont les guides "ridge" P3AT avec gaine optique en matériau silice qui sont les plus avantageux du point de vue des applications visées en optique non-linéaire. Pour la réalisation technologique d'un guide "ridge" P3AT, se rajouteront des critères de mise en œuvre qui vont définir le choix final du "ridge" à mettre en œuvre. Ceci sera discuté plus en détails dans le chapitre 4.

A ce niveau nous retenons donc une structure "ridge" P3AT-silice aux dimensions  $w \times h = 2 \times 1 \mu\text{m}^2$  avec  $A_{eff}$  théorique de l'ordre de  $3 \mu\text{m}^2$ . En même temps nous notons aussi que pour  $h = 1,5 \mu\text{m}$  l'aire effective est de  $3,6 \mu\text{m}^2$ .

Après avoir simulé la structure du "ridge" en P3AT, nous allons passer maintenant à la simulation des deux autres configurations de guides optiques qui présentent l'avantage de ne pas graver la couche en polymère non-linéaire si les propriétés physiques du matériau ne s'y prêtent pas. Ces deux types de guides sont les guides induits par rubans (SLWG en anglais) et les guides en arête "ridge" inversée (ou buried waveguide en anglais). L'étude de ces deux structures guidantes sont nouvelles au CCLO. De ce fait, sera présentée d'abord une étude de validation de ces nouveaux guides appliquée à des matériaux polymères classiques. Nous commençons par la structure dite SLWG puis celle du guide "ridge" inversé.

### 3.2.4 Dimensionnement d'un guide induit par ruban (SLWG pour Strip Loaded WaveGuide)

#### 3.2.4.1 Principe du guidage induit par ruban

En chargeant un ruban en matériau diélectrique de faible indice  $n$  en surface d'un guide plan (film) d'indice  $n_f$ , il est possible d'induire un guidage selon deux dimensions (2D) dans le film [2] tel qu'illustré sur la figure 3.11.

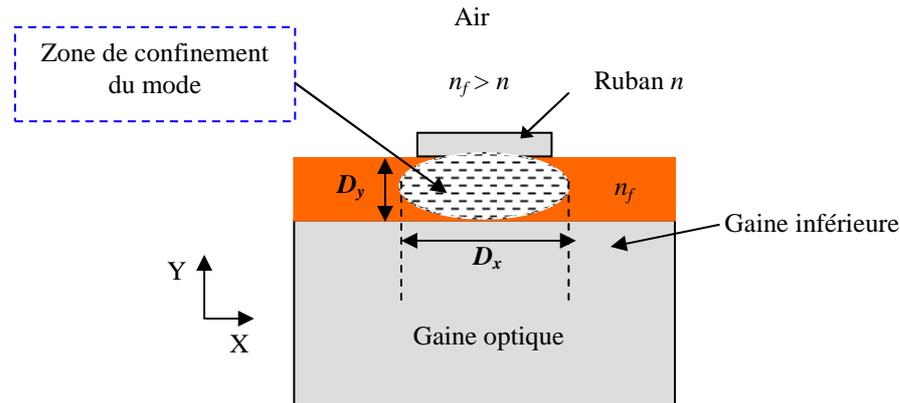


Figure 3.11 - Zone de confinement de l'onde optique dans un guide induit par ruban

La présence du ruban d'indice supérieur à l'air sur la couche guidante, vient modifier et augmenter localement l'indice effectif du film vu par l'onde optique créant ainsi une zone de cœur permettant le guidage de la lumière (figure 3.11).

Le grand avantage d'une structure où le guidage est induit dans un film par la présence du ruban en comparaison avec le guide "ridge" est qu'il n'est pas nécessaire de venir graver la couche du cœur pour délimiter la zone de confinement de l'onde optique.

L'objectif ici est la mise en œuvre de guides monomodes SLWGs en P3AT. Cependant ce nouveau type de guides nécessite d'être d'abord testé pour validation avec des polymères classiques pour lesquels les propriétés optiques et physiques sont connues. Il est jugé donc utile de mener une première étude de validation du guidage induit par ruban dans un film polymère conventionnel. Cette étude a été menée par Chloé Prigent dans le cadre de son stage d'ingénieur au CCLO.

Sur la figure 3.12 sont représentés les paramètres pris en compte lors de la simulation des SLWGs.

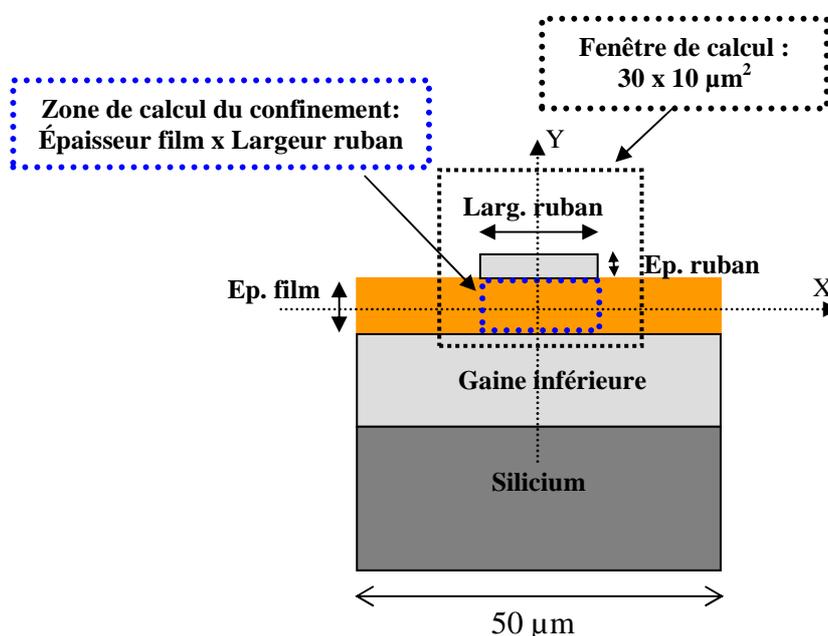


Figure 3. 12 - Schéma descriptif des paramètres pris en compte pour la simulation du SLWG à base de polymères classiques

Les dimensions à optimiser sont dans ce cas, l'épaisseur du film guidant d'un côté, et l'épaisseur et la largeur du ruban d'un autre côté. L'idée est de voir l'effet de chacun de ces trois paramètres sur le caractère monomode du guide ainsi que sur la taille du mode et son énergie sous le ruban.

Le masque disponible est un masque de guides droits possédant des largeurs de motifs de 2, 4, 6, 8, 10 µm. Ces dimensions fixes vont donc constituer les largeurs du ruban. Pour la réalisation technologique, le choix de polymères classiques destinés à tester la réalisation de SLWG s'est porté sur le couple PMMI-PMATRIFE.

Ayant l'indice le plus faible c'est le PMATRIFE qui est désigné pour constituer la gaine de confinement optique inférieure. La structure à simuler est constituée donc d'un film en PMMI (film), d'une gaine inférieure et d'un ruban en PMATRIFE, telle que donnée dans le tableau 3.7.

SLWG en polymères classiques	Gaine inférieure (tampon)	Film	Ruban	$\Delta n$ (Film-Ruban)
	PMATRIFE	PMMI	PMATRIFE	0,11

Tableau 3. 7 - Structure du SLWG en polymère classique modélisé

Pour le SLWG, la simulation consiste à fixer une largeur de ruban (2, 4, 6, 8 ou 10 µm) et à faire varier l'épaisseur du ruban d'un pas de 0,1 µm tout en optimisant l'épaisseur de film guidant dans une condition de guidage monomode. Nous passons maintenant à l'étude de simulation de structures SLWGs.

### 3.2.4.2 Simulation de SLWGs à base de polymères classiques

La méthode utilisée est celle de « Film Mode Matching ». Dans le tableau 3.8 nous présentons les résultats du calcul numérique des caractéristiques optimisées de guides SLWGs à base de polymères PMMI-PMATRIFE.

Larg. Ruban PMATRIFE (μm)	Ep. Ruban PMATRIFE (μm)	Ep. Film PMMI (μm)	$n_{eff}$	Confinement énergie du mode (%)
2	1,2	0,8	1,4439	42,2
4	0,6	1,3	1,4762	68,6
6	0,5	1,6	1,4871	76,3
8	0,5	2,1	1,4982	77,2
<b>10</b>	<b>0,6</b>	<b>2,6</b>	<b>1,5087</b>	<b>81,0</b>

Tableau 3. 8 - Résultats de simulation de guides SLWGs PMMI-PMATRIFE

- Pour cette configuration de SLWG, l'épaisseur du film PMMI doit être de 1,7 à 2,6 μm pour vérifier un confinement de l'énergie du mode sous le ruban suffisant (> 75 %).
- Le confinement de l'énergie du mode sous le ruban est d'autant meilleur que les dimensions du ruban en particulier sa largeur est grande cependant, le nombre et les dimensions de modes guidés augmentent en conséquence.

Du point de vue de la technologie de réalisation de SLWGs à base de polymères classiques, l'objectif principal est de vérifier les conditions de propagation. Des essais de réalisation technologique de SLWGs avec le couple PMMI-PMATRIFE aux dimensions suivantes ont été entrepris : épaisseur de ruban PMATRIFE 0,4 μm et épaisseur de film PMMI 2,5 μm. dans le tableau 3.9 nous présentons les résultats de calcul théorique par la méthode FMM de ces SLWGs pour différentes largeurs de ruban.

Largeur ruban (μm)	Diamètres de mode (FWHM)	
	$D_x$ (μm)	$D_y$ (μm)
6	14,0	2,6
8	13,5	2,6
10	14,5	2,6

Tableau 3. 9 - Caractéristiques théoriques à 1550 nm de SLWGs réalisés en polymères classiques

Nous présenterons dans le chapitre IV les résultats d'élaboration technologique de SLWGs à base de PMMI-PMATRIFE puis l'étude de mise en œuvre appliquée au matériau P3AT mais avant cela, dans le paragraphe suivant seront présentés les résultats de simulation par la méthode de FMM de SLWGs P3AT-PMMI.

### 3.2.4.3 Dimensionnement de SLWGs à base de Poly(3-AlkylThiophène)

Nous voulons réaliser un SLWG dont le film (milieu de guidage) est à base de P3AT. Pour cela nous choisissons une structure de SLWG dont la gaine optique inférieure est la silice et le ruban est le PMMI (figure 3.13). Le matériau du ruban devant être traité par photolithographie afin de délimiter la largeur et l'épaisseur du ruban, nous avons choisi le PMMI pour sa bonne tenue mécanique.

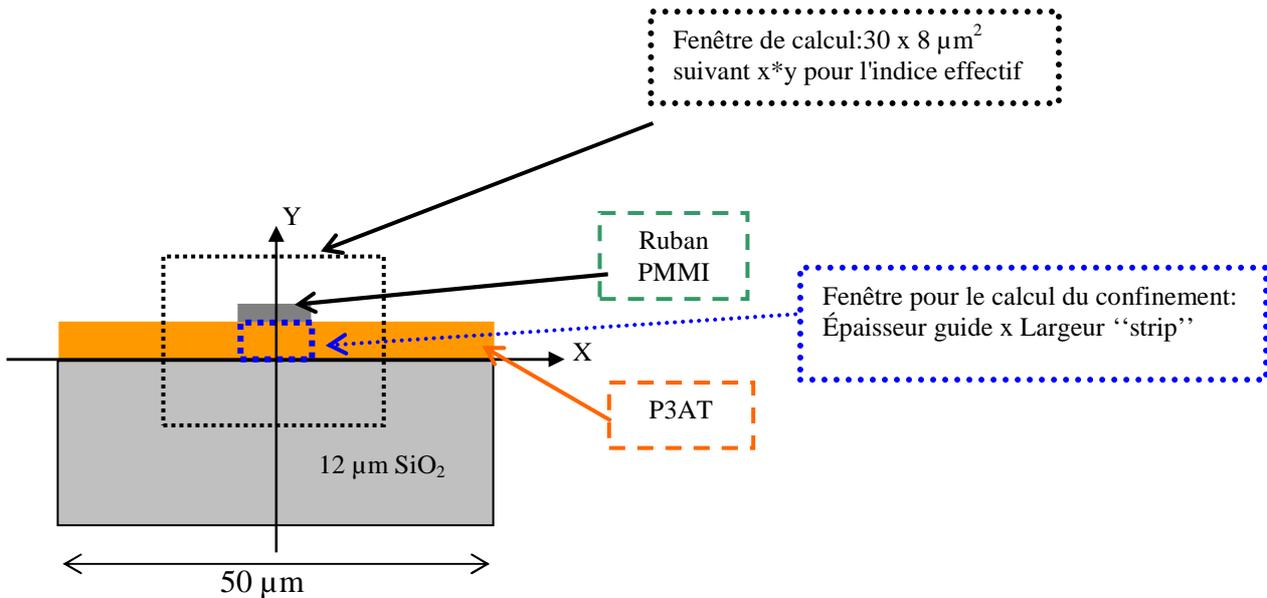


Figure 3. 13 - Dimensionnement du SLWG à simuler

De la même manière que pour la simulation de guides SLWGs en polymères classiques, il faut chercher le meilleur compromis entre l'épaisseur de film P3AT et du ruban PMMI pour les différentes largeurs fixes 2, 4, 6, 8 et 10  $\mu\text{m}$ . Nous présentons dans ce qui suit les résultats de simulation numérique des guides SLWGs monomodes à base de P3AT. Dans le tableau suivant nous présentons les résultats de simulation de guides SLWG en P3AT/PMMI.

Larg. Ruban PMMI ( $\mu\text{m}$ )	Ép. Ruban PMMI ( $\mu\text{m}$ )	Ép. Film P3AT ( $\mu\text{m}$ )	$n_{eff}$	$D_y$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$D_x$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$A_{eff.}$ (FWHM) ( $\mu\text{m}^2$ )	Confinement du mode énergie du mode (%)	Densité d'énergie du mode (u.a)
10	0,2	2,3	1,6080				81,93	
	0,3	2,5	1,6111	1,60	8,19	41,16	82,97	2,00
	0,4	2,7	1,6134	1,71	8,27	44,42	82,38	1,85
	0,5	2,6	1,6126	1,67	7,92	41,55	84,75	2,03
	0,6	2,6	1,6126	1,67	7,81	40,97	85,34	2,08
8	0,2	2	1,6026	1,33	6,82	28,49	79,86	2,80
	0,3	2,2	1,6067	1,45	6,75	30,74	80,68	2,62
	0,4	2,2	1,6071	1,46	6,49	29,76	82,58	2,77
	0,5	2,2	1,6073	1,47	6,37	29,41	83,52	2,83
	0,6	2,5	1,6113	1,62	6,74	34,30	80,43	2,34
6	0,2	1,4	1,5840	1,03	4,87	15,75	79,59	5,05
	0,3	1,6	1,5927	1,15	4,88	17,63	80,38	4,55
	0,4	1,6	1,5934	1,16	4,69	17,09	81,76	4,78
	0,5	1,8	1,5992	1,27	4,87	19,43	80,50	4,14
	0,6	2	1,6036				78,48	
4	0,2	1	1,5586	0,68	2,88	6,15	71,45	11,61
	0,3	1	1,5611	0,86	3,15	8,51	73,87	8,67
	0,4	1,2	1,5754	0,97	3,27	9,96	74,67	7,49
	0,5	1,2	1,5762	0,98	3,19	9,82	75,26	7,70
	0,6	1,4	1,5858	1,08	3,41	11,56	73,96	6,39

Tableau 3. 10 - Résultats de simulation des SLWGs à base de P3AT-PMMI-silice

A titre d'illustration, le profil du champ électrique dans le SLWG présentant le meilleur confinement est donné sur la figure 3.14

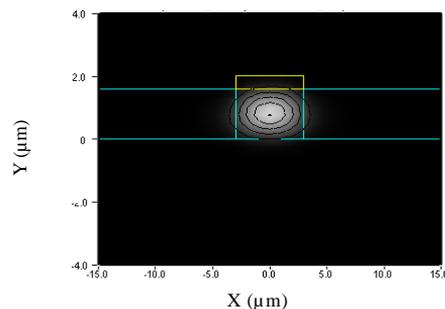


Figure 3. 14 - Répartitions spatiales (2D) des lignes du champ électrique d'un SLWG (Film P3AT  $h = 1,6 \mu\text{m}$ , Ruban PMMI:  $w \times h = 6 \times 0,4 \mu\text{m}^2$ )

- Comme pour les SLWGs en polymères classiques, à partir des données théoriques du tableau 3.10, nous remarquons que l'aire effective du mode guidé augmente pour une épaisseur du film P3AT et des dimensions de ruban grandes.

- Ce sont les SLWGs aux largeurs de ruban  $4 \mu\text{m}$  qui présentent les plus faibles aires effectives des modes guidés ( $A_{\text{eff}}$  calculée à mi-hauteur est autour de  $10 \mu\text{m}^2$ ).
- Les modes guidés dans les SLWG sont très elliptiques.
- L'aire effective des modes guidés dans les SLWGs P3AT aux dimensions optimisées est plus de trois fois plus grande comparée à celle calculée pour les "ridge" P3AT.

L'objectif de l'étude de simulation du SLWG en P3AT est aussi de rechercher une structure optimisée en termes d'aire effective et de confinement d'énergie du mode, nous remarquons que le meilleur confinement est vérifié pour les grandes largeurs de ruban cependant pour un ruban large, le mode devient plus elliptique suivant la direction X (augmentation de l'aire effective). De ce fait, si l'on privilégie le maximum de confinement du mode, il faut viser une largeur de ruban PMMI  $> 8 \mu\text{m}$  (ép. P3AT =  $2,6 \mu\text{m}$ ) pour atteindre un confinement  $> 80 \%$  et si l'on privilégie une faible aire effective, il nous faut viser un ruban PMMI d'une largeur de  $4 \mu\text{m}$  (ép. P3AT =  $1,2 \mu\text{m}$ ). Afin de tester les caractéristiques de réalisation de chacune de ces structures SLWG, nous avons décidé d'entamer la réalisation des deux (Cf. chapitre 4).

Epaisseur ruban PMMI ( $\mu\text{m}$ )	Largeur ruban PMMI ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur film P3AT ( $\mu\text{m}$ )	Confinement (%)
0,5	6	1,6	83,5
0,6	10	2,6	85,3

Tableau 3. 11 - Caractéristiques brutes des SLWGs P3AT-PMMI destinés à la mise en œuvre technologique

La dernière structure de guides P3ATs que nous voulons tester est celle du guide "ridge" inversé. La configuration du guide "ridge" inversé semble à priori la mieux adaptée aux propriétés thermomécaniques du P3AT comparée au ridge et SLWG P3AT. Nous allons donc passer à l'étude de simulation concernant cette structure guidante.

### 3.2.5 Dimensionnement d'un guide "ridge" inversé (Buried Waveguide)

L'architecture d'un guide "ridge" inversé est illustrée sur la figure 3.15. La mise en œuvre technologique d'une telle structure consiste à créer des ouvertures de dimensions (hauteur  $h$  x largeur  $w$ ) dans une gaine optique puis de remplir ces ouvertures avec le matériau du cœur.

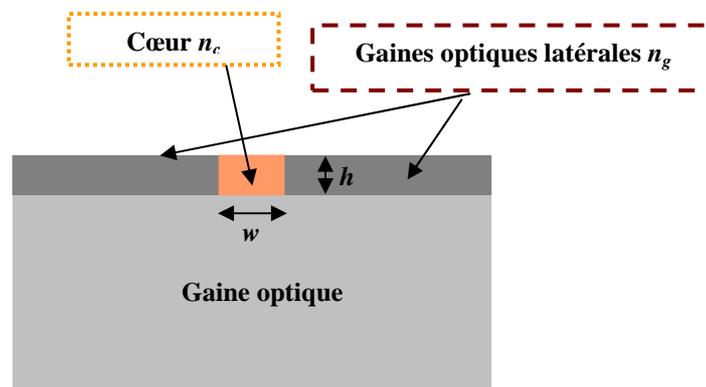


Figure 3. 15 - Architecture d'un guide "ridge" inversé

Pour cette étude, nous voulons créer des ouvertures dans un premier film polymère d'indice  $n_g$  avec la technique de photolithographie-gravure plasma puis de remplir ces creux avec un deuxième polymère (d'indice  $n_c$  plus élevé que  $n_g$ ) par la technique de "spin-coating".

Du point de vue de la technologie de réalisation, le remplissage des ouvertures créées se faisant par la technique du "spin-coating", ceci entraîne la présence d'une surcouche (excès du polymère de cœur). En effet, le polymère sous forme de solution pénètre dans les ouvertures (creux) mais se dépose aussi sur la surface de la structure. La simulation des guides "ridge" inversés se fera donc en deux étapes :

- D'abord la simulation avec différents couples de polymères pour voir l'effet du contraste d'indice  $\Delta n$  sur la nature du guidage et du confinement. Ensuite pour chaque couple de polymères la simulation avec différentes valeurs de profondeur (notée  $h$ ) et de largeur (notée  $w$ ) de la zone du cœur.
- Ensuite après avoir déterminé pour chaque structure les dimensions optimales pour un meilleur confinement, nous voulons simuler une deuxième structure où on prend en considération la présence de cette surcouche afin de voir l'effet de la surcouche sur le confinement de l'onde optique dans la zone du cœur,

La simulation de cette nouvelle structure (avec surcouche) nous renseignera sur l'influence de l'épaisseur de la surcouche sur le confinement de l'onde optique dans le cœur du guide.

Comme pour le guide SLWG, Nous voulons commencer d'abord par valider ce type de structures guidantes en étudiant un guide "ridge" inversé élaboré entièrement avec des polymères classiques. Une première simulation sera donc consacrée à des guides "ridge" inversés à base de polymères conventionnels dans l'objectif de déterminer la structure optique (indices des matériaux et dimensions) la mieux adaptée à une propagation monomode avec un fort confinement de la lumière dans la zone du cœur. Nous passerons ensuite à la simulation de guides "ridge" inversés à base de Poly(3-AlkylThiophène)s.

### *3.2.5.1 Dimensionnement de guides "ridge" inversés à base de polymères classiques*

La première simulation est faite avec le couple de matériaux connus PMMI-PMMA. La structure que nous voulons simuler est constituée d'une gaine optique inférieure en silice, d'un cœur en PMMI et de gaines optiques latérales en PMMA (de part et d'autre du cœur), le substrat étant l'air d'indice 1. Le tout est déposé sur un wafer de silicium.

Les différents paramètres pris en compte lors de la simulation de cette structure sont donnés dans la figure 3.16.

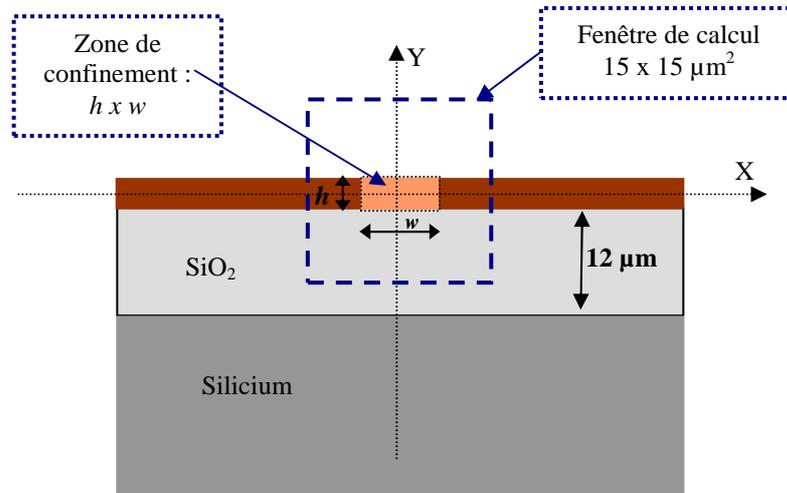


Figure 3. 16 - Paramètres de simulation des guides "ridge" inversés

Les indices des différentes couches étant des valeurs fixes, la procédure de simulation consiste à faire varier les deux paramètres définissant l'épaisseur  $h$  et la largeur  $w$  du guide "ridge" inversé en PMMI pour une structure optimisée.

La largeur du guide "ridge" inversé (ouverture)  $w$  est imposée par le masque utilisé pour la photolithographie. Pour ce type de guides, nous disposons de deux masques. Un premier avec des largeurs de motifs de : 4, 6, 8, 10 µm et deux autres largeurs très grandes : 50 et 300 µm et un deuxième permettant deux largeurs de guides de 2,5 et 5 µm.

La hauteur  $h$  est définie par la profondeur de l'ouverture et peut être contrôlée à la fois par la concentration de la solution PMMA et par les conditions de dépôt par "spin-coating". Le dépôt de films PMMA étant préalablement étalonné au laboratoire, nous pourrions donc en fonction des résultats de simulation choisir la concentration de solution et les conditions de "spin-coating" à adopter.

Les résultats de simulation obtenus sont donnés dans le tableau suivant.

w. Guide (μm)	h Guide (μm)	$n_{eff}$	$D_x$ (FWHM) (μm)	$D_y$ (FWHM) (μm)	$A_{eff}$ (FWHM) (μm <sup>2</sup> )	Nombre de modes	Confinement énergie du mode (%)	Densité d'énergie du mode (u.a)
2	1	/			/			/
	1,5	1,4691	1,77	1,22	6,78	1	63,89	9,42
	<b>1,8</b>	<b>1,4765</b>	<b>1,75</b>	<b>1,33</b>	<b>7,31</b>	<b>1</b>	<b>77,41</b>	<b>10,58</b>
	2	1,4803	1,74	1,44	7,87	1	78,15	9,92
	2,5	1,4871	1,73	1,68	9,13	2	77,79	8,51
	3	1,4916	1,73	1,91	10,38	1	82,52	7,94
	3,5	1,4946	1,73	2,15	13,09	1	81,54	6,22
	4	1,4967	1,72	2,41	/	2	83,83	/
2,5	1	/			/			/
	1,5	1,4723	2,04	1,21	7,75	1	63,81	8,22
	<b>1,8</b>	<b>1,4798</b>	<b>2,02</b>	<b>1,33</b>	<b>8,44</b>	<b>1</b>	<b>76,65</b>	<b>9,08</b>
	2	1,4837	2,01	1,43	9,02	1	77,14	8,54
	2,5	1,4907	2,01	1,67	11,01	1	76,52	6,94
	3	1,4952	2,00	1,90	11,93	1	80,90	6,77
	3,5	1,4982	1,99	2,15	13,44	1	79,90	5,87
	4	1,5000	1,99	2,40	15,00	1	82,05	5,46
4	1	/			/			/
	1,5	1,4777	2,76	1,21	12,31	1	76,22	6,19
	<b>2</b>	<b>1,4894</b>	<b>2,72</b>	<b>1,42</b>	<b>12,13</b>	<b>1</b>	<b>90,30</b>	<b>7,44</b>
	2,5	1,4965	2,70	1,67	14,16	1	89,04	6,28
	3	1,5011	2,69	1,90	/	2	93,71	/

Tableau 3. 12 - Résultats de simulation du guide "ridge" inversé à base de polymères classiques PMMI-PMMA

A partir des résultats de la simulation, nous trouvons que pour les différentes largeurs de guide "ridge" inversé PMMI-PMMA et pour une profondeur  $h$  du creux inférieure à 1 μm il n'y pas de guidage dans le cœur. L'écart d'indice (cœur-gaine latérale)  $\Delta n=0,04$  étant faible, il faudra des dimensions plus grandes pour cette configuration de guide "ridge" inversé pour pouvoir guider et bien confiner l'énergie de la lumière dans le cœur de structure. A titre d'exemple pour des guides "ridge" inversés PMMI-PMMA de largeur 2 ou 2,5 μm, il faudra une épaisseur de 2 à 2,5 μm afin d'avoir un mode guidé bien confiné.

A ce niveau, nous trouvons que les meilleures densités d'énergie du mode guidé dans les guides "ridge" inversés sont obtenus pour une largeur de guide de 2 μm ou de 2,5 μm et pour une épaisseur de 1,8 μm.

Dans le tableau 3.13 nous présentons les résultats de simulation calculés à partir des méthodes de l'indice effectif et des différences finies.

$w \times h$ ( $\mu\text{m}^2$ )	Indice effectif		FD-Generic	
	$A_{eff}$	Densité d'énergie	$A_{eff}$	Densité d'énergie
2 x 1,8	7,25	9,44	7,31	10,58
2,5 x 1,8	8,30	9,45	8,44	9,08

Tableau 3. 13 - Dimensions des guides présentant le meilleur compromis aire effective-confinement de l'énergie du mode calculés selon deux méthodes

Voyons maintenant l'effet de la surcouche sur le confinement de la structure. Pour cela nous allons simuler un guide "ridge" inversé aux dimensions optimisées ( $1,8 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) associé à une surcouche homogène de matériau PMMI de différentes épaisseurs  $h'$ .

Le profil de remplissage réel est schématisé sur la figure 3.17 (a). Afin de voir l'effet de l'épaisseur de la surcouche sur la propagation de la lumière, nous avons simplifié la structure de la figure 3.17 (a) en rajoutant sur toute la surface une couche en PMMI d'épaisseur homogène que nous allons noter  $h'$ . L'idée est de faire varier  $h'$  et de voir l'effet sur le confinement du mode TE. Pour la simulation, nous avons donc utilisé le modèle schématisé sur la figure 3.17 (b).

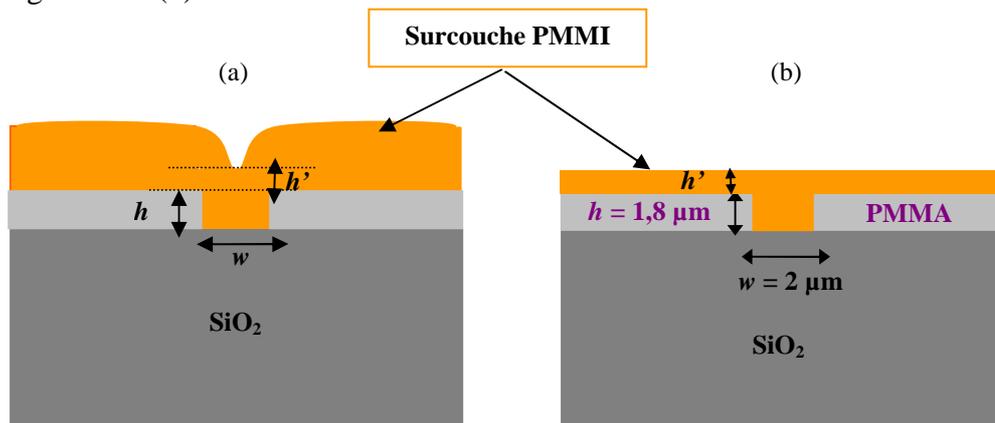


Figure 3. 17 - (a) Schéma du profil de remplissage, (b) Coupe transversale de la structure PMMA-PMMI modifiée servant de modèle

Dans le tableau suivant nous donnons les résultats de simulation de cette nouvelle structure.

$h'/h$	Méthode FD-Generic	
	$A_{eff}$ ( $\mu\text{m}^2$ )	Confinement énergie (%)
0	7,3	77,4
1	15,9	23,2
2	48,1	3,6

Tableau 3. 14 - Évolution de la densité de confinement de l'énergie du mode pour un guide "ridge" inversé PMMI-PMMA  $2 \times 1,8 \mu\text{m}^2$  en fonction de l'épaisseur de la surcouche PMMI

A partir de ces résultats, il devient clair que les caractéristiques du mode fondamental dans un guide "ridge" inversé (aire effective et confinement de l'énergie) sont fortement perturbées par la présence de la surcouche.

Nous remarquons que l'aire effective augmente ( $A_{eff}$  double pour  $h' = h$ ) et que le confinement du mode dans le cœur de la structure diminue fortement quand l'épaisseur  $h'$  augmente. Pour une épaisseur  $h'$  de la surcouche égale à l'épaisseur  $h$  du guide "ridge" inversé, le mode fondamental n'est confiné que 40 % dans la zone du cœur et environ 60 % de l'énergie du mode fuit dans la surcouche.

A titre d'illustration nous présentons la cartographie du champ électrique dans un guide "ridge" inversé PMMI-PMMA aux dimensions  $w \times h = 2 \times 1,8 \mu\text{m}^2$  où il est mis en évidence, le déconfinement du mode fondamental pour des épaisseurs croissantes  $h'$  de la surcouche. La présence de la surcouche étant dramatique du point de vue des caractéristiques de propagation du guide, il faudra trouver des solutions technologiques afin de réduire au mieux la surcouche en polymère de cœur.

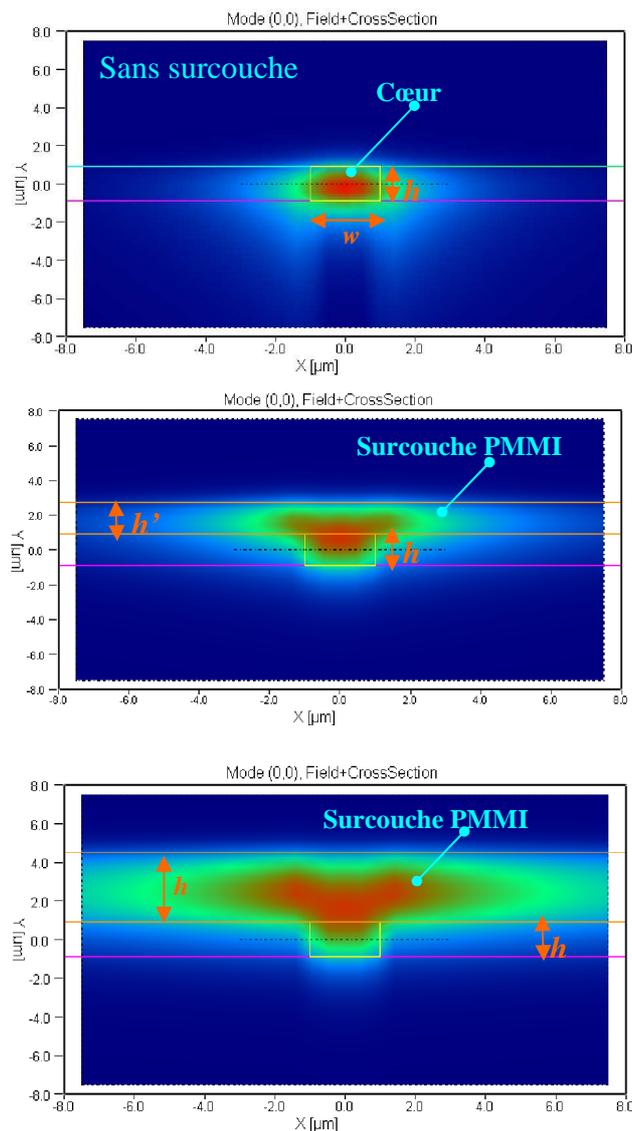


Figure 3. 18 - Profil 2D du champ électrique dans un guide "ridge" inversé PMMI-gaines latérales PMMA-gaine inférieure silice pour différents épaisseurs  $h'$  de la surcouche

### 3.2.5.2 Dimensionnement de guides “ridge” inversés à base de Poly(3-AlkylThiophène)s

L'étude de la simulation de guides “ridge” inversés à base de P3AT concerne deux couples de polymères : le P3AT-PMMI ( $\Delta n = 0,1$ ) et le P3AT-PVCi ( $\Delta n = 0,06$ ).

Dimensionnement d'un guide “ridge” inversé avec le couple P3AT-PMMI

La structure modélisée est représentée sur la figure 3. Elle est constituée d'un cœur en P3AT d'indice  $n = 1,622$ , d'un substrat inférieur en silice ( $n = 1,447$ ) et de gaines optiques en PMMI ( $n = 1,522$ ) de part et d'autre du cœur, le superstrat étant l'air d'indice 1.

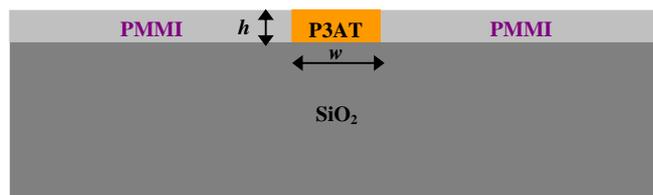


Figure 3. 19 - Coupe transversale du guide “ridge” inversé P3AT-PMMI servant de modèle

Les résultats de simulation obtenus par les deux méthodes sont représentés dans les tableaux suivants. D'abord pour le P3AT-PMMI puis pour les guides “ridge” inversés P3AT-PVCi.

a) P3AT-PMMI

$w$ . Guide ( $\mu\text{m}$ )	$h$ Guide ( $\mu\text{m}$ )	$n_{eff}$	$D_x$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$D_y$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$A_{eff.}$ (FWHM) ( $\mu\text{m}^2$ )	Nombre de modes	Confinement énergie du mode (%)	Densité D'énergie du mode (u.a)
2	0,5	/			/	0		/
	<b>1</b>	<b>1,5220</b>	<b>1,43</b>	<b>0,81</b>	<b>3,63</b>	<b>1</b>	<b>87,95</b>	<b>24,16</b>
	1,5	1,5539	1,41	1,05	4,65	1	87,94	18,90
	1,8	1,5645	1,41	1,19	5,27	1	94,12	18,01
	2	1,5696	1,41	1,28	5,66	1	94,01	16,58
	2,5	1,5783	1,40	1,52	6,68	1	92,68	13,86
	2,8	1,5818	1,40	1,67	7,34	2	92,94	12,65
2,5	0,5	/			/	0		/
	0,8	1,5058	1,69	0,75	3,98	1	45,27	11,36
	1	1,5281	1,67	0,81	4,24	1	85,45	15,74
	<b>1,5</b>	<b>1,5602</b>	<b>1,65</b>	<b>1,05</b>	<b>5,44</b>	<b>1</b>	<b>85,70</b>	<b>15,75</b>
	1,8	1,5709	1,65	1,19	6,16	1	91,53	14,85
	2	1,5760	1,65	1,28	6,63	1	91,43	13,77
	2,5	1,5847	1,64	1,52	7,83	1	90,15	11,51
	2,8	1,5882	1,64	1,67		2	92,29	
4	0,5	/			/			/
	0,8	1,5140	2,48	0,95	7,40	1	35,03	4,73
	1	1,5366	2,47	0,82	6,36	1	90,34	
	1,5	1,5691	2,41	1,05	/	2	91,84	

Tableau 3. 15 - Résultats de simulation d'un guide “ridge” inversé P3AT-PMMI

- De manière générale, le confinement d'énergie dans ces guides "ridge" inversés est assez élevé. Notons que le pourcentage de confinement du mode pour les guides P3AT-PMMI est relativement élevé comparé à celui pour les guides "ridge" inversés PMMI-PMMA. Ceci est peut être expliqué par le contraste d'indice (P3AT-gaine latérale) qui est élevé dans le cas du guide "ridge" inversé P3AT-PMMI ( $\Delta n = 0,1$ ) alors que  $\Delta n = 0,04$  dans le cas PMMA-PMMI.
- Pour une largeur de guide "ridge" inversé P3AT-PMMI  $w = 2 \mu\text{m}$  ou  $2,5 \mu\text{m}$  et une épaisseur de  $1,5 \mu\text{m}$ , le guide "ridge" inversé est monomode et présente le meilleur compromis entre aire effective-énergie confinée.

Sur la figure 3.20, nous représentons le profil du champ du mode fondamental d'un guide de largeur  $2 \mu\text{m}$  et d'épaisseur de  $1 \mu\text{m}$  (80 % de confinement).

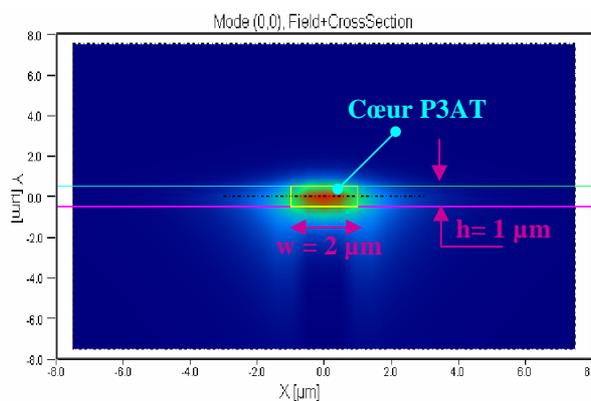


Figure 3. 20 - Profil 2D du mode fondamental d'un guide "ridge" inversé P3AT-gaines latérales PMMI-gaine inférieure silice

#### b) P3AT-PVCI

w. Guide ( $\mu\text{m}$ )	h Guide ( $\mu\text{m}$ )	$n_{eff}$	$D_x$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$D_y$ (FWHM) ( $\mu\text{m}$ )	$A_{eff}$ (FWHM) ( $\mu\text{m}^2$ )	Nombre de modes	Confinement énergie du mode (%)	Densité D'énergie du mode (u.a)
2	0,5	1,4542				/		/
	0,8	1,5035	1,55	0,81	3,94		37,00	9,39
	<b>1</b>	<b>1,5256</b>	<b>1,60</b>	<b>0,78</b>	<b>3,92</b>	<b>1</b>	<b>70,51</b>	<b>17,98</b>
	1,5	1,5574	1,52	1,05	5,01	1	84,93	16,95
	1,8	1,5680	1,52	1,19	5,68	1	90,88	16,00
	2	1,5731	1,52	1,28	6,11	1	89,59	14,66
	2,5	1,5818	1,52	1,52	7,12	1	89,59	12,58
	2,8	1,5852	1,52	1,67	7,97		91,78	11,51
2,5	0,5	/			/			/
	0,8	1,5080	1,82	0,79	4,51	1	38,69	8,57
	<b>1</b>	<b>1,5303</b>	<b>1,80</b>	<b>0,81</b>	<b>4,58</b>	<b>1</b>	<b>82,67</b>	<b>18,05</b>
	1,5	1,5624	1,78	1,05	5,87	1	82,67	14,08
	1,8	1,5730	1,77	1,19	6,61	1	88,67	13,41
	2	1,5781	1,77	1,28	7,11	1	88,28	12,41
	2,5	1,5868	1,76	1,52	8,40	1	87,09	10,36

4	0,5	/			/			/
	0,8	1,5148	2,58	0,96	7,78	1	35,29	4,53
	1	1,5374	2,58	0,83	6,72	1	87,17	12,97
	1,5	1,5698	2,52	1,06	/	2	90,90	/

Tableau 3. 16 - Résultats de simulation d'un guide "ridge" inversé P3AT-PVCI

Comparé au guide P3AT-PMMI, le guide "ridge" inversé P3AT-PVCI garde son caractère monomode pour des épaisseurs plus élevées. Nous remarquons que pour la même hauteur  $h = 1,8 \mu\text{m}$ , le guide reste monomode avec un confinement  $> 70 \%$ .

Comme pour le guide "ridge" inversé PMMI-PMMA, nous allons maintenant étudier pour les configurations P3AT-PMMI et P3AT-PVCI aux dimensions  $w \times h$  optimisées l'effet de l'épaisseur  $h'$  de la surcouche. Pour cela, nous allons simuler le guide "ridge" inversé modifié avec une couche P3AT que l'on va supposer homogène. Les différents résultats sont donnés dans les tableaux 3.17 et 3.18.

$h'/h$	Méthode de l'indice effectif		Méthode FD-Generic	
	$A_{eff} (\mu\text{m}^2)$	Confinement énergie (%)	$A_{eff} (\mu\text{m}^2)$	Confinement énergie (%)
0	3,62	74,15	3,63	87,95
1	6,50	39,79	9,25	40,68
2	13,43	13,13	14,89	15,84

Tableau 3. 17- Évolution du taux de confinement avec l'épaisseur  $h'$  d'un guide inverse P3AT-PMMI ( $2 \times 1 \mu\text{m}^2$ )

$h'/h$	Méthode de l'indice effectif		Méthode FD-Generic	
	$A_{eff} (\mu\text{m}^2)$	Confinement énergie (%)	$A_{eff} (\mu\text{m}^2)$	Confinement énergie (%)
0	3,62	74,15	3,63	87,95
1	6,50	39,79	9,25	40,68
2	13,43	13,13	14,89	15,84

Tableau 3. 18 - Évolution du taux de confinement avec l'épaisseur  $h'$  d'un guide inverse P3AT-PVCI ( $2 \times 1 \mu\text{m}^2$ )

Nous pouvons remarquer que le confinement du mode fondamental dans cette structure diminue d'une manière critique avec l'augmentation de l'épaisseur  $h'$  de la couche supérieure.

Du fait de la présence de la surcouche en polymère du cœur l'énergie de l'onde lumineuse fuit de plus en plus vers cette couche et le mode est ainsi très déconfiné.

Nous remarquons aussi que l'énergie du mode fondamental se déconfiné moins fortement que pour le couple P3AT-PMMI que pour le couple P3AT-PVCI.

### 3.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la conception de plusieurs structures guidantes monomodes en polymère Poyl(3-AlkylThiophène) en fonction des matériaux disponibles au laboratoire. Nous avons utilisé pour cela l'outil de simulation OlympIOs.

Le composant envisagé en polymère P3AT est destiné à remplir une fonction d'optique non-linéaire. Afin de maximiser ses performances, les dimensions et écart d'indice cœur-gaine du guide doivent être choisis de telle sorte à vérifier le compromis faible aire effective du mode et fort confinement d'énergie dans le cœur en P3AT.

Dans le tableau suivant, nous avons récapitulé à l'issue de la simulation de chaque configuration de guides les caractéristiques opto-géométriques obtenues.

Type de guide	Matériau de gaine	Dimensionnement	Diamètre de mode (FWHM)		$A_{eff}$ (FWHM) ( $\mu\text{m}^2$ )	Densité d'énergie du mode (u.a)	Rapport d'ellipticité du mode $D_x/D_y$	Remarques
			$D_x$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_y$ ( $\mu\text{m}$ )				
“Ridge”	Silice	$w \times h :$ $2 \times 1 \mu\text{m}^2$	1,11	0,85	2,93	30,64	1,30	Configuration simple
“Ridge” inversé	PMMI et silice	$w \times h :$ $2 \times 1 \mu\text{m}^2$	1,43	0,81	3,63	24,16	1,76	Problème de surcouche
SLWG	Silice	Film : $h : 1 \mu\text{m}$ Ruban : $w \times h :$ $4 \times 0,2 \mu\text{m}^2$	2,88	0,68	6,15	11,61	4,23	Grande aire effective

Tableau 3.19 - Récapitulatif du dimensionnement optimisé pour chaque configuration de guides P3AT

Selon les résultats du tableau 3.19, avec une aire effective de l'ordre de  $3 \mu\text{m}^2$  c'est la configuration de guide “ridge” qui présente un meilleur compromis (faible  $A_{eff}$  associée à un fort confinement d'énergie).

Pour chacune des configurations de guides étudiées, la simulation nous a permis d'établir une structure de départ pour laquelle il faudra examiner la faisabilité du point de vue de la mise en œuvre technologique (cf. chapitre 4). Le choix final de la structure guidante reste tout de même un vrai compromis entre les résultats de simulations numériques donnés dans ce chapitre et les critères de mise en œuvre qui seront détaillés dans le dernier chapitre.

Une vérification des données théoriques brutes fournies par l'outil de simulation par les techniques de caractérisations optiques expérimentales permettra la validation des méthodes de calculs utilisées.

Lors de la réalisation pratique, l'absence de propagation observable sur les structures les plus avantageuses nous poussera à travailler avec des structures et matériaux moins performants du point de vue de la densité de puissance du mode, ceci dans le but d'essayer de comprendre l'influence des paramètres physiques sur la propagation ainsi que la part de l'atténuation intrinsèque au matériau P3AT.

Chapitre

4

**Étude de la réalisation de guides optiques  
en polymères non-linéaires  
Poly(3-AlkylThiophène)  
et Poly(MéthylMéthAcrylate) fonctionnalisé  
avec des chromophores**



## **4 Étude de la réalisation de guides optiques en polymères non-linéaires Poly(3-AlkylThiophène) et Poly(MéthylMéthAcrylate) fonctionnalisé avec des chromophores**

Ce chapitre est organisé en quatre parties. Dans un premier temps sera présentée la méthode de préparation du polymère d'étude. Il s'agit de la synthèse par voie chimique du Poly(3-AlkylThiophène), P3AT, la plus accessible dans notre laboratoire. La méthode de synthèse que nous voulons utiliser permet d'obtenir un polymère régio-irrégulier (RIRg) qui, même si ce n'est pas le plus performant potentiellement, sera considéré comme un matériau d'étude.

Nous nous intéresserons ensuite aux caractérisations physico-chimiques et optiques du polymère d'étude. Plusieurs techniques seront appliquées afin d'acquérir une bonne connaissance de ces propriétés.

Dans la troisième partie, nous présenterons l'étude de mise en œuvre de plusieurs configurations de guides avec la technique de photolithographie standard. Nous serons amenés aussi à examiner des guides à base de polymères Poly(MéthAcrylate de Méthyle) contenant des groupements chromophores. En effet pour d'autres projets, le CCLO a dû étudier des polymères à forts non-linéarités d'ordre 2,  $\chi^{(2)}$ , et nous avons découvert par la littérature que ces matériaux pouvaient présenter des susceptibilités d'ordre 3,  $\chi^{(3)}$  intéressantes [16] comme cela a été évoqué dans le chapitre 1.

En dernière partie sera présentée la caractérisation des guides réalisés en polymères non-linéaires en termes de propagation optique.

### **4.1 Synthèse du Poly(Thiophène) et de ses dérivés**

L'objectif de cette étude est la mise au point de guides optiques monomodes à base de polymères non-linéaires Poly(3-AlkylThiophène)s. Une bonne connaissance des propriétés physico-chimiques et optiques de ce polymère s'avère nécessaire afin d'appréhender, d'une part, le comportement du matériau lors des différentes étapes de sa mise en œuvre en guides, et, d'autre part, les performances du composant final à réaliser. Les caractérisations des propriétés du polymère d'étude ainsi que les différents tests de mises au point de la technologie nécessitent des quantités suffisantes du polymère non-linéaire. Le Poly(3-AlkylThiophène) est un produit disponible chez les fournisseurs commerciaux mais son prix reste très élevé (~ 800 € par g !).

Préalablement nous avons travaillé avec des échantillons de Poly(3-HexylThiophène) RIRg synthétisés par l'équipe du professeur G. Froyer de l'IMN (UMR CNRS 6502).

Ces échantillons nous ont permis de montrer la filmabilité du matériau. Cependant, nous sommes confrontés à une reproductibilité insuffisante (certains lots sont complètement insolubles) ainsi qu'au besoin de disposer de plus grandes quantités de polymère.

D'autre part, des collègues spécialistes de synthèses (à l'IMN et au CEISAM à Nantes) ont essayé de synthétiser par voie chimique des Poly(3-AlkylThiophène)s régio-réguliers (RRg). Cependant, une quantité supérieure au gramme n'a pu être fournie et les échantillons que nous avons testés étaient inexploitable.

Le monomère est disponible aussi sur le marché à un prix beaucoup moins élevé. Il présente une bonne pureté et ne nécessite de ce fait aucune étape de purification supplémentaire pour pouvoir procéder à sa polymérisation. Nous avons donc choisi de synthétiser le P3AT au laboratoire dans l'objectif principal de disposer d'un polymère d'étude pour les différents tests de mise en œuvre de guides. Nous avons opté pour la synthèse du P3AT RIRg, pour lequel la méthode de préparation nous paraît plus accessible au laboratoire. Le monomère à synthétiser sera le 3-OctylThiophène (3OT).

La méthode expérimentale de synthèse a été entreprise au tout début dans le laboratoire. Par la suite nous l'avons poursuivie en essayant d'une part, de l'améliorer, et d'autre part, d'en tirer l'influence des paramètres de synthèse sur les qualités recherchées du polymère. Ce n'est pas une étude exhaustive car le cœur de la thèse doit consister à étudier les propriétés technologiques et optiques du P3AT. Cependant nous avons consacré à la synthèse expérimentale un certain temps afin de chercher à obtenir le plus rapidement possible un matériau soluble (et donc utilisable en technologie).

Dans cette première partie du chapitre, nous présentons brièvement les méthodes utilisées pour la synthèse du Poly(3-AlkylThiophène), ensuite le travail de synthèse effectué au laboratoire.

C'est dans les années 1980 que les premières synthèses de Poly(Thiophène) (PT) ont été publiées par les groupes de Yamamoto et de Lin et Dudek [51]. Les deux groupes, ont synthétisé le PT par polycondensation du 2,5-dibromothiophène dans le solvant TétrahydroFuran (THF) en faisant appel à un couplage magnésien. Différents types de métaux catalyseurs ont été utilisés (figure 4.1).

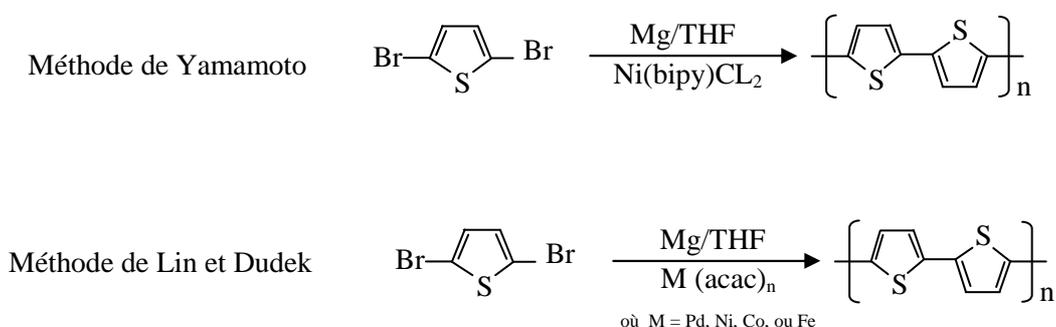


Figure 4. 1 - Premières synthèses chimiques du Poly(Thiophène)

Le PT synthétisé présente des qualités très intéressantes de transport électronique et d'optique non-linéaire, cependant, il reste complètement insoluble et infusible du fait de la rigidité de sa chaîne [52].

Dans l'objectif d'obtenir un polymère soluble, beaucoup de travail a été fourni par les organiciens, d'abord en modifiant plusieurs des paramètres de la réaction chimique essentiellement : le type de métal, la concentration du monomère, la température, la durée de la réaction, ensuite, en greffant une chaîne latérale flexible sur les motifs du squelette du Poly(Thiophène).

Les chaînes latérales les plus utilisées sont les groupements Alkyles dont la formule chimique est  $C_nH_{2n+1}$ .

Dans le cadre de cette étude, nous allons nous intéresser aux Poly(Thiophène)s substitués avec des chaînes Alkyles (avec  $n > 4$ ). Pour la préparation du Poly(3-AlkylThiophène), différentes voies de synthèses sont utilisées. Elles sont très bien décrites dans le papier de Dr. R. D. McCullough [51].

#### 4.1.1 Méthodes de synthèses du Poly(3-AlkylThiophène)

Le monomère 3-AlkylThiophène peut être polymérisé soit par voie électrochimique soit par voie chimique.

- Synthèse par voie électrochimique

La synthèse électrochimique est le plus souvent utilisée pour produire des polymères destinés à des applications d'électronique organique. Cette polymérisation se fait en appliquant un potentiel à travers une solution qui contient le monomère. Le polymère ainsi synthétisé se dépose sous forme de films sur les électrodes. Ceci peut être avantageux puisque ces électrodes peuvent aussi former les substrats du composant final.

La synthèse par voie électrochimique présente l'avantage d'un meilleur contrôle des conditions de synthèse ainsi que de la quantité du polymère. Cependant son inconvénient est qu'elle a un faible rendement. Pour des applications d'optique intégrée, cette voie de synthèse n'est pas envisageable car d'une part, les substrats optiques sont des diélectriques, d'autre part, les films déposés doivent avoir des épaisseurs conséquentes.

- Synthèse par voie chimique

La synthèse chimique du Poly(3-AlkylThiophène) se fait généralement par oxydation directe du monomère 3-AlkylThiophène avec un catalyseur. Elle présente l'avantage de produire un polymère à structure régulière et à masses molaires moyennes relativement élevées. Ceci laisse prévoir des propriétés thermomécaniques du polymère synthétisé suffisantes, qui permettent de faciliter sa mise en œuvre en structures tridimensionnelles par les techniques standards de réalisations.

La voie de synthèse chimique du Poly(3-AlkylThiophène) la plus répandue est celle par oxydation directe du monomère avec du chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ). Cette méthode a été présentée pour la première fois en 1986 par Sugimoto *et al.* [53].

Pour cette méthode, le monomère 3-AlkylThiophène est dissout dans le solvant chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) et est polymérisé par oxydation avec du  $\text{FeCl}_3$ . Les polymères ainsi synthétisés sont en général à structures irrégulières (auto-couplage aléatoire entre monomères voisins).

La molécule 3-AlkylThiophène n'étant pas symétrique, il est possible par des voies de synthèses spéciales de contrôler chimiquement, la manière de couplage des monomères adjacents.

Du point de vue de la régiorégularité, plusieurs possibilités de couplage des motifs du Pol(3-AlkylThiophène) existent. En effet, avec 3 monomères 3ATs, il est possible d'obtenir 4 formes de couplage régio-chimiques [39] : couplage Tête à queue-Tête à queue (TQ-TQ), Queue à Queue-Tête-Queue (QQ-TQ), Tête à Queue-Tête à Tête (TQ-TT) et Queue à Queue-Tête à Tête (QQ-TT). Ces différentes formes sont schématisées sur la figure 4.2.

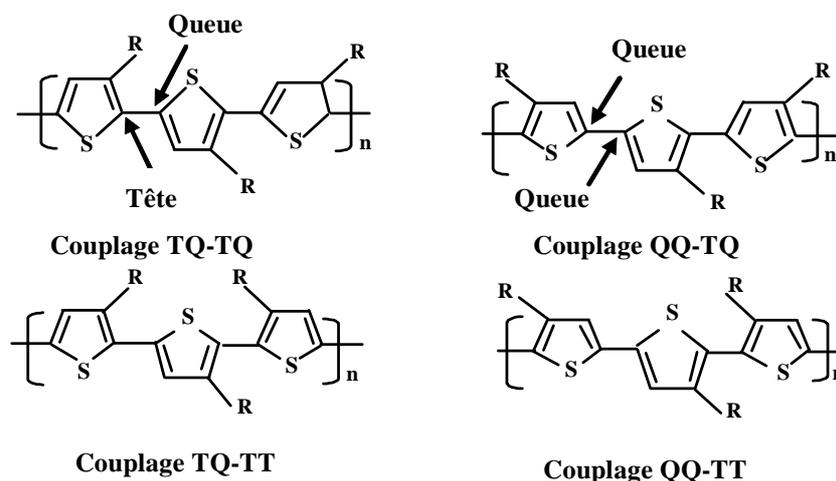


Figure 4. 2 - Différentes formes de couplage entre motifs monomères du Poly(3-AlkylThiophène), d'après [39]. R : chaîne Alkyle, T : Tête, Q : Queue

Les propriétés du polymère P3AT dépendent de la régiorégularité de sa structure ainsi que de la taille de la chaîne Alkyle. En termes de propriétés optiques non-linéaires, il serait intéressant de disposer d'un P3AT à structure régulière, et notamment de type TQ-TQ [15]. Pour cela, la voie de synthèse est très différente de celle par oxydation cationique vue plus haut. La méthode générale de synthèse d'un P3AT RRg passe par un couplage magnésien. Elle est beaucoup plus difficile à mettre en œuvre dans notre laboratoire d'optique. Afin de tester certaines propriétés technologiques et optiques du P3AT, nous utiliserons autant que faire se peut des échantillons P3AT RRg venant de laboratoires de chimie et de produits commerciaux.

A ce niveau, nous remarquons que la méthode de synthèse chimique par oxydation directe du monomère avec le  $\text{FeCl}_3$  est simple. Elle nous paraît plus accessible au niveau du laboratoire. Nous avons donc choisi d'utiliser cette méthode pour préparer le Poly(3-OctylThiophène) (P3OT) RIRg.

#### 4.1.2 Synthèse chimique du Poly(3-OctylThiophène)

Le Poly(3-OctylThiophène) RIRg, peut être synthétisé chimiquement par l'oxydation directe du 3-OctylThiophène avec le trichlorure de fer dans le chloroforme. Sur la figure 4.3, je présente l'équation générale de la réaction chimique de polymérisation du P3OT.

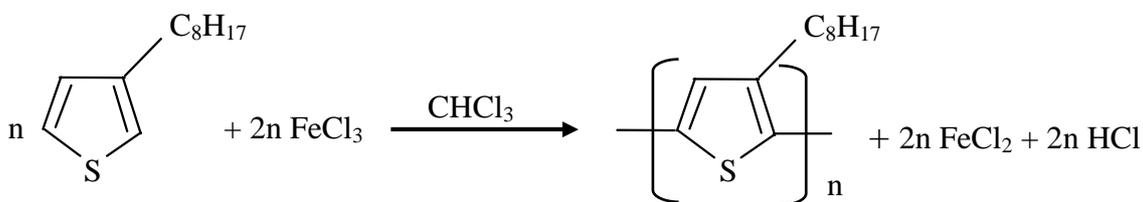


Figure 4. 3 - Réaction chimique de la polymérisation du P3OT RIRg

Un paramètre important de la réaction chimique est le rapport molaire entre réactifs défini par :

$$N = \text{nombre de moles du FeCl}_3 / \text{nombre de moles du monomère 3OT} \quad (4. 1)$$

Sugimoto et Yoshido ont mis au point un protocole de polymérisation chimique du P3OT avec un rapport molaire  $N$  entre réactifs de l'ordre de 4. Dans ces conditions, le rendement de polymérisation est de l'ordre de 80 % [54].

Un autre paramètre important de la réaction chimique est la quantité utilisée du  $\text{FeCl}_3$ . En effet, V. M. Niemi *et al.* ont montré que le mécanisme de polymérisation nécessite qu'une partie du chlorure ferrique soit sous forme solide en présence du solvant chloroforme [6]. Ils ont montré que la polymérisation du P3OT s'effectue uniquement si le chlorure de fer n'est pas complètement soluble dans ces solvants. Nous retenons donc qu'une partie du  $\text{FeCl}_3$  doit rester solide pour être active et permettre ainsi la polymérisation du 3-OctylThiophène. La partie soluble du  $\text{FeCl}_3$ , elle sera sous forme de dimères  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , elle est inerte (absence d'orbitales libres). Les molécules du 3-OctylThiophène peuvent facilement se coordonner avec le fer grâce au doublet non liant de l'atome de soufre. Le potentiel d'oxydation de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est alors suffisant pour oxyder le 3-OctylThiophène en radical cation. L'oxydant utilisé est très sensible à l'eau, la réaction doit être effectuée sous atmosphère inerte (argon ou azote) et anhydre.

Le temps de polymérisation est généralement d'environ 30 minutes au vu de la littérature, cependant des réarrangements moléculaires indésirables sont toujours possibles de part l'excès de l'oxydant  $\text{FeCl}_3$ .

Le polymère synthétisé par cette méthode est à l'état dopé positivement. Pour nos applications d'optique intégrée, il nous faut un matériau neutre ce qui nécessite de dédoper le P3OT après synthèse. Ceci se fait en le lavant au méthanol et à l'eau et en rajoutant ensuite de l'hydrazine (un bon réducteur).

Après avoir décrit la méthode de synthèse choisie et quelques paramètres importants de la réaction chimique, il est intéressant de voir les qualités recherchées du polymère à synthétiser.

#### 4.1.3 Qualités recherchées du Poly(3-OctylThiophène) à synthétiser

Le polymère à synthétiser est destiné à la réalisation de guides d'ondes pour des applications d'optique intégrée. Il doit présenter certaines qualités optiques mais aussi physico-chimiques. Le P3OT que nous voulons synthétiser doit :

- Etre soluble jusqu'à des concentrations suffisantes ( $\geq 100 \text{ g.l}^{-1}$ ). Ceci permettra de déposer des films d'épaisseurs compatibles avec la propagation monomode de la structure à réaliser ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ).
- Etre filtrable avec des filtres de tailles de pores  $\leq 0,2 \mu\text{m}$ . ceci permettra d'homogénéiser la solution du polymère et par conséquent de déposer des films uniformes en épaisseurs et en composition.
- Avoir des propriétés mécaniques et surtout thermomécaniques suffisantes afin de passer les étapes de mise en œuvre par la technique de photolithographie (exposition à des températures relativement élevées, notamment des recuits à  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Après avoir résumé les qualités essentielles que doit avoir le polymère à synthétiser, je vais présenter le travail de synthèse du P3OT au laboratoire. Je commencerai par décrire le protocole expérimental de synthèse du P3OT RIRg.

#### 4.1.4 Synthèse chimique du Poly(3-OctylThiophène) au laboratoire

Nous avons vu que l'oxydant  $\text{FeCl}_3$  est très sensible à l'eau. Des précautions particulières doivent de ce fait être prises avant la synthèse. Pour cela, nous séchons préalablement à l'étuve sous vide, le chlorure ferrique ainsi que toute la verrerie utilisée dans la réaction chimique. Je décris dans ce qui suit le protocole de la synthèse chimique.

#### 4.1.4.1 Protocole expérimental de synthèse développé au laboratoire

Dans un ballon tricol de 500 ml, sont introduits le solvant chloroforme anhydre puis une masse  $m$  de chlorure de fer. La quantité (masse) du monomère introduite est adaptée en fonction de la quantité du  $\text{FeCl}_3$  selon la formule suivante :

$$m(\text{3-OctylThiophène}) = \frac{1,206}{N} \times m(\text{FeCl}_3) \quad (4.2)$$

Où  $N$  est le rapport molaire défini par l'équation (4.1).

Le milieu de la réaction chimique doit être parfaitement anhydre. Pour éviter toute trace d'humidité, une pipette pasteur est introduite sur l'un des cols latéraux du ballon, afin d'avoir un flux constant en gaz  $\text{N}_2$ .

Dans un second temps, on prépare l'ampoule d'addition avec une solution qui contient le monomère : 3-OctylThiophène. On y ajoute du chloroforme pour bien entraîner le monomère lors de son introduction dans le ballon. Enfin le contenu de l'ampoule est versé dans le ballon.

Ceci constitue le début de la réaction chimique. Sur la figure 4.4 est schématisé le montage expérimental utilisé pour faire la polymérisation du 3OT.

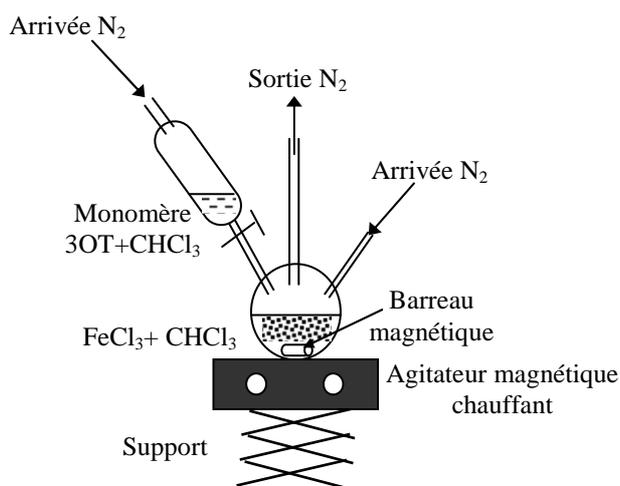


Figure 4. 4 - Schéma descriptif du montage expérimental utilisé pour la synthèse

L'agitation magnétique de la solution et le passage de l'azote sont maintenus durant toute la réaction chimique. Une fois la réaction terminée, nous obtenons une solution brute qui contient à la fois, les impuretés et le polymère utile que l'on doit extraire.

Nous avons fait plusieurs synthèses où, nous avons fixé le rapport molaire à 4 et avons procédé au changement des autres paramètres à savoir, la durée de la polymérisation, la température de la réaction chimique, le temps d'ajout du monomère, l'atmosphère gazeuse du milieu et enfin, la méthode d'extraction du polymère P3OT de la solution brute. L'objectif est d'améliorer la qualité du polymère obtenu : solubilité suffisante et bonne reproductibilité de la synthèse. Dans ce qui suit nous présentons nos observations en ce qui concerne l'influence de ces paramètres sur la qualité du polymère final de synthèse.

#### 4.1.4.2 Influence des paramètres de la réaction chimique sur les propriétés du polymère de synthèse

Dans l'ordre chronologique, nous allons présenter les paramètres de la réaction chimique que nous avons modifiés.

- Température

Durant les premières synthèses, nous avons fixé la température T à 55 °C (en introduisant le ballon tricol dans un bain d'eau thermostaté) sous un débit moyen de gaz N<sub>2</sub>. Toutes ces synthèses ont conduit à des polymères insolubles dans les solvants organiques.

En baissant la température de la réaction chimique à 40 °C et pour un débit plus fort de gaz N<sub>2</sub>, nous avons pu obtenir un polymère partiellement soluble dans le chloroforme. Nous avons décidé donc de synthétiser le P3OT par la suite à température ambiante sous un débit élevé d'azote.

- Temps d'ajout du monomère

Le deuxième paramètre que nous avons changé est le temps d'ajout du monomère initialement fixé entre 40 et 50 minutes pour toutes les premières synthèses. En baissant le temps à 10 minutes, nous avons pu obtenir un P3OT RIRg plus soluble (jusqu'à 100 g.l<sup>-1</sup>) que nous avons pu filtrer avec un filtre de taille ~ 0,45 µm.

- Méthode d'extraction du polymère de la solution brute

La solution brute est initialement de couleur noire du fait de la concentration en insolubles (du fer essentiellement)

Pour les premières synthèses, nous avons procédé à l'extraction du P3OT en passant la solution brute sur un fritté de porosité 4 Ainsi, nous récupérons deux phases : le filtré et le filtrat (figure 4.5).

- Le filtré (matériau insoluble dans le chloroforme) : il comprend du fer en excès, celui-ci étant une impureté, il est éliminé sous forme d'ions Fe<sup>3+</sup> par lavage avec le solvant méthanol additionné à l'acide chlorhydrique (HCl).

- Le filtrat (matériau soluble dans le chloroforme) : il est d'abord passé à l'évaporateur rotatif (élimination du solvant chloroforme) puis il est ajouté au mélange méthanol + HCl (élimination du fer). Le mélange est de nouveau repassé sur fritté plusieurs fois jusqu'à ce que le filtrat obtenu soit de couleur claire.

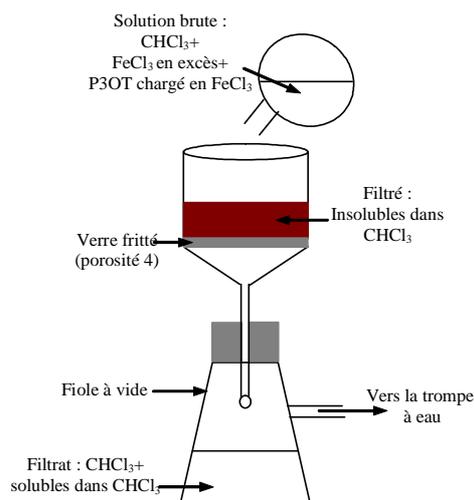


Figure 4. 5 - Schéma descriptif de la première méthode d'extraction du P3OT

Pour dédoper le polymère de synthèse, les deux phases sont d'abord séchées sous vide ensuite solubilisées dans un mélange chloroforme-hydrazine (2 % de concentration d'hydrazine). L'agitation est maintenue jusqu'à obtention d'une coloration rouge. Enfin, les deux produits sont passés à l'évaporateur rotatif afin d'éliminer le solvant et récupérer P3OT sous forme solide. Une dernière étape d'étuvage est appliquée pour bien sécher le polymère.

Nous avons remarqué que les films de polymères de synthèses ainsi extraits présentent des zones noires (présence du fer). Une nouvelle méthode d'extraction du polymère a été utilisée. Elle consiste à introduire la solution brute, cette fois-ci par gouttes dans la solution de lavage (méthanol + acide chlorhydrique). L'agitation magnétique est maintenue sous le mélange méthanol+HCL.

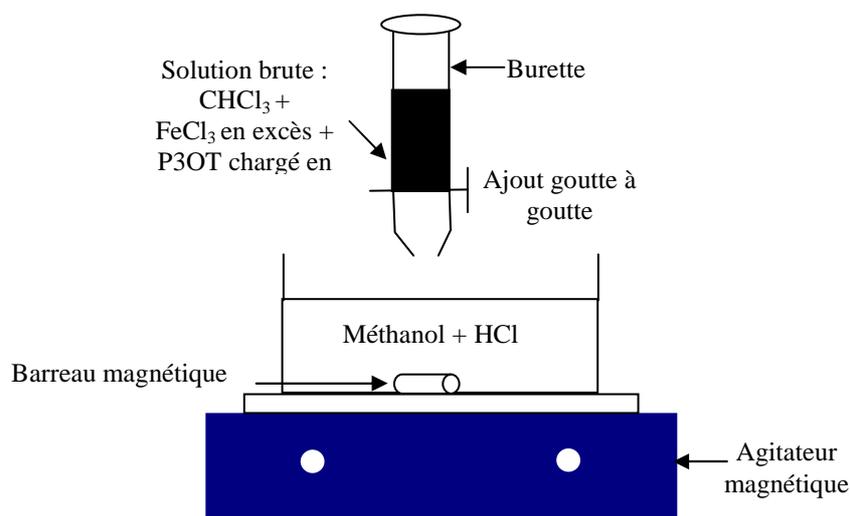


Figure 4. 6 - Schéma de la deuxième méthode d'extraction du P3OT

Aussitôt l'agitation magnétique arrêtée, nous récupérons deux phases non miscibles : d'une part, une phase au dessus où se trouvent les produits miscibles au

méthanol (densité = 0,7914), d'autre part, une phase au dessous, où se trouvent les produits miscibles au chloroforme (densité = 1,492). Cette opération est reproduite un certain nombre de fois (3 à 4 fois en général) jusqu'à ce que la solution de lavage soit de couleur la plus claire possible (diminution de la concentration en impuretés de fer).

L'avantage de cette méthode est que tout le polymère est en contact direct avec la solution de lavage, ce qui permet une meilleure extraction.

La solution est ensuite passée dans une ampoule à décanter afin de bien séparer les deux phases. Enfin nous récupérons la phase formée du P3OT-CHCl<sub>3</sub> qui nous intéresse. Nous procédons par la suite au mélange de cette phase avec de l'hydrazine pour dédoper le polymère. L'étape finale consiste à passer la solution P3OT-CHCl<sub>3</sub> à l'évaporateur rotatif pour éliminer le solvant en grande partie puis à l'étuve afin d'éliminer toute trace de solvant restante (séchage du polymère de synthèse).

Utilisant la deuxième méthode de lavage, nous avons pu obtenir pour la première fois un polymère soluble jusqu'à une concentration de 150 g.l<sup>-1</sup> que nous avons pu filtrer à 0,2 µm. Les paramètres de cette nouvelle synthèse sont résumés dans le tableau suivant. Ceci va définir les paramètres du protocole expérimental de base qui va être adopté pour la suite du travail de synthèse.

Rapport molaire <i>N</i>	Température de la réaction chimique	Temps d'ajout du monomère	Atmosphère de la réaction chimique	Solution de lavage
4	T <sub>ambiante</sub>	10 min	Fort débit de N <sub>2</sub>	HCl-Méthanol par goutte

Tableau 4. 1 - Paramètres du protocole expérimental de base

Jusqu'ici, nous procédions après chaque synthèse à un test de solubilité du polymère obtenu. Ceci constitue pour nous une première étape de comparaison entre les différents produits de synthèse. Nous avons remarqué que des polymères synthétisés dans les mêmes conditions de synthèses n'étaient pas reproductibles en termes de solubilité. La non-solubilité du polymère semble être due essentiellement à présence d'impuretés et à la formation des fortes masses molaires (cf. 4.2.1).

L'étape suivante est le contrôle des paramètres du protocole expérimental de base de la réaction chimique afin d'améliorer plus les qualités du P3OT de synthèse en termes de solubilité essentiellement.

L'un des paramètres qui nous semble très important dans la synthèse est la durée totale de la réaction chimique qui débute par l'addition du monomère jusqu'au lavage avec le mélange méthanol - HCL (phase de terminaison de la polymérisation). Pour la suite, nous avons procédé au changement de la durée totale de la réaction chimique. Ainsi, nous avons effectué deux autres synthèses chimiques en réduisant la durée totale de la réaction chimique respectivement à 1 h et à 3 heures. Alors que le polymère synthétisé pendant 1 h était soluble, celui synthétisé pendant 3 heures présentait une solubilité insuffisante. Nous verrons par la suite plus en détails les résultats de caractérisation de ces différents polymères.

#### **4.1.4.3 Conclusions sur la synthèse chimique du Poly(3-OctylThiophène)**

La polymérisation du 3AT par la méthode du  $\text{FeCl}_3$  est largement répandue pour la synthèse des poly(3-AlkylThiophène)s étant donné sa simplicité de mise en œuvre. Cependant, cette méthode présente des inconvénients tels qu'une reproductibilité non systématique et aussi un taux d'impuretés élevé (essentiellement du fer).

Optant pour la méthode de polymérisation du 3OT par  $\text{FeCl}_3$ , nous avons remarqué qu'une attention particulière doit être donnée, d'une part, aux conditions pré-opératoires et environnementales de la réaction chimique (milieu parfaitement anhydre) et d'autre part à la méthode de lavage, un paramètre clé pour le contrôle de la qualité finale du matériau.

Plusieurs synthèses de P3OTs ont été préparées au laboratoire. Au cours de ces synthèses, par un bon contrôle de ces deux paramètres, nous sommes passés de polymères complètement insolubles pour les premières synthèses à un polymère soluble jusqu'à  $150 \text{ g.l}^{-1}$  avec un rendement massique supérieur à 90 %. Nous avons relevé les conditions opératoires qui permettent d'obtenir ce polymère (synthèse 13), ce qui nous a permis d'établir un protocole expérimental de base.

Dans l'objectif de mieux contrôler la solubilité et la pureté du polymère de synthèse, nous avons procédé à la modification de la durée de la réaction chimique. Nous avons ainsi procédé à des polymérisations de durées plus courtes (nous sommes passés d'une durée supérieure à 7 h à une durée d'une heure). Ceci dans le but d'éviter certains réarrangements des chaînes moléculaires tels que ceux qui entraînent la réticulation du polymère.

Par cette voie de synthèse, nous avons réussi à disposer de quantités de polymère (pour les lots solubles, nous obtenons une masse  $>7 \text{ g}$  de P3OT) qui nous ont servi à procéder aux tests de caractérisations du matériau et aussi aux tests de mise en œuvre de guides. Dans la mesure du possible, nous avons essayé aussi des matériaux du commerce pour des tests comparatifs.

Après avoir présenté le travail de synthèse effectué au laboratoire, nous voulons passer aux caractérisations des propriétés physico-chimiques du polymère synthétisé.

## **4.2. Caractérisations des propriétés physiques et optiques des polymères d'étude**

Afin d'étudier d'une façon plus approfondie les caractéristiques physico-chimiques des différents polymères de synthèse, nous avons utilisé quelques outils de comparaison précis afin d'analyser les masses moléculaires moyennes, les propriétés thermomécaniques ainsi que le type de régiorégularité de couplage des polymères synthétisés. Les résultats de ces différentes analyses sont présentés dans ce qui suit.

### 4.2.1 Analyse des masses moléculaires moyennes

Le polymère étant constitué de chaînes moléculaires de longueurs différentes, et donc de masse différentes, il peut être caractérisé par une masse moyenne, principalement par deux valeurs de masses que sont la masse moléculaire moyenne en nombre notée  $M_n$  et la masse moléculaire moyenne en poids notée  $M_w$ . Le rapport entre ces deux valeurs de masses définit l'indice de polydispersité noté  $I_p$  ( $I_p = M_w / M_n$ ). Ce dernier indique la dispersité des longueurs de chaînes du polymère.

Dans le but de cerner les éventuelles causes de la non solubilité de certains lots de synthèses telles que la présence d'impuretés et ou de fortes masses du polymère, nous avons fait analyser les polymères par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Dans ce qui suit, nous expliquerons d'abord le principe de la caractérisation par CES, afin d'éclairer le lecteur non spécialisé, puis nous exposons les résultats de l'analyse.

- Principe de la chromatographie d'exclusion stérique (CES)

L'analyse CES consiste en la séparation des différentes chaînes du polymère en fonction de leurs tailles. Ceci est fait en injectant le polymère à étudier dans des colonnes remplies de micropores de tailles différentes en sortie desquelles la solution est analysée par un détecteur.

Les chaînes de polymère entrent et sortent dans les particules poreuses selon leurs tailles et par conséquent sont détectées à des temps différents. D'abord, ce sont les chaînes de grande taille qui vont traverser la colonne et seront détectées plus rapidement que les chaînes de petite taille, qui passent dans tous les pores et donc prennent plus de temps pour traverser la colonne.

Une analyse de la réponse du détecteur en fonction du temps de traversée de chaque chaîne va permettre d'établir la distribution des masses moléculaires moyennes en fonction du temps de détection de l'appareil. Un étalonnage du dispositif de mesure est effectué au préalable avec un polymère standard aux masses  $M_w$  et  $M_n$  bien connues.

Ainsi nous avons fait analyser par CES, les polymères P3OTs issus des différentes synthèses locales et aussi le polymère commercial (P3HT RIRg). Le P3HT analysé présente une grande solubilité (jusqu'à  $200 \text{ g.l}^{-1}$  dans le chloroforme).

- Résultats d'analyse CES

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont été effectuées au service central d'analyse du CNRS. L'analyseur utilisé, de marque VARIAN est équipé de colonnes (gamme de masses :  $200$  à  $350\,000 \text{ g.mole}^{-1}$ ) étalonnées avec des standards polystyrènes de masses croissantes et d'un détecteur UV fixe calé à  $254 \text{ nm}$ . L'ensemble est piloté par un PC doté d'un logiciel adéquat pour le traitement des données.

Les résultats de cette analyse en termes de  $M_w$ ,  $M_n$  et  $I_p$  sont donnés dans le tableau suivant.

Polymère RIRg	$M_n$ (g.mole <sup>-1</sup> )	$M_w$ (g.mole <sup>-1</sup> )	$I_p$	Nombre de distributions molaires	Remarques	Solubilité ( > 100 g.l <sup>-1</sup> )
P3HT	29 691	117 112	3,9	1	Produit de commerce	Soluble
P3OT synthèse 6	23734	75740	3,2	2	Premiers essais de synthèses	Insoluble (gel)
P3OT synthèse 13	40 750	121 580	3,0	1 majoritaire et pics secondaires	Protocole expérimental de base	Soluble
P3OT synthèse 14	55 530	193 615	3,5	1 majoritaire et pics secondaires	Protocole expérimental de base	Insoluble
P3OT synthèse 15	56 830	142 220	2,5	1 majoritaire et pics secondaires	Protocole expérimental de base modifié durée = 1 h	Soluble
P3OT synthèse 16	60 212	199 370	3,3	1 majoritaire et pics secondaires	Protocole expérimental de base modifié durée = 3 h	Insoluble

Tableau 4. 2- Résultats de l'analyse CES des différents polymères

Les chromatogrammes correspondant à quelques polymères analysés sont donnés sur les figures suivantes.

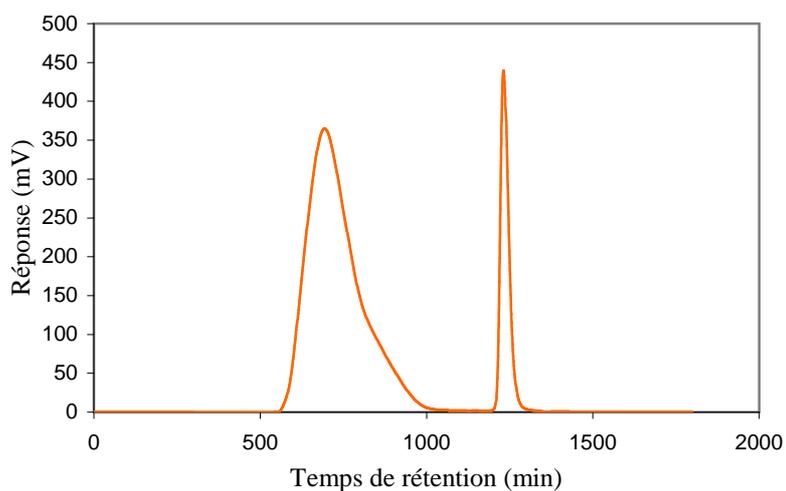


Figure 4. 7 - Chromatogramme du P3HT RIRg commercial

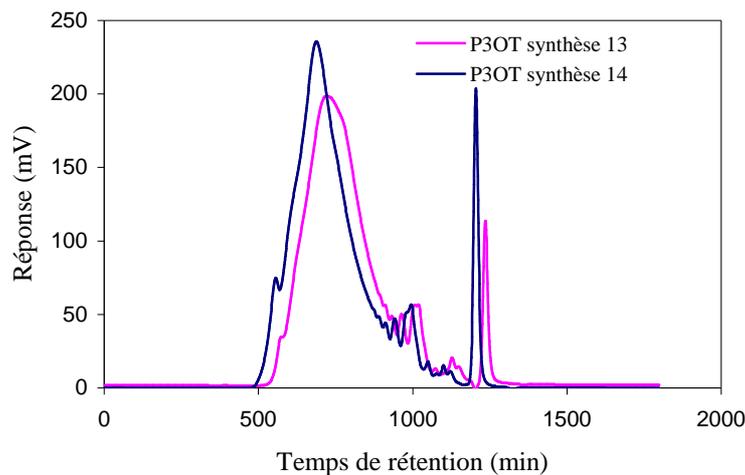


Figure 4. 8 - Chromatogramme de deux P3OTs RIRg synthétisés dans les mêmes conditions

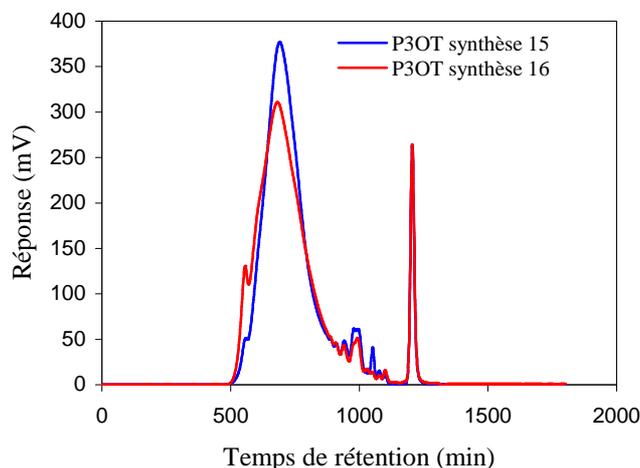


Figure 4. 9 - Chromatogrammes de P3OT RIRg synthétisés dans des conditions différentes.  
Durée de la synthèse 15 = 1h, Durée de la synthèse 16 = 3 h

En se référant aux différents chromatogrammes nous remarquons plusieurs points :

- D'abord que le P3HT RIRg (soluble jusqu'à  $200 \text{ g.l}^{-1}$ ) présente un pic majoritaire de forte polydispersité (figure 4.7) et de masse de pic correspondant à une masse supérieure à  $110\,000 \text{ g.mole}^{-1}$ .

- Pour le polymère de la synthèse 13 réalisé selon le protocole expérimental de base, soluble jusqu'à  $150 \text{ g.l}^{-1}$ , nous relevons la présence d'un pic large de forte polydispersité et aussi des distributions secondaires vers les faibles masses. La distribution principale a approximativement le même temps de rétention que celle du polymère commercial. Le polymère de la synthèse 14 a été développé dans des conditions identiques à celles de la synthèse 13 mais nous avons remarqué qu'il est insoluble. Il présente des masses molaires et un indice de polydispersité plus élevés que le polymère de la synthèse 13. D'autre part ce polymère présente plusieurs pics vers les faibles masses (figure 4.8).

- Pour le polymère de synthèse 15 avec une durée totale d'une heure, son spectre CES est moins large que tous les autres spectres et il présente aussi un indice de polydispersité faible par rapport à tous les autres polymères. Pour une durée totale de la réaction chimique de 3 heures (synthèse 16), nous avons trouvé des masses molaires élevées  $190\,000\text{ g.mole}^{-1}$  et un début d'apparition de pic vers les fortes masses (figure 4.9).

- Nous avons remarqué aussi que le chromatogramme du polymère P3OT de la synthèse 6 (complètement insoluble) est constitué de chaînes de plus faibles masses cependant l'existence de plusieurs pics, pourrait expliquer la présence d'au moins deux produits, qui peuvent être des corps peu solubles, ou simplement des chaînes de polymères réticulées.

#### 4.2.2 Analyse de la régio-régularité de la structure du polymère

Les propriétés optiques non-linéaires des polymères P3ATs sont fortement liées à la régiorégularité (nature de couplage) des motifs de la chaîne du polymère.

Dans la littérature, le type de couplage le plus intéressant en termes de propriétés ONL est le couplage Tête à Queue-Tête à Queue (TQ-TQ). Dans ce type de couplage, l'angle formé par le groupement latéral et l'axe de la chaîne principale est minimum, ce qui favorise une meilleure extension du nuage électronique autour de la chaîne principale et contribue à l'augmentation de la susceptibilité électrique d'ordre 3.

Le groupe de Kishida [15], a montré par mesure de la susceptibilité électrique d'ordre 3 de films (faible épaisseur) que pour un taux de couplage TQ-TQ de 30 %,  $\chi^{(3)} = 2,71 \times 10^{-12}$  esu alors que pour un taux TQ-TQ de 98,5 %,  $\chi^{(3)} = 27 \times 10^{-12}$  esu (caractérisation faite par génération de la troisième harmonique à  $\lambda$  fondamentale = 1550 nm).

La nature du couplage peut être déterminée par une spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Cette technique non destructive fondée sur les propriétés magnétiques du noyau est utilisée pour déterminer la structure des composés.

L'analyse RMN de nos échantillons par spectroscopie RMN (spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du polymère P3OT) a permis de voir quatre pics de résonances correspondant aux différents types de couplage 6,98, 7,00, 7,03 et 7,05 ppm.

Sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  illustré sur la figure 4.10 (réalisé par véronique Montembault du laboratoire UCO2M de l'Université du Maine) nous observons que le pic dominant est celui correspondant au couplage de type TQ-TQ avec un taux de couplage estimé à 68 %. Un tel taux nous laisse prévoir que la susceptibilité électrique d'ordre 3 dans le P3OT RIRg de synthèse serait de l'ordre  $10^{-12}$  esu.

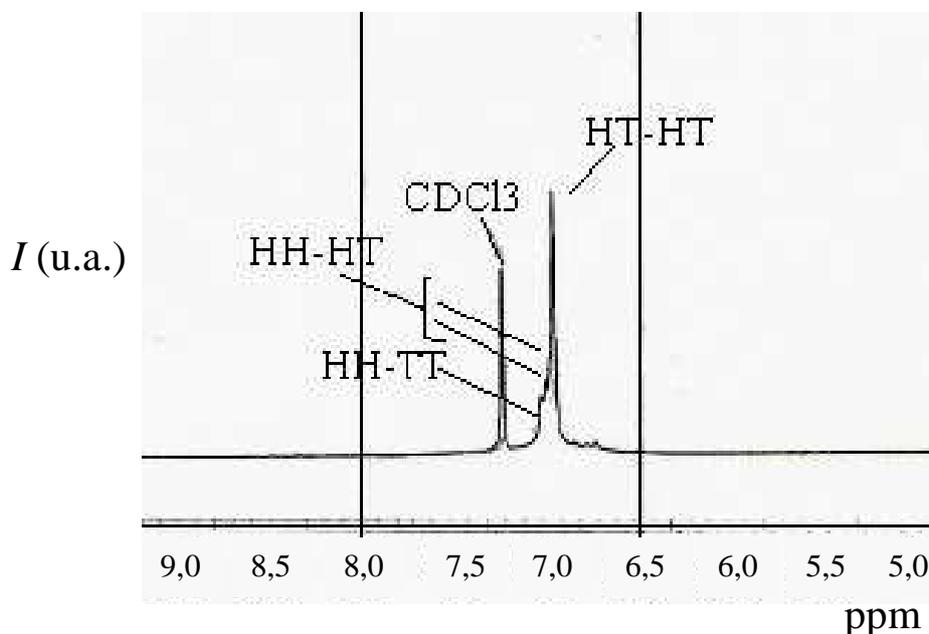


Figure 4. 10 - Spectre  $^1\text{H}$  NMR du P3OT de la synthèse 13

#### 4.2.3 Analyse des propriétés Thermomécaniques

La mise en œuvre des polymères en guide par un procédé standard tel que la photolithographie nécessite des étapes de traitements thermiques telles que des expositions à des températures relativement élevées (cf. 4.3.2.3). Il est donc nécessaire d'examiner au préalable, l'évolution des propriétés mécaniques des polymères P3ATs en fonction de la température afin d'appréhender leur comportement. Ceci se fait par analyse thermique qui permet moyennant différentes techniques d'étudier la cinétique du comportement des matériaux (ensemble des modifications telles que les transitions et les transformations) sous l'action de la température.

Dans cette étude, nous avons utilisé la technique d'analyse thermomécanique (ATM) dont le principe et les conditions d'applications sont présentés dans le paragraphe suivant.

- Principe et conditions expérimentales de l'analyse ATM

L'Analyse Thermomécanique mesure la déformation d'un échantillon sous contrainte (pression) en fonction du temps ou de la température lorsqu'il est soumis à une programmation en température.

on applique une contrainte mécanique en même temps qu'une remontée linéaire en température afin de déterminer son module de Young.

Le dispositif expérimental utilisé pour cette analyse est schématisé dans la figure 4.11.

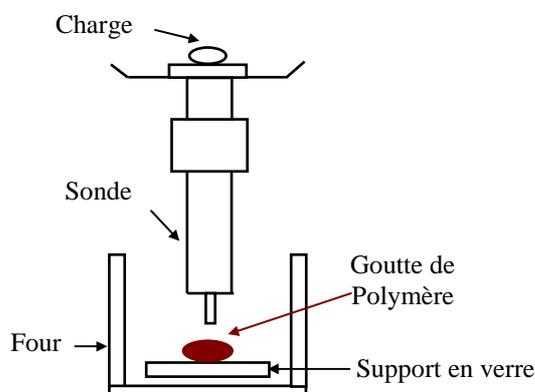


Figure 4. 11- Schéma descriptif du montage d'analyse ATM

Nous avons réalisé les analyses thermomécaniques dans la gamme des températures de 23 à 200 °C sous une force statique de 100 mN. La vitesse de montée en température est réglée à 5°C par minute. A partir de solutions polymères de concentration 100 g.l<sup>-1</sup> (dans le solvant toluène), nous avons déposé des gouttes de polymère P3OT issus de plusieurs synthèses chimiques sur des petits substrats de verre de dimensions 7 x 7 mm<sup>2</sup>. Un séchage préalable à l'analyse est appliqué pendant une durée de temps de 15 minutes à la plaque chauffante (T = 110 °C) sur les gouttes des polymères afin de minimiser l'effet du solvant.

Dans ces conditions expérimentales, nous avons analysé le polymère P3HT commercial et les polymères P3OTs issues de différentes synthèses au laboratoire.

- Résultats d'analyse ATM

Les courbes des premières analyses thermomécaniques sont représentées sur la figure 4.12.

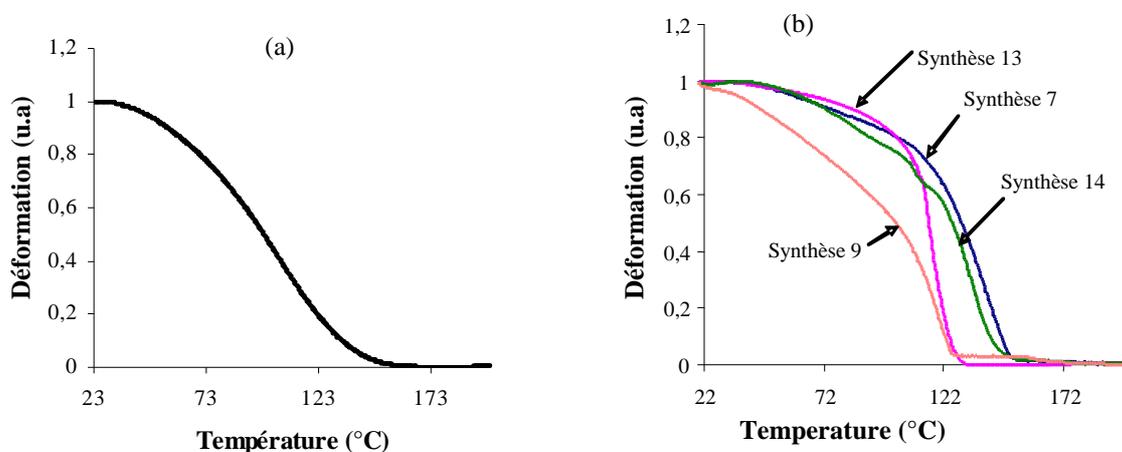


Figure 4. 12- (a) Courbe ATM de polymère P3HT du commerce et (b) polymères P3OT synthétisés au CCLO

Au vu de la figure 4.12, l'on remarque plusieurs points :

- Le point de ramollissement des polymères analysés est faible. Ceci laisse prévoir une température de transition vitreuse  $T_g$  très faible pour les P3ATs. Dans leur étude, X.Hu et L. Xu [55] évoquent une température de transition vitreuse  $T_g$  pour les P3ATs inférieure à 50,2 °C ( $T_g$  mesurée par analyse calorimétrique différentielle).
- Le P3HT se déforme d'une façon brutale comparé aux polymères synthétisés au laboratoire, excepté celui de la synthèse 9.

Une étude thermique appliquée au polymère PMMA a permis de démontrer que ses propriétés mécaniques notamment sa  $T_g$  peuvent être nettement améliorées avec des traitements thermiques spécifiques sans pour autant modifier ses propriétés optiques [56]. Nous présentons sur la figure 4.13 les courbes d'analyse ATM montrant l'évolution des propriétés mécaniques du PMMA après différents traitements thermiques [57].

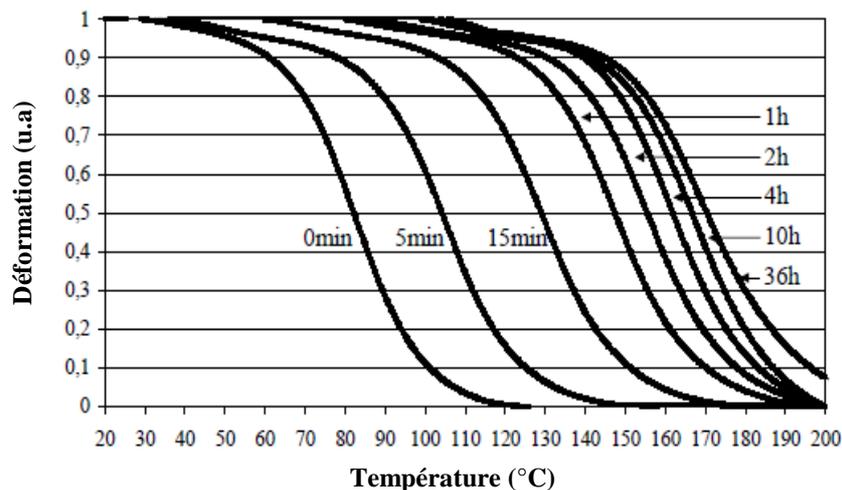


Figure 4. 13 - Courbes ATM montrant l'évolution des propriétés mécaniques du PMMA en fonction du traitement thermique appliqué, d'après [57]

Dans l'objectif de faire évoluer les propriétés mécaniques des polymères de synthèse, nous avons appliqué différents traitements thermiques au polymère P3OT de synthèse.

D'abord, il a été appliqué au polymère de la synthèse 9 des traitements thermiques pendant 2h à différentes températures (figure 4.14). Ceci a été entrepris dans le but de déterminer la température qui permettra d'apporter une nette amélioration de la tenue mécanique du polymère. A partir de ces courbes, nous remarquons que le traitement thermique à 140 °C permet au polymère analysé de mieux préserver ses propriétés mécaniques avec la montée en température. Nous choisissons par la suite d'appliquer aux polymères d'étude un traitement thermique à 140 °C.

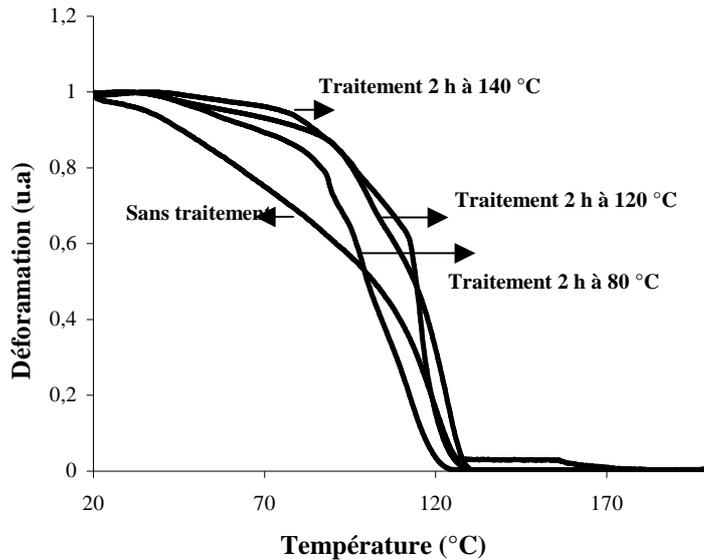


Figure 4. 14 - Courbes ATM de polymère P3OT de la synthèse 9

Ensuite, nous avons appliqué un traitement thermique à 140 °C pendant 4 h au polymère de commerce P3HT et celui de la synthèse 13. Les courbes d'analyse de ces deux polymères sont représentées sur la figure 4.15.

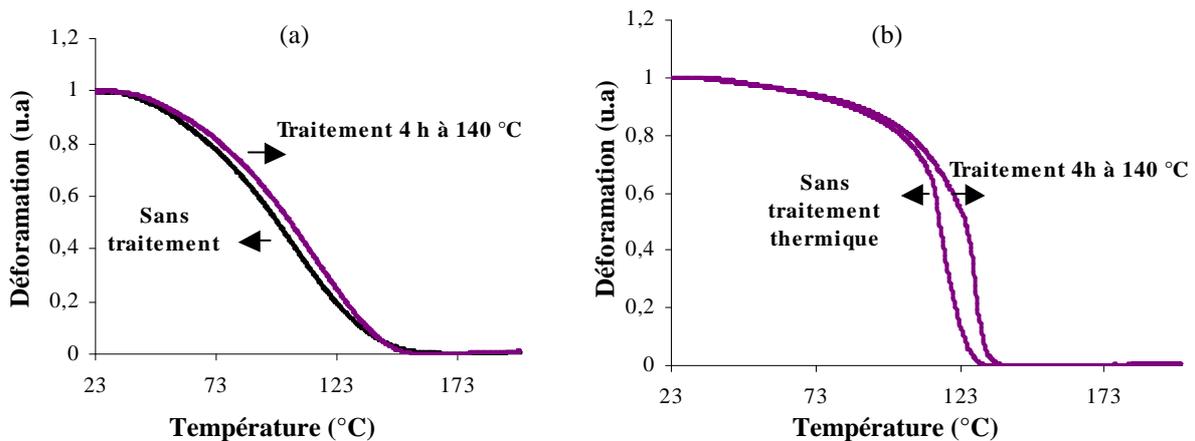


Figure 4. 15 - Courbes ATM de polymères (a) P3HT de commerce et (b) P3OT de la synthèse 13

En comparant les courbes ATM des polymères sans et avec traitement thermique, nous ne remarquons pas de nette évolution de leur tenue mécanique. En effet, sous la même contrainte (température et pression appliquée), nous avons enregistré à peu près une même déformation pour les P3AT traités thermiquement et ceux non traités.

Au vu de cette analyse, nous constatons que ces polymères présentent des propriétés mécaniques très différentes en fonction des conditions de synthèse et en général se déforment rapidement sous l'effet de la température. Ce comportement est très gênant pour le procédé technologique de réalisation de guides qui nécessite différentes expositions du matériau à des températures relativement élevées.

#### 4.2.4 Analyse des pertes optiques du P3AT

Les pertes optiques sont un paramètre décisif dans l'évaluation des performances de tout dispositif optique. Différentes techniques de mesure des pertes existent. Le choix d'une technique de mesure dépend à la fois du type de guide à caractériser ainsi que du type de pertes à mesurer.

Le principe général de la mesure des pertes dans un guide optique de longueur  $L$  consiste à comparer la puissance mesurée en sortie du guide à celle injectée à son entrée qu'on notera  $P_{out}$  et  $P_{in}$  respectivement.

L'atténuation globale du guide est exprimée en  $\text{dB.cm}^{-1}$  et est donnée par :

$$\alpha_{\text{globale}} (\text{dB}) = -\frac{10}{L} \log \frac{P_{out}}{P_{in}} \quad (4.3)$$

Notons que c'est une approche élémentaire d'évaluation du coefficient d'atténuation supposé englober d'une part les pertes de propagation du guide (intrinsèques) dues à l'atténuation dans le matériau diélectrique et à la technologie de réalisation des guides et d'autre part les pertes extrinsèques dues à la réflexion de Fresnel et au couplage aux entrées/ sorties du guide.

En annexe D, nous présentons les expressions et formules qui permettent l'estimation théorique de ces deux facteurs de pertes.

Pour un guide optique, les pertes de propagation peuvent être décrites par le coefficient d'atténuation du guide noté  $\alpha_{\text{guide}}$  et donné par :

$$\alpha_{\text{guide}} (\text{dB}) = \alpha_{\text{globale}} - \alpha_{\text{Fresnel}} - \alpha_{\text{couplage}} \quad (4.4)$$

Dans un premier temps nous allons nous intéresser uniquement aux pertes dues à l'atténuation intrinsèque du matériau polymère P3AT. Notre objectif est d'appréhender la vraie contribution en termes de pertes apportée par le polymère P3AT au facteur d'atténuation globale du guide monomode à réaliser.

Cette étude relève d'une grande importance du fait de la quasi-inexistence dans la littérature des données qui traitent de l'atténuation du polymère P3AT dans le domaine des longueurs d'ondes du domaine proche infrarouge.

Nous présenterons à la fin de ce chapitre les résultats de mesure des pertes optiques des guides polymères non-linéaires réalisés dans le cadre de cette thèse.

#### 4.2.4.1 Mesures préliminaires des pertes du matériau Poly(3-AlkylThiophène) massif

A l'état brut, le P3OT de synthèse est sous forme de film dont les faces apparaissent bien lisses. Nous voulions avoir une première idée sur les pertes que pouvaient présenter ce matériau sous sa forme brute. L'analyse des pertes optiques à 1550 nm d'un film brut de polymère de synthèse (d'épaisseur mesurée à 150  $\mu\text{m}$ ) a révélé une atténuation de l'ordre 2,4 dB. L'ordre de grandeur de l'atténuation nous paraît très élevé ce qui nous a amené à investiguer les pertes optiques du P3AT de synthèse et aussi de commerce d'une façon plus approfondie.

Dans ce qui suit nous présentons les différentes méthodes de mesures utilisées ainsi que les résultats de pertes optiques du P3AT sous différentes formes obtenus pour chaque méthode.

##### a) Mesure des pertes du P3AT en pastille

Dans le laboratoire, les premières préparations de pastilles à base de polymère ont été appliquées sur les polymères PMMA et PMMI. La préparation consiste d'abord à recuire le polymère dans l'étuve à une température largement supérieure à celle de sa température de la transition vitreuse  $T_g$  pendant une durée de temps  $T = 1$  h. Aussitôt sorti de l'étuve le polymère est compressé sous une force d'environ 15 tonnes.

La technique de mesure de l'atténuation dans de telles pastilles consiste à injecter une puissance connue  $P_0$  à l'entrée de l'une des faces de la pastille avec une fibre monomode puis de relever la puissance  $P$  à sa deuxième face à l'aide d'une sphère intégratrice.

Pour s'affranchir des pertes externes aux pastilles (pertes de couplage et de Fresnel), différentes épaisseurs de pastilles sont préparées. Sur la figure 4.15, est schématisée la technique de mesure des pertes sur pastille polymère.

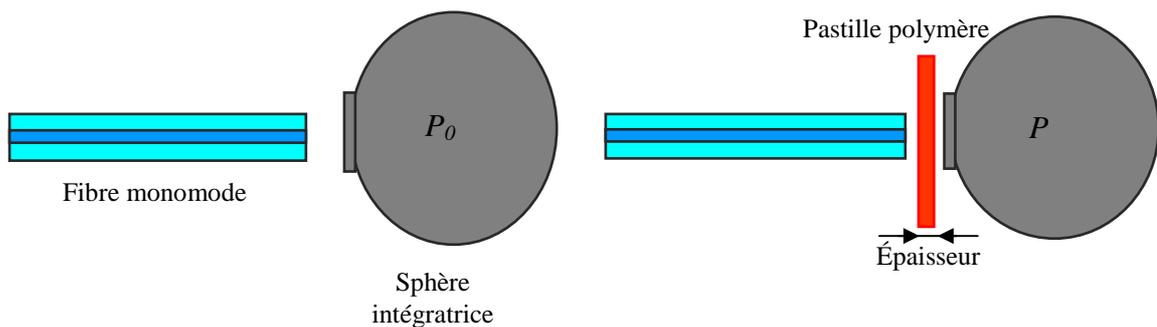


Figure 4. 16 - Mesure de l'atténuation dans une pastille de polymère

Les mesures des pertes optiques de pastilles en polymères PMMA et PMMI avaient donné des résultats d'atténuation inférieure à 2  $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  aux deux longueurs d'ondes 1550 nm et 1330 nm. Ces mesures ont été effectuées sur des pastilles traitées thermiquement à 200  $^{\circ}\text{C}$  (pour améliorer la compaction de la structure).

Un traitement thermique appliqué au P3AT à cette température (200 °C) a révélé une évolution incorrecte des propriétés thermomécaniques du matériau ce qui est peut être révélateur d'une détérioration de la tenue mécanique du P3AT à cette température.

Remarquons que préparer une pastille à base de P3AT nécessite une quantité suffisante de matériau (quelques grammes) qui est une première difficulté pour fabriquer des pastilles de différentes épaisseurs.

Nous avons quand même décidé de préparer une seule pastille à base de P3HT (le choix du polymère du commerce se justifie par la faible quantité d'insolubles qu'il contient car il présente une meilleure solubilité par rapport au polymère de synthèse).

A partir du polymère P3HT à l'état brut, une première pastille a été préparée. Etant donné la faible Tg des P3ATs en général et du P3HT en particulier (voir courbe TMA du P3HT), celui-ci a été recuit à une température 120 °C pendant une durée de 2x1 h puis aussitôt sorti (le matériau est très mou ce qui fait qu'il colle à la surface de la pointe du compresseur) compressé sous une force de 15 tonnes. Après refroidissement, nous avons mesuré une épaisseur finale de la pastille de 1,1 mm.

Nous avons ensuite essayé de mesurer l'atténuation sur cette pastille à différentes longueurs d'onde. Dans le tableau suivant nous présentons les résultats de mesure du coefficient  $\alpha$  d'atténuation de la pastille en P3HT.

$\alpha$ à 633 nm	$\alpha$ à 1330 nm	$\alpha$ à 1550 nm
128 dB.cm <sup>-1</sup>	31,5 dB.cm <sup>-1</sup>	20 - 24,6 dB.cm <sup>-1</sup>

Tableau 4. 3 - Résultats de mesure de l'atténuation du P3HT RIRg en pastille (ép. = 1,1 mm)

Notons que les facteurs de pertes par réflexion de Fresnel sont respectivement de 0,11 et de 0,12 dB aux deux longueurs d'ondes 1550 et 1330 nm.

A première vue, les résultats de ces mesures révèlent de très fortes atténuations du P3HT en pastille aux deux longueurs d'ondes 1550 et 1330 nm. Le coefficient d'atténuation de cette pastille à 633 nm est 6 fois plus important que celui mesuré dans le NIR. Cette augmentation peut s'expliquer par la présence de la forte bande d'absorption due à la transition électronique. Rappelons bien que le maximum de la bande d'absorption du P3HT est à  $\lambda = 432$  nm et que le pied de cette bande s'étale jusqu'au-delà de 600 nm.

## b) Discussion

Alors que cette technique avait permis d'approcher la valeur de l'atténuation de polymères classiques tels que le PMMA et le PMMI en pastille autour de la longueur d'ondes 1550 nm, les pertes optiques mesurées sur la pastille P3HT s'avèrent très élevées dans le domaine du proche infrarouge.

Les Poly(3-AlkylThiophène)s possèdent des susceptibilités électriques d'ordre 3 très élevées comparés aux matériaux inorganiques, cependant si l'origine des pertes mesurées dans le domaine du proche infrarouge est intrinsèque au matériau lui-même, ceci serait très rédhibitoire pour les applications visées.

En général, pour les matériaux polymères, les origines de l'atténuation intrinsèque sont multiples. Elles sont dominées par les deux phénomènes de diffusion et d'absorption.

- La diffusion est due à la présence d'impuretés (poussières) et d'insolubles.
- L'absorption dans le proche infrarouge est surtout due aux modes de vibrations moléculaires comme on le verra par la suite.

Nous pensons que les valeurs d'atténuation mesurées sur le P3HT en pastille sont très exaltées par des phénomènes extrinsèques tels que la diffusion de la lumière. Les pertes par diffusion seraient probablement dues d'une part à la présence de poussières dans la pastille et d'autre part à l'état de ses deux faces non polies.

Pour consolider notre hypothèse sur l'origine de la forte atténuation mesurée du P3HT sous forme de pastille aux longueurs d'ondes 1550 et 1330 nm (diffusion excessive), nous voulons déterminer le poids de l'absorption intrinsèque des liaisons pour ces polymères. Pour cela, nous allons analyser les polymères P3ATs en solution (le P3HT commercial et le P3OT de synthèse) par la technique de spectrophotométrie. Certes cela ne permet pas de donner avec certitude l'atténuation intrinsèque du matériau massif, cependant cela donne une bonne idée de l'impact des bandes d'absorption intrinsèque du polymère.

#### *4.2.4.2 Étude de l'absorption intrinsèque du polymère Poly(3-AlkylThiophène)*

Les polymères conjugués présentent plusieurs bandes d'absorptions intrinsèques, elles sont dues essentiellement à la transition électronique dans le domaine des longueurs d'ondes de l'UV-Vis (UV :  $\lambda < 0,4 \mu\text{m}$  et Vis :  $\lambda = 0,4 \text{ à } 0,75 \mu\text{m}$ ) et aux bandes d'absorption liées aux vibrations des liaisons moléculaires dans le domaine du proche infrarouge ( $\lambda = 0,75 \text{ à } 15 \mu\text{m}$ ). Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser particulièrement aux bandes d'absorption autour des longueurs d'ondes 1550 et 1330 nm.

##### a) Absorption intrinsèque due aux vibrations des liaisons moléculaires

Un rayonnement du spectre électromagnétique proche infrarouge en interaction avec un matériau va exciter les modes de vibrations (élongation ou déformation) de ces liaisons. Ceci entraîne l'apparition de bandes d'absorption centrées sur leurs fréquences de résonance et se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration. Le retour à l'état normal libère de l'énergie.

Le spectre résultant de telles interactions est composé de :

- Bandes principales d'absorption correspondant aux modes fondamentaux de vibration.

- Bandes d'intensité moindre dont les fréquences correspondent approximativement à des fréquences qui sont soit des multiples des fréquences fondamentales, soit égales à leur somme ou leur différence: elles correspondent à des harmoniques ou à des bandes de combinaisons. L'intensité des bandes d'absorptions décroît d'un ordre de grandeur environ pour les harmoniques successives [58].

Souvent ces zones d'absorption sont caractéristiques d'un groupement particulier d'atomes ce qui permet de déceler la nature des liaisons chimiques dans un matériau à analyser (analyse qualitative).

Dans le domaine du proche infrarouge en général, l'analyse par spectroscopie des polymères révèle la présence de bandes d'absorption moléculaire liées aux liaisons C-H. Dans le tableau suivant nous donnons pour plusieurs groupements chimiques les fréquences de résonance des différentes bandes d'absorption des liaisons C-H. Sera notée aussi dans la dernière colonne du tableau la nature en termes d'intensité (forte, moyenne ou faible) de chaque bande.

Groupement chimique	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) (Longueur d'onde (μm))	Type de la vibration	Bande
Alcynes ≡ C-H	3340 - 3300 (2,99 - 3,03)	Élongation	Moyenne et fine
<i>Aromatique</i> =C-H	3080 - 3030 (3,24 - 3,30)	Élongation	Moyenne
Alcènes =CH <sub>2</sub>	3080 - 2975 (3,24 - 3,36)	Élongation asymétrique Élongation symétrique	Moyenne Moyenne
Alcanes -CH <sub>3</sub>	2960 - 2870 (3,37 - 3,48)	Élongation asymétrique Élongation symétrique	Forte Moyenne
-C-H	2890 (3,46)	Élongation	Faible
Aldéhydes	2830 - 2720 (3,53 - 3,67) 2650 (3,77)	Élongation asymétrique Élongation symétrique	Faible Moyenne
<i>Aromatiques</i> = C-H	2000 – 1660 plusieurs bandes (5 - 6,02)	Harmonique des déformations C-H	Faible
<i>Aromatiques</i> = C-H	900 - 700 (11,11 - 14,28)	Déformation dans le plan Bandes caractéristiques du type de substitution	Variable

Tableau 4. 4 - Absorption des liaisons C-H de différents groupements chimiques dans le proche infrarouge

- Le Poly(3-AlkylThiophène) fait partie du groupement aromatique hétérocyclique. Comme nous pouvons voir dans le tableau 4.4, pour ce groupement chimique la bande fondamentale d'absorption est due à une vibration de type élongation dans le plan, elle est d'intensité moyenne et son maximum se situe à une longueur d'onde entre 3,24 et 3,33  $\mu\text{m}$ . La bande d'absorption de l'harmonique 2 sera donc centrée approximativement autour d'une longueur d'onde entre  $\lambda = 1,62$  et  $\lambda = 1,665$   $\mu\text{m}$ .

- Notons qu'il existe du côté des faibles longueurs d'ondes d'autres bandes d'absorption liées aux harmoniques des liaisons C-H, notamment une bande représentant l'harmonique 3 autour de 1150 nm et une bande de combinaison des harmoniques 2 et 3 autour de la longueur d'onde 1400 nm.

- Outre les liaisons C-H, dans le P3AT existe aussi les liaisons C-C et C-S.

- Pour les liaisons C-C la bande d'absorption moléculaire est aussi de type élongation et est centrée autour d'une longueur d'onde entre 6,25 et 6,66  $\mu\text{m}$ . De ce fait ses harmoniques seraient plus décalées vers les fortes longueurs d'ondes dans le domaine du proche infrarouge (l'harmonique 2 par exemple serait située au-delà de la longueur d'onde 3,33  $\mu\text{m}$ ).
- Pour les liaisons C-S, étant donné que la masse réduite de cette liaison diatomique est plus élevée que celle de la liaison C-H, sa bande d'absorption sera aussi beaucoup plus décalée vers les grandes longueurs d'ondes. Les bandes d'absorption des modes fondamentaux des liaisons C-C et C-S se situant vers les grandes longueurs d'ondes, leurs harmoniques auront de ce fait un très faible impact dans la fenêtre des applications télécommunications.

Comme nous nous intéressons à la fenêtre des longueurs d'ondes des télécommunications optiques, c'est donc l'absorption liée aux liaisons C-H qui aura le plus d'impact sur l'atténuation intrinsèque globale du polymère P3AT. Nous voulons donc estimer le poids de l'atténuation dû à ces liaisons. Pour cela, nous allons examiner l'absorption du P3AT en solution par analyse spectrophotométrique. Cette analyse repose sur l'interaction entre un rayonnement du spectre électromagnétique et les mouvements inter-atomiques internes au sein de la molécule du matériau.

Dans ce qui suit, seront présentés d'abord le principe de la technique d'analyse par spectrophotométrie puis la méthode de mesure utilisée au laboratoire. Enfin seront discutés les résultats obtenus.

Au laboratoire CCLO nous disposons d'un spectrophotomètre à double faisceau de type Lambda 900 de Perkin Elmer dont le schéma descriptif est représenté sur la figure 4.17. Il est constitué de trois parties essentielles :

- Une source de rayonnements, généralement une lampe à décharge ou à filament. Le rayonnement est divisé en deux faisceaux et dirigé vers la référence et l'échantillon par un système de miroirs.
- Un monochromateur placé avant l'échantillon à mesurer et est constitué d'un système dispersif dont le rôle est de séparer le rayonnement sur lequel la mesure est faite.
- Un photo-détecteur qui une fois éclairé par le faisceau de sortie de l'échantillon à mesurer génère un courant électrique.

Toutes les données de mesure des rapports d'intensité référence à l'intensité échantillon sont traitées et stockées dans un ordinateur relié au spectrophotomètre via une interface adaptée.

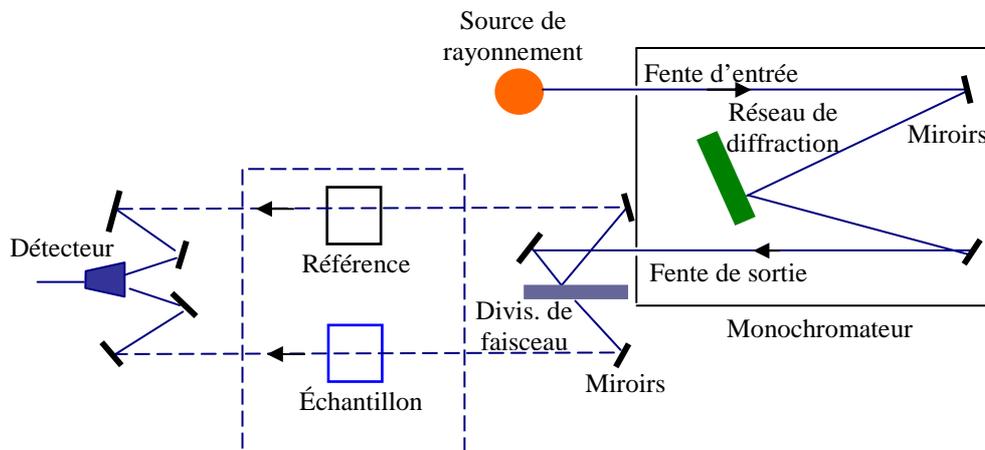


Figure 4. 17 - Schéma descriptif d'un spectrophotomètre à double faisceau

Dans un spectrophotomètre nous pouvons mesurer :

- La transmission d'un échantillon définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente et exprimée par le facteur :  $T = \frac{I_t}{I_0}$
- L'absorption d'un échantillon donnée par le logarithme du rapport de l'intensité incidente à celle transmise soit :  $D = \log \frac{I_0}{I_t}$  et exprimée en densité optique D.O.

#### b) Méthode d'évaluation des pertes en solution

En général, lorsque un faisceau de lumière d'intensité  $I_0$  arrive sur une cuve remplie d'une solution considérée comme milieu homogène, une partie de cette lumière incidente est réfléchiée  $I_r$ , une partie est absorbée par le milieu  $I_a$  et le reste est transmis  $I_t$  de telle sorte que :

$$I_0 = I_r + I_a + I_t \quad (4. 5)$$

Prenons une cuve de longueur  $L$  remplie avec une solution et commençons par analyser le trajet d'un faisceau optique d'intensité  $I_0$  traversant l'ensemble cuve+solution polymère. Sur la figure 4.18, nous représentons un schéma de l'évolution de l'intensité  $I_0$  au travers des différents dioptrés constituant la structure cuve + solution.

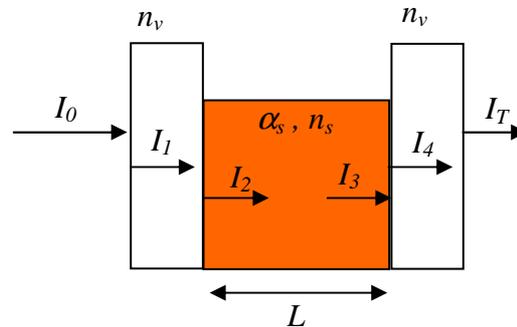


Figure 4. 18 - Notation des intensités transmises à travers les différents dioptrés de l'ensemble cuve+solution

Nous allons négliger les pertes par diffusion dans la solution polymère et ne considérer que l'atténuation due à l'absorption dans la solution polymère décrite par son coefficient  $\alpha_s$ .

L'intensité  $I_3$  après passage dans la solution sur un trajet de longueur  $L$  (cm) peut être donnée par :

$$I_3 = I_2 e^{-\alpha_s L} \quad (4. 6)$$

En tenant compte des pertes par réflexion de Fresnel dues aux différents dioptrés de la structure constituée par la cuve en verre + solution polymère, nous pouvons exprimer les intensités  $I_2$  et  $I_3$  en fonction des intensités  $I_0$  et  $I_T$  respectivement. En effet, nous pouvons écrire :

$$I_2 = T_1 T_2 I_0 \quad (4. 7)$$

$$I_4 = T_1 T_2 I_3 \quad (4. 8)$$

Où :  $T_1$  est le coefficient de transmission du dioptré air d'indice de réfraction  $n_{air}=1$ /verre d'indice de réfraction  $n_v$ .

$T_2$  est le coefficient de transmission du dioptré verre ( $n_v$ ) / solution ( $n_s$ ). Ces deux coefficients sont donnés théoriquement par les formules :

$$T_1 = \frac{4n_v}{(1+n_v)^2} \quad (4. 9)$$

$$T_2 = \frac{4n_v n_s}{(n_v + n_s)^2} \quad (4. 10)$$

L'intensité transmise  $I_T$  à travers la solution peut donc être donnée en fonction de  $I_0$ , en remplaçant les intensités  $I_2$  et  $I_3$  par leurs expressions respectives. Nous trouvons alors :

$$I_T = T_1^2 T_2^2 I_0 e^{-\alpha_s L} \quad (4. 11)$$

A partir de cette relation, nous pouvons estimer le coefficient d'absorption de la solution polymère  $\alpha_s$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en fonction de la transmittance  $T$  de la cuve + solution polymère et des coefficients de transmission de Fresnel  $T_1$ ,  $T_2$  respectivement des dioptres air/verre et verre/solution.

Le coefficient d'atténuation de la solution polymère, exprimé en  $\text{cm}^{-1}$  s'écrit alors :

$$\alpha_s = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{T_1^2 T_2^2}{T}\right) (\text{cm}^{-1}) \quad (4.12)$$

Donc en connaissant l'indice du verre  $n_v$  de la cuve utilisée, l'indice de la solution polymère  $n_s$  et en mesurant la transmittance  $T$  de l'ensemble (cuve + solution polymère) nous pouvons déduire le coefficient d'atténuation de la solution  $\alpha_s$ . Nous insistons sur le fait que le coefficient mesuré par cette méthode est représentatif de l'atténuation par absorption de la solution polymère et non pas du polymère lui-même. Nous verrons plus loin qu'à partir du coefficient  $\alpha_s$ , nous pouvons déduire le coefficient d'atténuation du polymère seul (sans solvant) mais avant cela voyons quelles sont les sources d'incertitudes de cette mesure.

Pour notre étude, nous allons procéder comme suit :

- Relever d'abord la transmittance  $T$  des cuves vides utilisées dans les différentes mesures afin de déduire l'indice de réfraction du verre  $n_v$  de la cuve aux longueurs d'ondes 1550 et 1330 nm.
- Analyser le faisceau optique incident d'intensité  $I_0$  en suivant son passage au travers les différents dioptres de la structure cuve+solution.

#### *Incertitude sur la mesure du coefficient d'atténuation $\alpha_s$*

Les sources d'erreurs pour cette méthode de mesure proviennent de l'incertitude sur la longueur  $L$  traversée par le faisceau, de l'incertitude sur les deux valeurs d'indice du verre de la cuve et de la solution polymère et enfin l'incertitude faite en mesurant la transmittance  $T$  de l'ensemble (cuve+solution).

L'incertitude absolue lors de l'estimation de cette grandeur est la somme de ces quatre contributions d'erreurs. A partir de la relation théorique (4.11), par un calcul simple d'incertitude, nous pouvons résumer l'incertitude totale sur la mesure du coefficient  $\alpha_s$  par l'expression :

$$\frac{\Delta\alpha_s}{\alpha_s} = \left| \ln\left(\frac{T_1^2 T_2^2}{T}\right) \right| \left( \frac{\Delta L}{L^2} + \frac{1}{L} \frac{\Delta T}{T} + \frac{8}{L} \left( \frac{1-n_v^2}{(1+n_v)^4} + \frac{n_s(n_s^2-n_v^2)}{(n_s+n_v)^4} \right) \Delta n_v + \frac{n_v(n_v^2-n_s^2)}{(n_s+n_v)^4} \Delta n_s \right) \quad (4.13)$$

En considérant l'exemple d'une cuve d'indice de verre  $n_v=1,5$  de longueur  $L = 2$  cm remplie d'un solvant chloroforme d'indice  $n_{solv} = 1,445$ , pour laquelle nous mesurons une transmittance  $T$  de 90 %, il est possible de voir l'impact des différents termes d'incertitude.

Après calcul nous trouvons que la contribution prépondérante d'incertitude sur le coefficient  $a_s$  vient de l'erreur commise sur la transmittance  $T$ . D'autre part, si nous faisons une même erreur estimée à 1 % sur les valeurs d'indices  $n_v$  et  $n_s$ , la contribution due à l'erreur commise sur la valeur de  $n_v$  serait  $10^3$  fois plus importante que celle due à l'erreur sur la valeur d'indice de la solution  $n_s$ .

Les valeurs calculées des incertitudes dues aux différents termes sont données dans le tableau suivant.

$\delta\alpha/\delta L$ (%)	$\delta\alpha/\delta I$ (%)	$\delta\alpha/\delta n_v$ (%)	$\delta\alpha/\delta n_s$ (%)
$1,15 \times 10^{-2}$	0,5	$2,1 \times 10^{-1}$	$2,7 \times 10^{-4}$

Tableau 4. 5 - Résultats de calcul d'incertitude

Notre objectif est de tirer profit des résultats de l'analyse spectrophotométrique de solutions polymères afin d'extraire ce que serait le coefficient d'atténuation du polymère seul (sans solvant) qu'on notera  $\alpha_p$ . Pour ce faire, nous allons analyser l'absorbance (ou transmittance) sur un même trajet (une même cuve) en fonction de la variation de la concentration du polymère dans la solution.

Soit une solution polymère de concentration  $C$  ( $\text{g.l}^{-1}$ ), elle présente une fraction molaire en polymère qu'on va noter  $x_p$  donnée par :

$$x_p = \frac{N_p}{N_p + N_{\text{solv}}} \quad (4. 14)$$

Où :  $N_p$ ,  $N_{\text{solv}}$ , représentent respectivement le nombre de moles du polymère et du solvant dans la solution.

$N_p$  est calculé à partir de la masse du polymère (correspondant à la concentration de la solution) et de la masse molaire du polymère (nous utilisons la masse molaire du monomère).

$N_{\text{solv}}$  est calculé à partir de la masse d'un litre de solvant et de sa masse molaire.

Notons que pour une faible fraction molaire  $x_p$  dans la solution polymère (solvant+polymère), l'atténuation de la solution se rapproche de plus en plus de celle du solvant et, pour des fractions molaires élevées, l'atténuation du polymère sera dominante.

On sait qu'on ne peut pas aller au-delà d'une fraction molaire limite (saturation en solubilité) mais nous allons quand même essayer de déduire le coefficient  $\alpha_p$  en étudiant la tendance (par extrapolation) du coefficient  $\alpha_s$  en fonction de la fraction molaire  $x_p$  du polymère dans la solution pour des concentrations croissantes.

Pour la mesure des pertes des polymères classiques en solution, Azar Maalouf [57] a mis au point dans sa thèse, une méthode de mesure analogue. Dans celle-ci, il s'agit de dresser le bilan en intensités transmises à travers l'ensemble cuve + solution polymère.

Le bilan en intensités est dressé d'abord pour une cuve vide puis pour une cuve remplie de solution et ce en tenant compte de l'absorption et de la diffusion de la lumière à la fois dans le verre de la cuve et dans la solution polymère. Ceci revient à établir deux équations à plusieurs inconnues : l'atténuation dans le verre de la cuve, l'atténuation dans la solution, l'indice du verre et celui de la solution polymère.

La résolution de ces deux équations consiste d'abord, dans le cas de la cuve vide à mesurer la transmittance de l'ensemble, à supposer une valeur de l'atténuation dans le verre, puis à déduire l'indice du verre  $n_v$ . Ensuite dans le cas de la cuve remplie de solution polymère, à supposer l'atténuation dans la solution, ce qui permet de déduire l'indice de la solution  $n_s$ .

Le principe de cette méthode est d'arriver à l'atténuation de la solution polymère en supposant des valeurs d'atténuation d'abord dans le verre puis dans la solution polymère, sachant qu'à chaque mesure on déduit les valeurs d'indice du verre puis de la solution. Ne seront retenues que les valeurs d'atténuation supposées menant à des indices de solution polymère entre 1,3 et 1,7, le verre possédant un indice de l'ordre de 1,49 autour de la longueur d'onde 1550 nm.

Enfin, le coefficient d'atténuation du polymère seul est déduit en étudiant l'évolution du facteur  $\alpha_s$  en fonction de la fraction molaire en polymère dans la solution. Appliquée sur les polymères PMMA et PMMI en solution, cette méthode de mesure a permis d'estimer l'atténuation intrinsèque de ces deux polymères. Une courbe représentative des résultats de mesures sur le PMMA est représentée sur la figure 4.19 où il est indiqué la valeur du coefficient d'atténuation du polymère PMMA à la longueur d'onde 1550 nm. Sur la figure 4.19,  $R^2$  est le coefficient de détermination de la régression linéaire utilisée pour approcher les valeurs expérimentales des résultats des mesures.

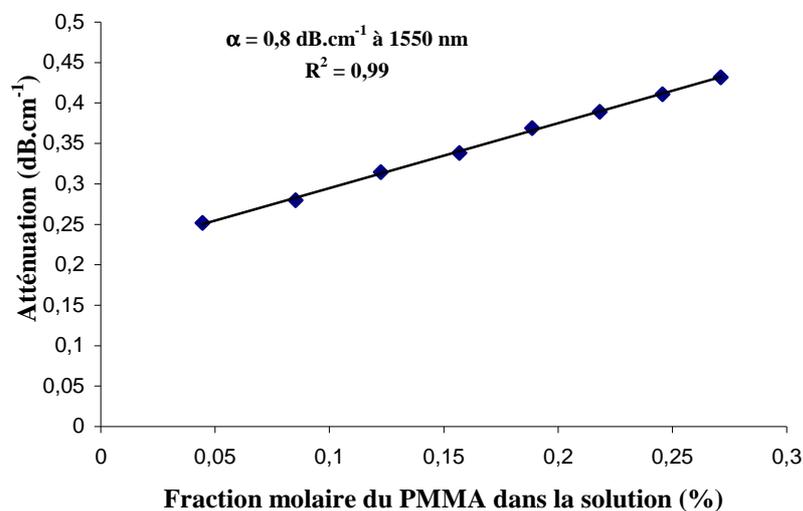


Figure 4. 19 - Évolution du facteur d'atténuation  $\alpha_s$  de la solution PMMA en fonction de  $x_p$  du PMMA dans la solution, d'après [57]

Les résultats de mesure des pertes pour cette méthode sur des solvants et des polymères classiques seront comparés à ceux trouvés par notre méthode.

### *Étude expérimentale et résultats de mesures*

L'objectif est d'analyser par spectrophotométrie des solutions à base de P3AT de différentes concentrations, en mesurant à chaque fois la transmittance (ou absorbance) de la solution polymère. Dans le but de les comparer, nous voulons effectuer cette analyse pour un polymère P3OT (synthèse 14) ainsi que pour un polymère P3HT (du commerce). Dans ce qui suit, nous présentons la partie expérimentale de cette méthode d'analyse et les résultats de mesures obtenus.

Nous avons d'abord mesuré la transmittance des cuves vides. Ceci a permis d'estimer la valeur de l'indice du verre constituant la cuve aux deux longueurs d'onde 1550 et 1330 nm.

Dans le cas d'une cuve vide, l'intensité transmise peut s'écrire :

$$I_t = T_1^4 I_0 \quad (4.15)$$

Nous mesurons donc le coefficient de la transmission  $T_1$  du dioptre air/verre de la cuve. Ceci permet de déduire au final l'indice du verre  $n_v$  à partir de l'expression (4.9) de  $T_1$ .

Nous avons trouvé  $n_v = 1,493 \pm 10^{-3}$  à 1550 nm et  $n_v = 1,50 \pm 10^{-2}$  à 1330 nm. Ces deux valeurs d'indice vont être utilisées dans tous les calculs qui vont suivre.

Passons maintenant à l'analyse expérimentale par spectrophotométrie des solutions. Nous avons vu plus haut que le P3OT (de dernières synthèses) présente une meilleure solubilité dans les deux solvants, chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) et toluène, comparés aux autres solvants (THF, TCE, ..). Vu que dans le domaine de l'infrarouge, l'atténuation est dominée par l'absorption des liaisons C-H et comme le chloroforme présente une concentration en liaisons C-H plus faible (0,012 liaisons par mole. $\text{cm}^{-3}$ ) comparée à celle dans le solvant toluène (0,075 liaisons par mole. $\text{cm}^{-3}$ ), nous choisissons donc de dissoudre le P3AT dans le solvant chloroforme pour cette étude. Ce qui aura pour conséquence de minimiser la contribution de l'absorption apportée par le solvant par rapport à l'atténuation de la solution.

D'autre part, nous voulons mesurer l'atténuation dans le domaine du proche infrarouge d'un autre solvant le trichloroéthane (TCE). Etant utilisé pour la solubilisation d'autres polymères étudiés dans le laboratoire tels que le PMMA et le PMMI, l'atténuation du TCE a été mesurée dans le cadre de la thèse d'A. Maalouf (résultats :  $\alpha_{TCE} = 0,19 \text{ dB.cm}^{-1}$  et  $\alpha_{TCE} = 0,03 \text{ dB.cm}^{-1}$  respectivement à 1550 et 1330 nm). Ceci nous permettra de comparer les résultats.

Notons que toutes les solutions polymères et aussi les solvants que nous allons passer au spectrophotomètre sont filtrés à 0,2  $\mu\text{m}$ . La filtration a pour objectif d'éliminer les poussières ainsi que toutes les impuretés (tels que les insolubles) de tailles supérieures à celles des tailles de pores de filtres. Ceci a pour conséquence la diminution de la diffusion de la lumière dans la solution analysée.

Dans des cuves de verre de différentes longueurs  $L$  (0,5, 1, 2 et 5 cm), nous avons enregistré les spectres d'absorption correspondants aux deux solvants  $\text{CHCl}_3$  et le TCE, tous deux filtrés à 0,2  $\mu\text{m}$  dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Pour illustration, nous présentons sur la figure 4.20 les spectres d'absorption du chloroforme et du TCE correspondant à la mesure dans une cuve de longueur 2 cm.

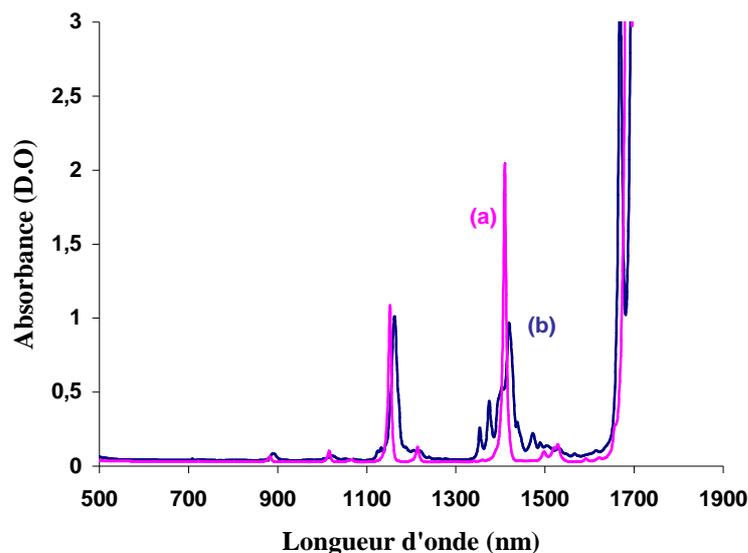


Figure 4. 20 - Spectre d'absorption Vis-NIR des solvants  
(a) chloroforme et (b) TCE filtrés à 0,2 µm dans une cuve de 2 cm

Comme nous pouvons bien le voir sur ces deux spectres, le chloroforme et le TCE ne présentent pas de bande d'absorption dans le domaine du visible. Par contre, dans le domaine du proche infrarouge comme nous l'avons noté plus haut, l'atténuation est dominée par les bandes d'absorption moléculaires des liaisons C-H. La bande d'absorption fondamentale étant autour de la longueur d'onde 3460 nm (selon tableau), le spectre comprend donc :

- L'harmonique 2 autour de 1729 nm.
- Une bande de combinaison autour de 1410 nm.
- L'harmonique 3 autour de 1150 nm.

Dans les deux tableaux 4.6 et 4.7 nous présentons les différents résultats de l'atténuation des solvants  $\text{CHCl}_3$  et TCE. Nous trouvons dans la dernière colonne l'incertitude correspondant à chaque mesure en considérant une erreur de 1 % sur les différents termes.

Longueur d'onde (nm)	Longueur cuve (cm)	$\alpha_{\text{Chloroforme}}$ ( $\text{dB.cm}^{-1}$ )	Incertitude de la mesure $\Delta\alpha/\alpha$ (%)
1550	0,5	0,14	2,85
	1	0,06	1,42
	2	0,03	0,71
	5	0,03	0,29
1330	0,5	0,16	2,88
	1	0,06	1,43
	2	0,009	0,71
	5	0,01	0,29

Tableau 4. 6 - Résultats des mesures de l'atténuation du solvant chloroforme

Longueur d'onde (nm)	Longueur cuve (cm)	$\alpha_{TCE}$ (dB.cm <sup>-1</sup> )	Incertitude de la mesure $\Delta\alpha/\alpha$ (%)
1550	0,5	0,31	0,9
	1	0,29	1
	2	0,21	0,5
	5	0,21	0,2
1330	0,5	0,19	2,8
	1	0,16	16
	2	0,05	8
	5	0,05	3

Tableau 4. 7 - Résultats des mesures de l'atténuation du solvant TCE

- Nous remarquons sur l'ensemble de ces résultats que les incertitudes de mesure du coefficient  $\alpha_{solv}$  ne dépassent pas 10 %.
- Les plus faibles incertitudes correspondent aux mesures de l'atténuation du solvant dans des cuves de longueurs supérieures ou égales à 2cm. Ceci reste valable pour les mesures aux deux longueurs d'ondes. En effet,  $\alpha_{Chloroforme} = 0,03$  dB.cm<sup>-1</sup> avec une incertitude inférieure à 1 %.
- Pour les cuves de plus faibles longueurs, l'incertitude de la mesure est plus élevée. Ceci est dû essentiellement aux pertes par réflexion Fresnel qui deviennent comparables aux pertes mesurées dans la solution.
- Nous retrouvons bien que l'atténuation du TCE aux deux longueurs d'onde 1550 nm et 1330 nm est plus élevée que celle du solvant CHCl<sub>3</sub>. Ceci est dû à la concentration plus élevée en liaisons C-H (0,032 mole.cm<sup>-3</sup>) dans le solvant TCE par rapport à celle dans le chloroforme (0,012 mole.cm<sup>-3</sup>). En effet, l'absorption sera plus ou moins forte selon le nombre de groupements placés sur le trajet de la lumière
- Par cette méthode de mesure nous retrouvons les mêmes valeurs d'atténuation pour le solvant TCE que celles retrouvées avec la méthode étudiée dans le cadre de la thèse d'A. Maalouf [9]:  $\alpha_{TEC}$  est de 0,19 dB.cm<sup>-1</sup> et de 0,03 dB.cm<sup>-1</sup> à 1550 et 1330 nm respectivement.
- Le chloroforme présente lui une plus faible atténuation autour des longueurs d'ondes qui nous intéressent et donc une plus faible contribution à l'atténuation de la solution.

L'atténuation du solvant CHCl<sub>3</sub> seul étant connue, les solutions de P3OT peuvent être mesurées (P3OT de synthèse n° 14 et de P3HT-Aldrich) dissous dans du chloroforme. Pour cela, 3 solutions de concentrations différentes ont été préparées : pour le P3OT (synthèse 14), les concentrations sont : 30, 50 et 70 g.l<sup>-1</sup>, pour le P3HT (Aldrich), les concentrations préparées sont 50, 100 et 200 g.l<sup>-1</sup>. Les spectres d'absorption à la fois du chloroforme et de ces solutions filtrées à 0,2  $\mu$ m sont donnés sur les figures 4.21 et 4.22.

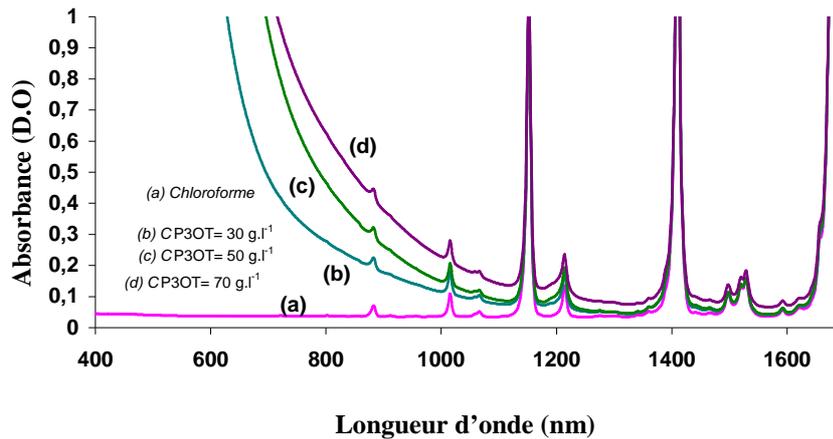


Figure 4. 21 - Spectre d'absorption Vis-NIR Chloroforme seul et du P3OT (synthèse 14) dans le chloroforme

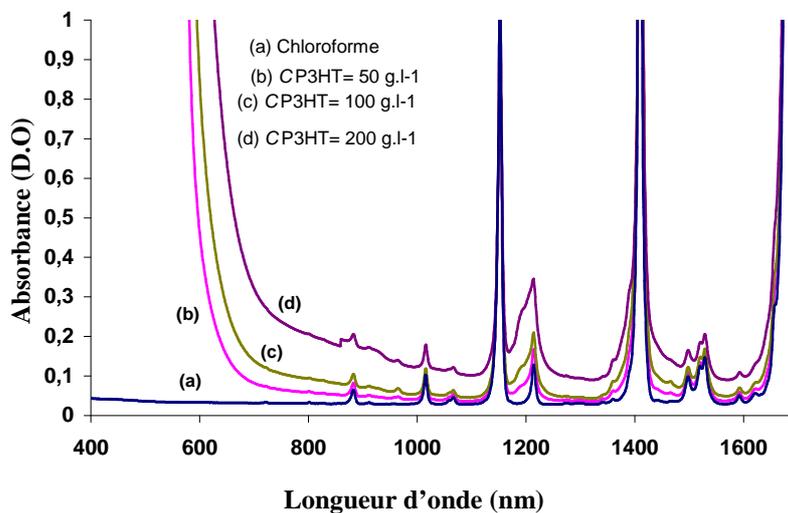


Figure 4. 22 - Spectre d'absorption Vis-NIR du chloroforme seul et du P3HT (Aldrich) dans le chloroforme

Sur ces séries de spectres des solutions P3ATs, outre les différentes bandes d'absorption liées aux liaisons C-H dans le domaine du proche infrarouge, nous observerons bien l'étalement de la queue de la bande d'absorption électronique du polymère conjugué (qui se situe dans l'UV) dans le domaine des longueurs d'onde du visible.

Parmi les bandes d'absorption de vibrations moléculaires, existe aussi une certaine bande d'absorption (faible intensité) située entre les longueurs d'onde 1460 et 1550 nm (figure 4.23). Comme nous pouvons le voir, nous retrouvons cette bande dans le spectre du chloroforme.

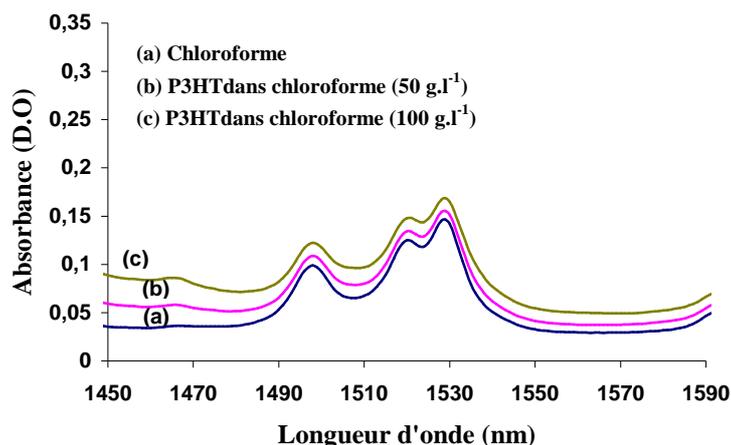


Figure 4. 23 - Bandes d'absorptions du chloroforme et de solutions P3HT proches de la bande C des télécommunications

Nous pensons que cette bande d'absorption est à l'origine présente dans le chloroforme. En effet, comme beaucoup d'autres solvants, le chloroforme contient un agent de stabilisation qui est l'amylène. L'amylène ou 1-pentène est un alcène utilisé comme agent stabilisant (de conservation) dans les solvants chlorés. La présence de cette bande d'absorption serait peut être due à l'amylène.

A partir des données relevées des spectres d'absorption NIR des solutions de P3OT et P3HT (voir figure) nous avons calculé le facteur d'atténuation de la solution P3AT. Les résultats de mesure de  $\alpha_s$  sont présentés dans les deux tableaux 4.8 et 4.9. Pour chaque solution P3AT de concentration  $C$  ( $\text{g.l}^{-1}$ ), il est donné la fraction molaire du P3AT correspondant ainsi que le facteur d'atténuation  $\alpha_s$  et l'incertitude de mesure (en considérant une erreur de 1 % sur les valeurs d'indice  $n_s$  et  $n_v$  et sur la transmittance  $T$ , les deux calculés aux longueurs d'ondes 1550 et 1330 nm.

$C$ ( $\text{g.l}^{-1}$ )	$x_{P3OT}$	Mesure à 1550 nm		Mesure à 1330 nm	
		$\alpha_{P3OT}$ ( $\text{dB.cm}^{-1}$ )	Incertitude (%)	$\alpha_{P3OT}$ ( $\text{dB.cm}^{-1}$ )	Incertitude (%)
30	1,97	0,05	7,3	0,05	7,3
50	3,24	0,06	7,3	0,05	7,3
70	4,48	0,19	7,6	0,2	7,6

Tableau 4. 8 - Facteur d'atténuation de la solution polymère  $\alpha_s$  du P3OT pour différentes concentrations de solutions

$C$ ( $\text{g.l}^{-1}$ )	$x_{P3HT}$	Mesure à 1550 nm		Mesure à 1330 nm	
		$\alpha_{P3HT}$ ( $\text{dB.cm}^{-1}$ )	Incertitude (%)	$\alpha_{P3HT}$ ( $\text{dB.cm}^{-1}$ )	Incertitude (%)
50	3,24	0,03	7,2	0,002	7,3
100	6,28	0,09	7,4	0,04	7,9
200	11,82	0,31	7,8	0,27	7,9

Tableau 4. 9 - Facteur d'atténuation de la solution polymère  $\alpha_s$  du P3HT pour différentes concentrations de solutions

Afin d'essayer d'extrapoler la valeur de  $\alpha_p$ , nous avons tracé la courbe représentant l'évolution du coefficient d'atténuation de la solution  $\alpha_s$  en fonction de la fraction molaire des polymères P3HT de commerce et P3OT de synthèse. Les courbes expérimentales et théoriques sont représentées sur les figures 4.24 et 4.25.

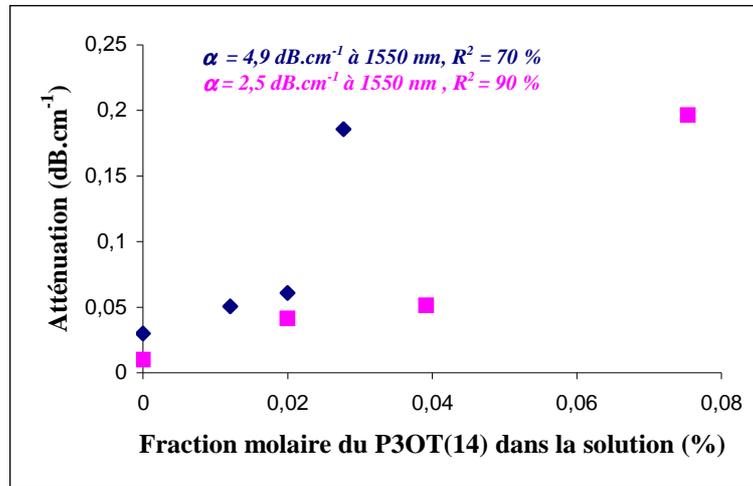


Figure 4. 24 - Évolution du facteur d'atténuation  $\alpha_s$  de la solution P3OT en fonction de  $x_p$  du P3OT dans la solution

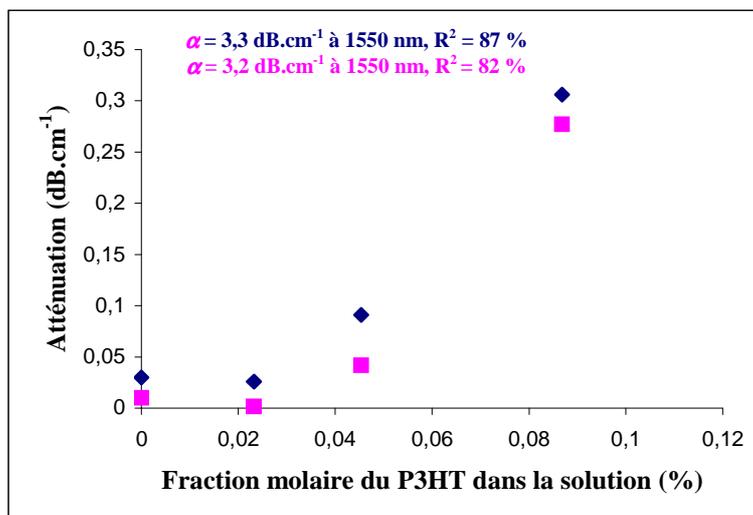


Figure 4. 25 - Évolution du facteur d'atténuation  $\alpha_s$  de la solution P3HT en fonction de  $x_p$  du P3HT dans la solution

- Le calcul d'incertitudes pour les différentes mesures donne une erreur autour de 7 %.
- A partir des courbes des figures 4.24 et 4.25, étant donné la dispersion des valeurs expérimentales, il ne nous est pas possible d'avancer une valeur précise pour l'atténuation du polymère sans solvant (et non massif). Cependant la tendance d'évolution du coefficient  $\alpha_p$  peut au maximum se rapprocher plus de 5 dB.cm<sup>-1</sup> à 1550 nm et de 3 dB.cm<sup>-1</sup> à 1330 nm. Il peut être constaté que les points les plus

éloignés d'une droite sont les échantillons à la plus forte concentration. Ceux-ci se présentent en solution très visqueuse comparée aux autres.

- Les spectres indiquent bien que les solutions présentent quand même une fenêtre de transparence dans les longueurs d'onde visées. Le caractère erratique de ces valeurs est peut être dû d'une part au taux d'insolubles dans certaines solutions (ce qui peut être supposé notamment autour de 1330 nm) et d'autre part à 1550nm à la présence de l'absorption du stabilisateur (amylène) du  $\text{CHCl}_3$ .

Pour se rapprocher plus de la vraie valeur d'atténuation intrinsèque de ces polymères nous jugeons très intéressant de mesurer par la même méthode l'atténuation du monomère 3AT du fait qu'il présente les mêmes liaisons C-H que celles dans le polymère et donc les mêmes concentrations en liaisons C-H. Le monomère étant sous forme liquide, la mesure par cette méthode permet l'accès direct à son atténuation (sans effet de solvant).

En monomère nous avons analysé le 3-OctylThiophène (3OT) (utilisé pour la synthèse chimique), rempli dans des cuves en verre de longueurs 0,5, 1, 2 et 5 cm. Les spectres d'absorption du monomère 3OT dans le proche infrarouge sont présentés sur la figure 4.26.

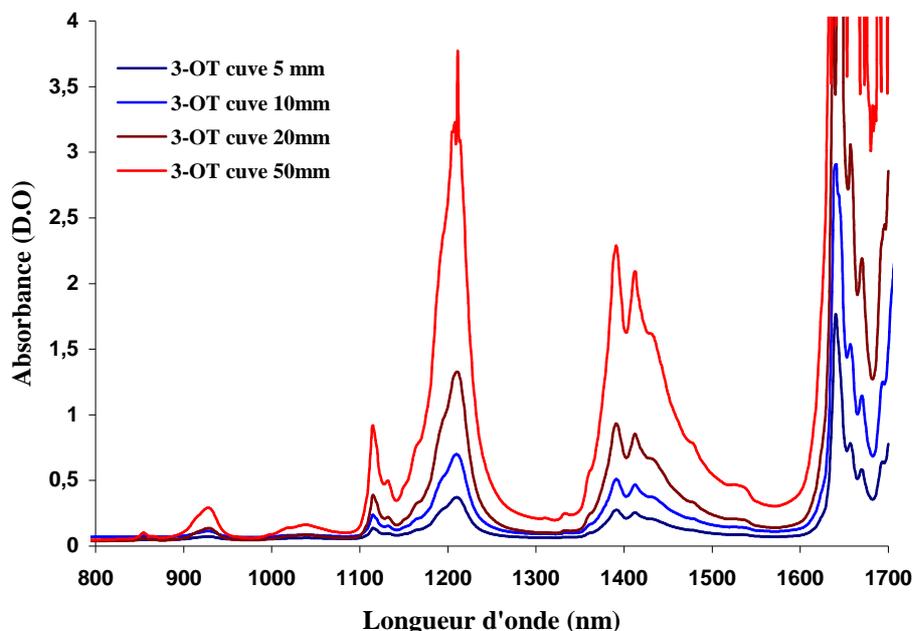


Figure 4. 26 - Spectre d'absorption NIR du monomère 3-OctylThiophène

Sur ces spectres nous observons l'évolution des bandes d'absorption en fonction de la croissance du trajet traversé par le faisceau. La bande la plus intense est celle de l'harmonique 2 centrée autour de la longueur d'onde 1640 nm comme on peut bien le voir sur les deux spectres correspondants aux cuves de longueur 0,5 et 1 cm.

A partir de ces mesures, nous relevons transmittance des cuves contenant le monomère aux deux longueurs d'ondes 1550 et 1330 nm. Les résultats de mesure du coefficient  $\alpha_{monom3OT}$  sont présentés dans le tableau 4.10.

Longueur d'onde (nm)	$\alpha_{monom3OT}$ (dB.cm <sup>-1</sup> )	Incertitude de la mesure (%)
1550	0,6	0,5
1330	0,4	3

Tableau 4. 10 - Facteurs d'atténuation du monomère 3OT

- Les résultats de mesure du coefficient d'atténuation du monomère 3OT révèlent une atténuation du 3OT entre 0,4 à 0,6 dB.cm<sup>-1</sup> autour des deux longueurs d'onde 1330 et 1550 nm avec une faible incertitude.
- Nous remarquons une légère augmentation du facteur  $\alpha_{monom3OT}$  à la longueur d'onde 1550 nm par rapport à 1330 nm (0,2 dB. cm<sup>-1</sup>).

D'autre part, nous avons mesuré l'atténuation d'un autre monomère qui est le Methyl de Méthacrylate (MMA) qui possède une concentration en liaisons C-H proche de celle du monomère 3OT. En effet le 3OT possède 0,093 de liaisons C-H et le MMA en possède 0,074 Les spectres du MMA sont présentés sur la figure 4.27.

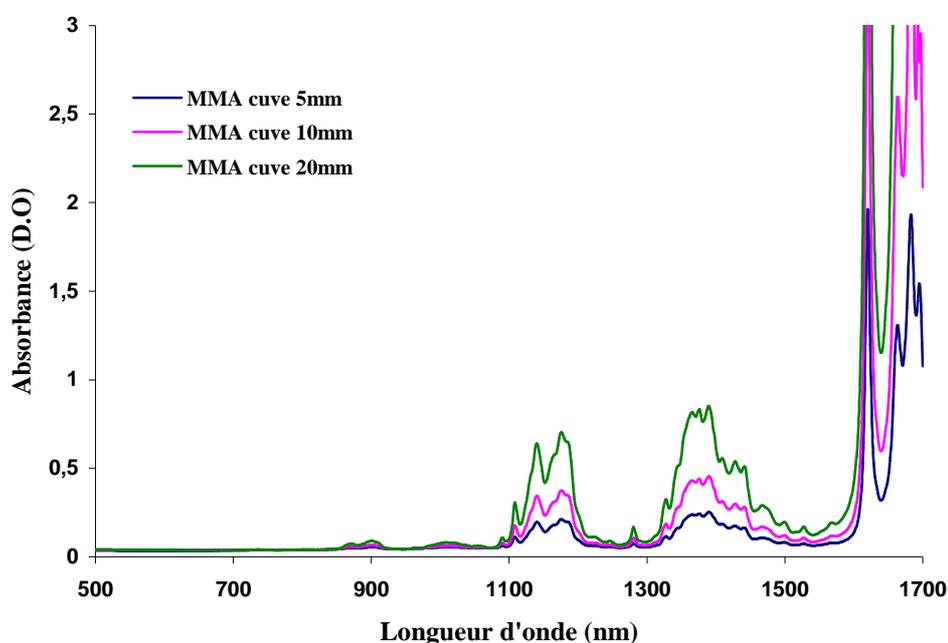


Figure 4. 27 - Spectre d'absorption Vis-NIR du monomère MMA

Les résultats de mesure de l'atténuation du monomère MMA sont présentés dans le tableau suivant.

Longueur d'onde (nm)	$\alpha_{monomMMA}$ (dB.cm <sup>-1</sup> )	Incertitude de la mesure (%)
1550	0,7	1
1330	1,2	8

Tableau 4. 11- Facteurs d'atténuation du monomère MMA

Les résultats de mesure révèlent une atténuation du monomère MMA plus élevée que celle du monomère 3OT et ce à 1550 et à 1330 nm. Ceci est lié à la concentration en liaisons C-H plus élevée dans le cas du MMA.

### Discussion

- La mesure de l'atténuation des solvants par cette méthode semble donner de bons résultats comparables à ceux trouvés par la méthode d'encadrement des pertes utilisée dans le cadre de la thèse d'A. Maalouf.
- La limite majeure de cette méthode, du point de vue application au polymère P3AT est comme on l'a vu la faible concentration de polymère en solution autorisée.
- Pour le polymère en provenance du commerce (le P3HT) présentant une meilleure solubilité comparée à celui synthétisé au laboratoire, la concentration la plus élevée utilisée est 200 g.l<sup>-1</sup>. Cette concentration correspond à un nombre de moles de 12 %. On ne peut donc pas aller au-delà de ce nombre de moles ce qui constitue une limite pour l'estimation de l'atténuation de  $\alpha_p$  (par extrapolation).
- Au final, les pertes autour de la longueur d'ondes 1550 nm sont donc estimées entre 3 à 5 dB.cm<sup>-1</sup> pour les polymères P3ATs (P3HT de commerce et P3OT de synthèse) et à 0,6 dB.cm<sup>-1</sup> nm pour le monomère 3OT. La différence entre ces résultats peut être due d'une part, à la limite de la méthode de mesure dans le cas des solutions P3AT vue la concentration limite autorisée et à la présence du stabilisant du CHCl<sub>3</sub> et d'autre part, à un excès d'atténuation causé par le pied de bande d'absorption électronique sur l'atténuation dans le domaine du proche infrarouge. En effet, le polymère conjugué, à la différence du monomère, présente une bande d'absorption électronique près du visible.

Pour étudier la deuxième hypothèse, nous allons essayer d'exploiter les données de la bande d'absorption électronique en analysant par spectroscopie UV-Vis le polymère P3AT.

### c) Absorption intrinsèque due à la transition électronique

L'absorption d'un photon du domaine des longueurs d'ondes de l'ultraviolet et du visible (400-750 nm), provoque une augmentation de l'énergie de la molécule conduisant à un changement de l'état électronique, vibrationnel et rotationnel de la molécule tel que décrit par l'équation:

$$h.\nu = (\Delta E)_{\text{électronique}} + (\Delta E)_{\text{vibrationnel}} + (\Delta E)_{\text{rotationnel}} \quad (4. 16)$$

La bande due à la transition électronique est assez large. Dans ce domaine de longueurs d'ondes, l'atténuation des polymères conjugués est due à la transition électronique de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Le maximum de cette bande d'absorption se situe autour de 0,4 à 0,5  $\mu\text{m}$  et son pied (le bas de la bande) peut s'étaler au delà de 0,6  $\mu\text{m}$ . Nous voulons voir si cette bande d'absorption a un impact sur l'atténuation au-delà de 1300 nm. Pour cela, nous avons préparé un film mince de polymère P3OT de synthèse d'épaisseur 0,5  $\mu\text{m}$  par la méthode de "spin-coating" déposé sur un substrat de verre. Par caractérisation en spectroscopie proche UV nous avons obtenu le spectre illustré sur la figure 4.28.

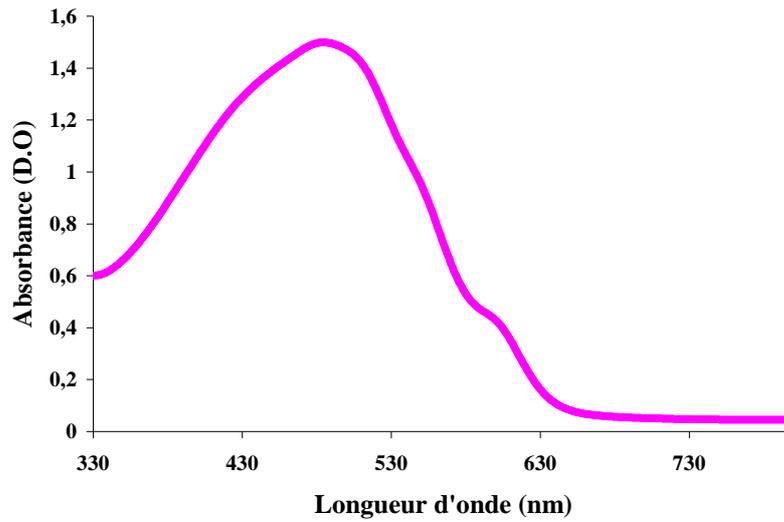


Figure 4. 28 - Spectre d'absorption proche UV-Vis d'un film P3OT (synthèse13) déposé sur verre

Dans ce spectre est observé une forte bande d'absorption dont le maximum est autour de la longueur d'onde 482 nm. Cette bande est due à la transition électronique des niveaux  $\pi \rightarrow \pi^*$  du P3OT comme nous l'avons déjà vu. Au-delà de la longueur d'onde de 530 nm, nous observons l'apparition d'une bande secondaire qui est attribuée à l'amélioration de l'ordre local des chaînes du polymère [12]. Pour les P3ATs en solution, le désordre des chaînes moléculaires est dominant et par conséquent aucune bande secondaire n'est observée.

Pour voir l'impact que pourrait avoir la bande d'absorption électronique du P3AT au-delà de la longueur d'onde 1300 nm, elle a été modélisée dans le but de déduire par extrapolation la valeur de l'absorbance aux fortes longueurs d'ondes. Les bandes d'absorption ont en principe l'allure d'une lorentzienne et donc une première modélisation de la bande d'absorption a été faite avec une fonction lorentzienne (courbe bleue sur la figure 4.29). Cependant, on remarque que la bande d'absorption n'est pas modélisable par ce type de fonction. Ensuite, il a été procédé à la modélisation de la bande d'absorption par une fonction gaussienne qui semble mieux approcher le pied de la courbe mais cette modélisation n'est pas totalement "fidèle" aux données de la courbe expérimentale. Il semblerait que la bande d'absorption serait constituée de la superposition de plusieurs gaussiennes. Ceci ne nous permet pas une extrapolation suffisamment précise vers les longueurs d'ondes du proche infrarouge.

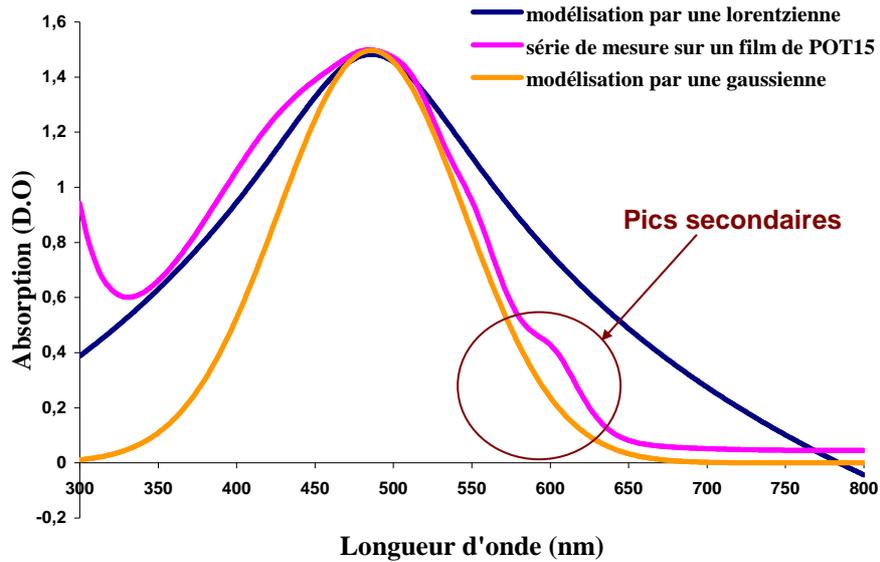


Figure 4. 29 - Bande d'absorption proche UV d'un film POT15

Afin d'apporter des éléments de comparaison, nous allons examiner les bandes d'absorption électronique d'un colorant : le Disperse Red 1 (DR1) car nous connaissons l'atténuation dans le proche infrarouge de polymères contenant ces molécules. En effet, dans le laboratoire des guides PMMA contenant du DR1 (fraction massique de 15 % à 30 % suivant le mode d'incorporation) ont été réalisés comme on le verra dans la partie technologie des guides. La caractérisation en termes de pertes de ces guides a permis de relever un facteur d'atténuation du guide  $\alpha_{guide}$  de l'ordre  $7 \text{ dB.cm}^{-1}$  à  $1550 \text{ nm}$ .

Nous avons mesuré l'absorption de 3 solutions DR1 (dissout dans le solvant chloroforme) mises dans une cuve de 1 cm de longueur aux concentrations suivantes :  $10, 20, 30 \text{ mg.l}^{-1}$ .

Les spectres d'absorption du chloroforme et des ces solutions de DR1 sont représentés dans la figure 4.30.

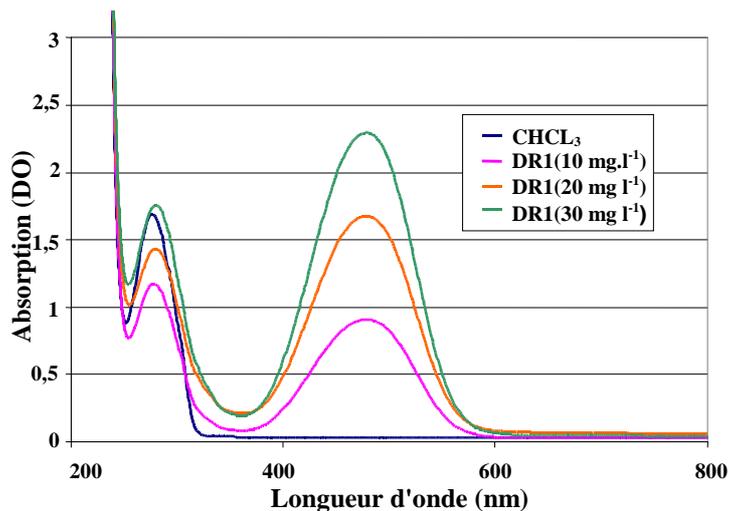


Figure 4. 30 - Spectres d'absorption UV-Vis du chloroforme et de solutions DR1

De la même manière que précédemment, l'évolution du coefficient d'atténuation de la solution en fonction de la fraction molaire du DR1 dans la solution a été étudiée (figure 4.30).

Par extrapolation, nous avons mesuré une atténuation  $\alpha_{DR1}$  de l'ordre de  $3.10^6$  dB.cm<sup>-1</sup> pour le colorant le DR1 (sans solvant) à la longueur d'onde du maximum d'absorption  $\lambda_{max} = 479$  nm.

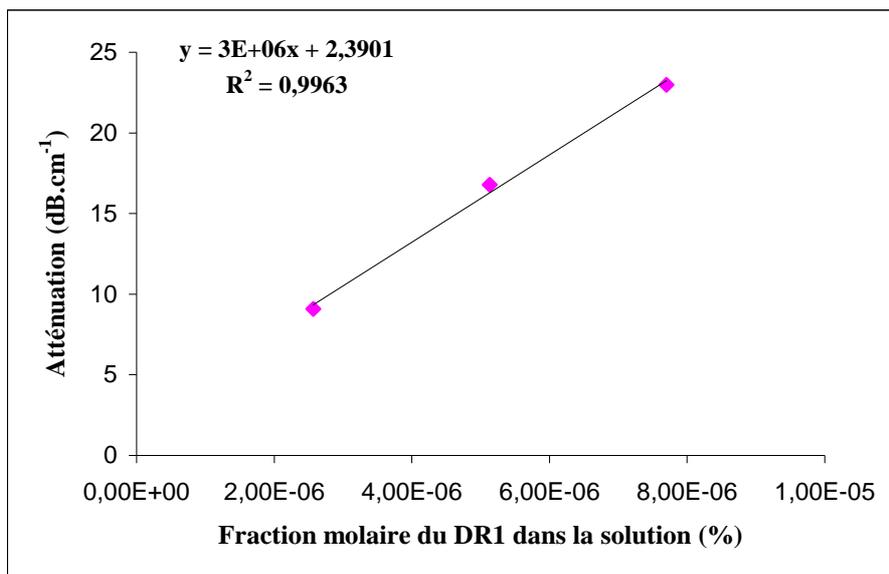


Figure 4. 31 - Évolution des pertes de la solution DR1

L'absorbance  $A$  d'une solution diluée peut être donnée par la loi de Beer-Lambert :  $A = \varepsilon \times C \times l$ , avec :  $A$  : l'absorbance mesurée de la solution,  $C$  : sa concentration,  $l$  : la longueur parcourue par le faisceau et enfin  $\varepsilon$  : le coefficient d'extinction.

A partir des données mesurées sur les 3 solutions DR1, le coefficient d'extinction du DR1 est de l'ordre de  $\varepsilon \approx 271\ 000$  cm<sup>-1</sup>.

Nous voulons comparer le coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  du DR1 et celui du P3OT de synthèse. A partir de deux mesures d'absorption de solutions P3OT (synthèse 13) de concentrations 0,1 et 0,05 g.l<sup>-1</sup> dans du chloroforme dont les spectres sont représentés sur la figure 4.32. Le coefficient d'extinction molaire du P3OT est estimé à  $\varepsilon \approx 33\ 500$  cm<sup>-1</sup>.

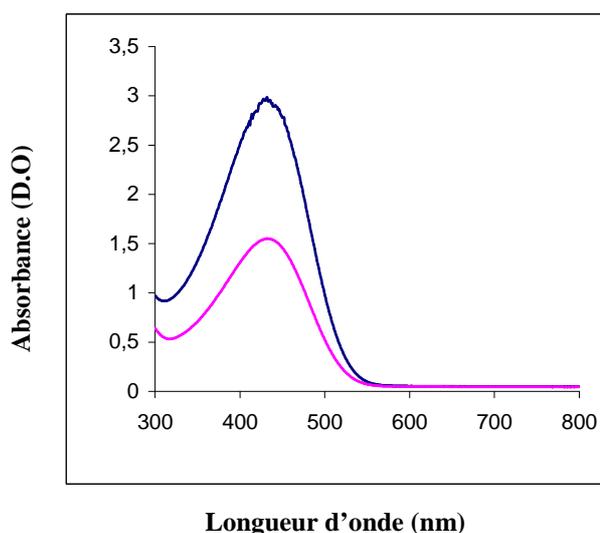


Figure 4. 32 - Spectres d'absorption UV-Vis de P3OT (synthèse 13) en solution.

D'autre part, les techniques de mesure d'épaisseurs de couches minces disponibles au laboratoire ne nous permettent pas des mesures inférieures à 0,5  $\mu\text{m}$  aussi, le coefficient d'extinction molaire a été déduit à partir d'un spectre d'absorption d'un film P3OT (synthèse 15) d'épaisseur 0,5  $\mu\text{m}$  déposé sur un substrat de silice transparente pour lequel  $\varepsilon$  est de l'ordre de 38 766  $\text{cm}^{-1}$

A ce niveau, nous remarquons que le coefficient d'extinction du P3AT est très inférieur à celui du DR1. Le DR1 ayant un coefficient d'extinction élevé mais des pertes relativement faibles dans le NIR, on peut faire l'hypothèse que la bande du proche UV n'influence que très peu l'atténuation dans le NIR pour le POT15 étant donné son coefficient d'extinction très inférieur à celui du DR1.

En conclusion, la mesure des pertes optiques du matériau P3AT sous forme de film brut ou pastille révèle des pertes très élevées aux deux longueurs d'ondes 1550 et 1330 nm.

Nous pensons que les résultats de mesure sont exaltés par la contribution de la diffusion de la lumière due aux impuretés existantes et aussi à l'état des faces d'entrée/sortie (cas du film brut et pastille). D'autre part, l'analyse spectrophotométrique de solutions P3AT ne permet pas de donner directement le coefficient d'atténuation du polymère cependant les tendances d'évolution des valeurs d'atténuation de la solution en fonction de la concentration en polymère permettent de donner un premier ordre d'idées sur les pertes optiques du P3AT (au maximum de l'ordre de 5  $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  et au minimum de l'ordre de 0,6  $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Ces pertes sont très inférieures à celles obtenues par la mesure sur films brut et sur pastilles de P3AT.

Sachant que la mise en œuvre d'une structure guidante en polymère nécessite le dépôt de films P3AT sur un substrat optique et pour se rapprocher plus de la vraie contribution en termes de pertes optiques du polymère d'étude, nous sommes passés à la caractérisation en termes de pertes optiques du matériau cette fois-ci sous forme de films, pour peu que l'on puisse injecter la lumière.

#### ***4.2.4.3 Mesure des pertes de guides plans P3AT***

Nous avons commencé par le contrôle de la transmission dans le proche infrarouge d'un film P3OT (d'épaisseur de 1,6  $\mu\text{m}$ ) déposé sur un substrat de silice (d'épaisseur 12  $\mu\text{m}$ ) par la technique de "spin-coating". Aussitôt nous nous sommes rendu compte de la difficulté d'injection par les faces du film. Dans ce qui suit nous présentons rapidement les premiers essais de contrôle de la transmission sur un film de P3OT puis nous passons à la présentation de deux techniques de mesure des pertes optiques sur film P3OT en couplage par prisme et des résultats obtenus.

*Contrôle en champ proche de la transmission à  $\lambda = 1550$  nm d'un guide plan P3AT : injection par la tranche*

Les premiers films P3OTs ont été déposés sur une couche de silice par la méthode de “spin-coating” et présentaient une épaisseur de  $1,6 \mu\text{m}$  (mesurée par la technique des m-lines).

La difficulté pour cette caractérisation réside lors du clivage de l'échantillon qui entraîne le décollement du P3AT. Ceci nous a permis de constater la faible adhérence du polymère d'étude sur la couche de silice. Les premiers essais d'injection par les faces du film avec une fibre monomode n'ont rien donné aux deux longueurs d'onde  $1550$  et  $1330$  nm. Le polymère sur la face d'entrée étant décollé, il est très difficile d'injecter par les faces. Nous pensons que ceci est surtout dû à l'état des faces d'entrée mais aussi à la faible adhérence du matériau sur la couche de silice.

Pour pallier à cela nous avons réalisé un deuxième film cette fois-ci sur une couche PMMA d'épaisseur  $4,1 \mu\text{m}$ , le tout est déposé sur un substrat de silice de  $12 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Le clivage de cette structure nous semble meilleur mais reste insuffisant car nous remarquons toujours le décollement du polymère P3OT au niveau des faces d'entrée/sortie du film. Sur cette nouvelle structure, nous avons réussi à voir la lumière qui passe dans la couche du P3OT mais uniquement sur une longueur  $L$  de  $2$  mm (figure 4.33).

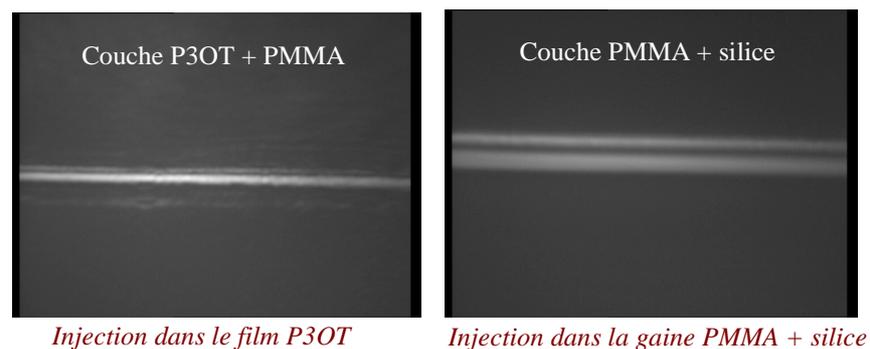


Figure 4. 33 - Photo en champ proche d'un guide plan P3OT (synthèse 13)-PMMA-SiO<sub>2</sub>. ( $L = 2$  mm). Détection avec une caméra Hamamatsu

Néanmoins en utilisant une caméra sensible autour de  $1550$  nm, nous avons bien pu observer la lumière en sortie de cette structure sur une plus grande longueur  $L = 14$  mm tout en vérifiant bien que le faisceau se propage bien dans la couche de P3OT et non dans le PMMA (figure 4.34).

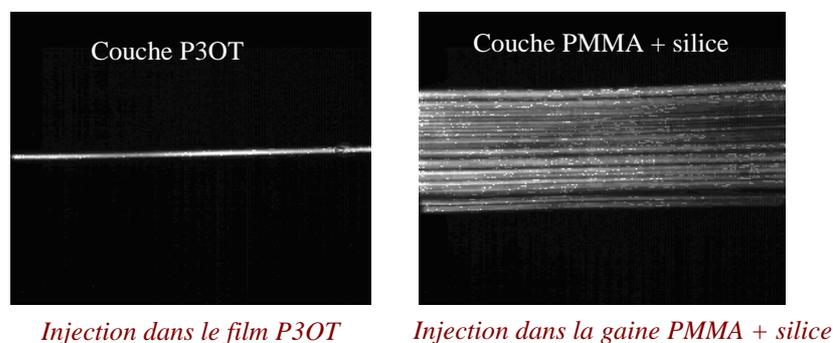


Figure 4. 34 - Photo en champ proche à  $1550$  nm d'un guide plan P3OT (synthèse 15)-PMMA-SiO<sub>2</sub> ( $L = 14$  mm). Détection avec une caméra sensible

A ce stade des caractérisations optiques, nous pouvons dire que le contrôle de la qualité de transmission de films P3AT en injection par les faces s'avère difficile du fait du très mauvais état des faces d'entrée/sortie du guide plan P3OT. Ceci est dû en premier plan au décollement survenant lors du clivage de l'échantillon puis à une adhérence insuffisante du polymère en particulier sur un substrat de silice. Nous pensons que la caractérisation des propriétés optiques de films ou de structures guidantes à base de P3OT par les méthodes classiques de couplage dites techniques "end-fire" n'est pas possible.

Afin de mesurer les pertes optiques du film P3AT tout en s'affranchissant du problème d'injection par les tranches de l'échantillon nous allons utiliser deux techniques de mesures à savoir, la caractérisation des pertes en couplage par prisme et celle par analyse de la diffusion en surface du guide d'onde plan.

#### a) Mesure des pertes en couplage par prisme

Le couplage de la lumière par prisme consiste à exciter les modes guidés d'une structure avec un prisme de fort indice de réfraction. L'utilisation d'un prisme donne une certaine flexibilité à l'injection puisqu'elle permet le couplage par la surface et non pas par les tranches (faces). Ce type de couplage peut être appliqué pour l'injection dans des guides plans mais aussi dans des guides canaux.

- Principe du couplage par prisme

Le principe de couplage par prisme repose sur l'adaptation des constantes de propagation à l'interface prisme/guide aux constantes de propagation des modes guidés de la couche mince en faisant varier l'angle d'incidence  $\theta_i$ . En effet, pour un faisceau parallèle incident sous un angle  $\theta$  sur la face d'entrée d'un prisme d'indice  $n_p$  si la base du prisme est décalée d'une certaine distance  $g$  (appelé gap) par rapport à la surface d'une couche guidante d'indice  $n$ , au-delà d'un certain angle critique d'incidence  $\theta_c$  il y aura réflexion totale du faisceau sur la base du prisme. Ceci va créer une onde évanescente à l'interface : base du prisme/air.

Si l'épaisseur du gap  $g$  est suffisamment faible pour que l'onde évanescente créée se recouvre au mode guidé d'ordre  $m$  dans la couche guidante, ce mode sera excité. En effet, il se produit un transfert d'énergie (par effet tunnel) du faisceau incident vers le mode guidé d'ordre  $m$  [2].

Un schéma descriptif du principe de couplage par prisme est présenté sur la figure 4.35.

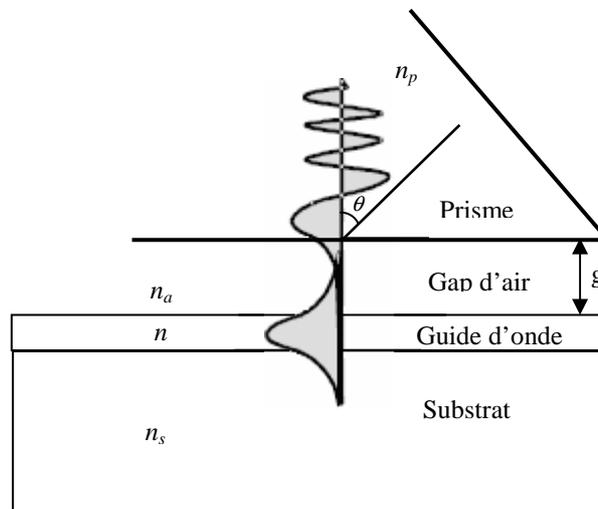


Figure 4. 35 - Schéma descriptif du principe du couplage par prisme

Le but est donc de faire varier l'angle d'incidence jusqu'à obtenir les différentes conditions d'accord de phase pour chaque mode guidé de la couche mince.

Le prisme utilisé doit posséder un indice de réfraction  $n_p$  supérieur à celui de la couche à caractériser.

Notons que le couplage par prisme permet l'injection de la lumière en utilisant un prisme en surface d'une structure guidante mais aussi l'extraction du mode guidé excité en plaçant un deuxième prisme plus loin (figure 4.36).

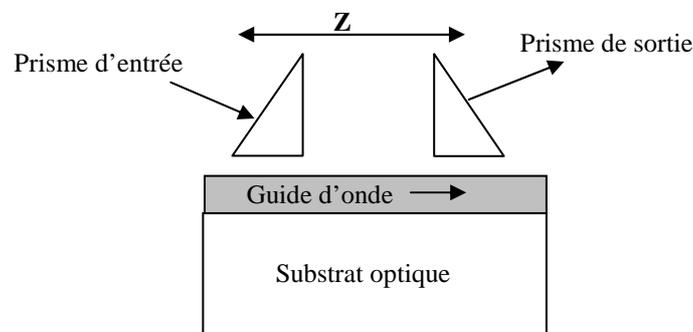


Figure 4. 36 – Injection / extraction par prisme dans un guide d'onde

Les caractérisations optiques réalisées en couplage par prisme en particulier la mesure des pertes optiques s'avère une technique non destructive pour les échantillons en comparaison avec la technique "cut-back" puisqu'elle ne nécessite pas le clivage successif de l'échantillon. Outre cet avantage cette technique permet :

- De s'affranchir de l'injection par les faces de type "end-fire" qui nécessite des faces de guides bien polies et de bonnes qualités pour minimiser les pertes à son entrée/sortie.
- La caractérisation de structures multimodes puisqu'elle permet l'excitation sélective d'un mode donné d'ordre  $m$ . il suffit de connaître l'angle d'incidence  $\theta$  correspondant du faisceau laser.

Néanmoins le couplage par prisme présente quelques inconvénients : la reproductibilité du plaquage du prisme qui n'est pas toujours assurée et la lumière parasite (diffraction du spot en sortie du film) détectée sur la sphère.

- Technique de mesure des pertes des films en couplage par prisme

Pour estimer l'atténuation du guide en couplage par prisme, il est possible de procéder de deux manières :

- Fixer la position axiale  $Z$  du prisme d'injection et de déplacer le prisme d'extraction du mode guidé en mesurant à chaque la puissance  $P_{out}$  en utilisant un détecteur placé en sa sortie. On trace ensuite la droite  $Ln(P_{out}) = f(Z)$  dont le coefficient directeur représente l'atténuation recherchée exprimée en  $cm^{-1}$ .
- Fixer la position du prisme d'extraction et déplacer cette fois-ci le prisme d'injection ensuite de la même manière on trace la droite  $Ln(P_{out}) = f(Z)$ .

La mesure de l'atténuation des guides en couplage par prisme par cette méthode est adaptée à la caractérisation de guides multimode. Pour les guides monomodes, le deuxième prisme est remplacé simplement par une photodiode reliée à un mesureur de puissance optique et placée en sortie du guide plan.

Nous allons décrire dans ce qui suit, le montage expérimental pour la mesure de l'atténuation dans des films P3AT en couplage par prisme, les différentes structures de films utilisées ainsi que les résultats obtenus.

- Étude expérimentale de la mesure des pertes en couplage par prisme

Un dispositif expérimental pour le couplage par prisme a été mis en place dans le laboratoire afin de caractériser les propriétés optiques des films en polymères en particulier leurs atténuations (une photographie de ce banc est présentée dans figure 4.37). Il comprend :

- Une partie injection constituée d'une source de lumière connectée à une fibre d'injection monomode. Une optique de focalisation formée de deux lentilles permet de focaliser le faisceau en sortie de la fibre monomode sur la base de prisme. L'ensemble fibre optique d'injection + optique de focalisation est monté sur un bloc doté de mouvements de translation ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) et d'un mouvement angulaire afin de balayer les angles  $\theta_x$  autour de la face d'entrée du prisme d'injection. Les valeurs d'angles sont affichées.
- l'échantillon : monté sur un bloc indépendant offrant des degrés de liberté en mouvement de translation selon  $x$  et  $z$  et un mouvement angulaire. L'échantillon est d'abord maintenu avec un ruban adhésif sur ce bloc. Puis un piston viendra plaquer l'échantillon contre la base du prisme. La pression de plaquage est contrôlée avec un manomètre.
- Un prisme symétrique fixe, fabriqué avec le matériau gadolinium gallium garnet (GGG) et d'indice  $n_p = 1,9345$  à  $\lambda = 1550$  nm et  $n_p = 1,9648$  à  $\lambda = 633$  nm.
- La détection : nous utilisons une sphère intégratrice dotée de photodiode reliée à un mesureur de puissance optique.

Notons que toutes les structures de guides en polymères sont déposées sur un substrat en silicium clivé sur une seule face qui servira de face de sortie (pour la détection).

L'expérimentation se fait de la manière suivante : les guides plans polymères sont plaqués contre la base du prisme à l'aide d'un piston et ce en augmentant progressivement la pression (un manomètre nous permet d'afficher la valeur de la pression).

Notons que tant que l'épaisseur du gap d'air est grande le couplage n'aura pas lieu. Dès que ce gap d'air devient faible, nous observons sur la base du prisme une petite tache noire significative de la zone de contact entre le prisme et le guide. Cette zone est très importante car le couplage est sensé se faire dans cette zone.

Nous veillons bien donc en envoyant le faisceau sur la face d'entrée du prisme à ce que la tache lumineuse représentant le faisceau réfléchi sur sa base soit bien au centre de cette zone. Pour cela nous utilisons la lumière visible du laser HeNe pour laquelle l'observation est très aisée. La sphère intégratrice placée en face de la partie clivée de l'échantillon recueille toute lumière en sortie de guide à une distance  $Z$  de la zone de couplage. Ensuite un balayage des angles  $\theta$  est effectué tout en contrôlant à chaque fois l'intensité lumineuse en sortie du film. Un mode guidé correspond à un pic d'intensité détecté.

L'intensité maximale détectée à une première distance  $Z$  est relevée. Le détecteur étant fixe nous déplaçons à chaque fois le prisme d'injection à une nouvelle distance en relevant à chaque fois la puissance. A ce niveau nous veillons chaque fois à déplacer le prisme en se rapprochant vers le détecteur et non pas dans le sens contraire ce qui permet de minimiser les pertes par diffusion sur l'échantillon dues à la zone de contact prisme/échantillon.

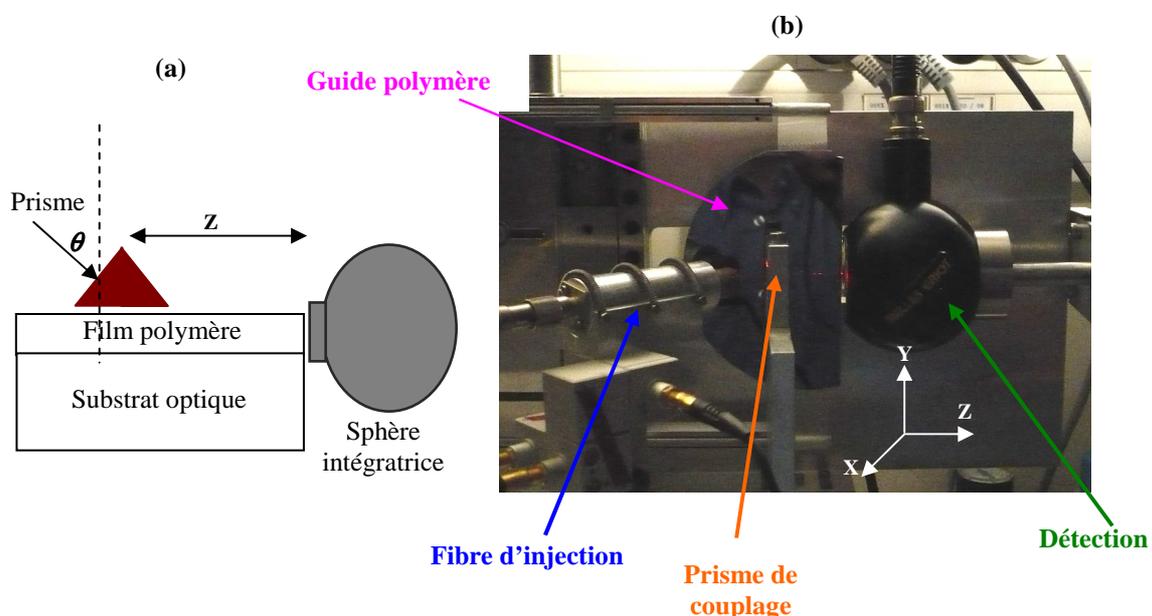


Figure 4. 37 - (a) Description de la technique utilisée pour la mesure de l'atténuation et (b) Photographie du dispositif expérimental utilisé pour le couplage de prisme

### *Incertitude sur la mesure du coefficient d'atténuation sur guide plan en couplage par prisme*

L'incertitude de mesure de l'atténuation pour cette méthode provient de l'erreur sur la valeur de la distance relevée (nous pensons que l'erreur commise sur  $L$  est de l'ordre de 1 mm) et aussi de l'erreur sur la puissance mesurée.

Par un calcul simple d'incertitude, l'erreur de mesure peut être donnée par l'expression suivante :

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \frac{\Delta L}{L} + \left| \frac{\Delta P}{P \text{Log}(P)} \right| \quad (4.17)$$

### *Expérimental*

Nous avons commencé par la mesure de l'atténuation par cette méthode sur des films de polymère connu qui est le PMMA dont les pertes optiques sont inférieures à  $2 \text{ dB.cm}^{-1}$  dans le proche infrarouge. Ceci est entrepris afin d'étalonner le banc de mesure avec une couche PMMA d'épaisseur  $2,9 \mu\text{m}$  déposée sur une gaine de silice de  $12 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Le tout est déposé sur un substrat de silicium.

Avant de procéder aux essais de couplage, nous voulions vérifier la monomodécité de la structure PMMA/SiO<sub>2</sub> en enregistrant son spectre m-lines. La technique de mesure par m-lines permet la visualisation du nombre de modes couplés dans la couche qui nous intéresse, le PMMA ici. Le spectre m-lines du guide plan PMMA/SiO<sub>2</sub> à la longueur d'onde  $1550 \text{ nm}$  est présenté dans la figure 4.38.

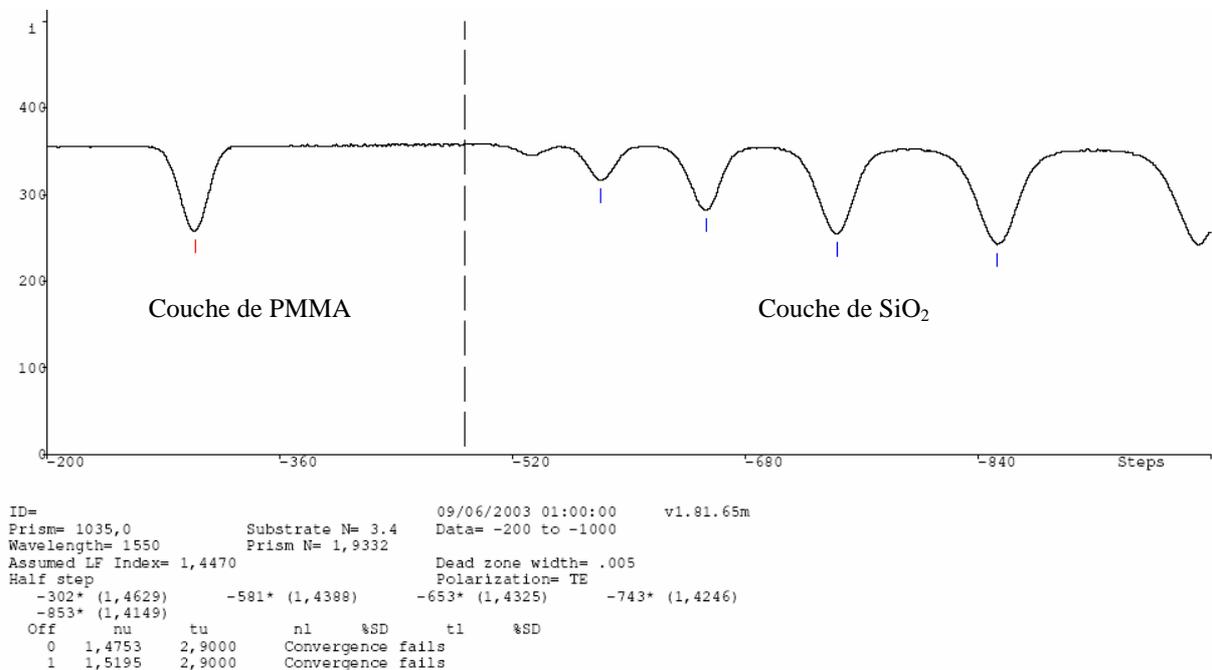


Figure 4. 38 - Spectre m-lines à 1550 nm du guide plan PMMA-SiO<sub>2</sub>

De la même manière, nous avons pu vérifier que cette structure reste monomode à la longueur d'onde de 1330 nm mais qu'elle est multimode pour la longueur d'onde 633 nm (visualisation de 3 modes à cette longueur d'onde).

Le couplage dans le film PMMA est d'abord effectué utilisant le laser HeNe. La longueur d'onde émise étant dans le spectre du visible, il est assez simple de réaliser et d'optimiser le couplage. Après plaquage de l'échantillon contre le prisme, la tache représentant la réflexion du faisceau sur la base du prisme est centrée sur la zone de couplage (au milieu de la tache noire).

Les résultats de mesure des pertes optiques du film PMMA à 633 nm sont représentés sur la figure 4.39.

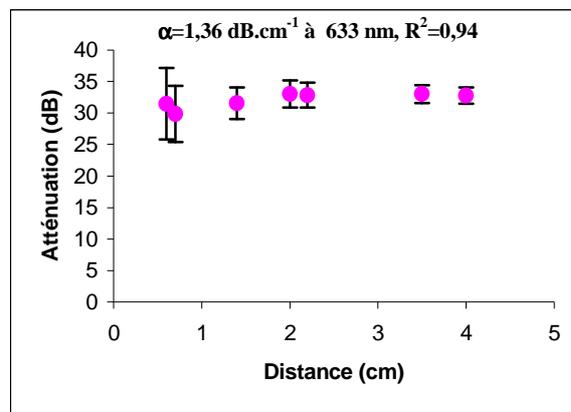


Figure 4. 39 - Coefficient d'atténuation  $\alpha$  du guide plan PMMA-SiO<sub>2</sub> à  $\lambda = 633$  nm

Nous avons réalisé 6 points de mesure. Nous présentons sur la figure 4.40 les courbes correspondantes des mesures pour les longueurs d'ondes 1550 et 1330 nm.

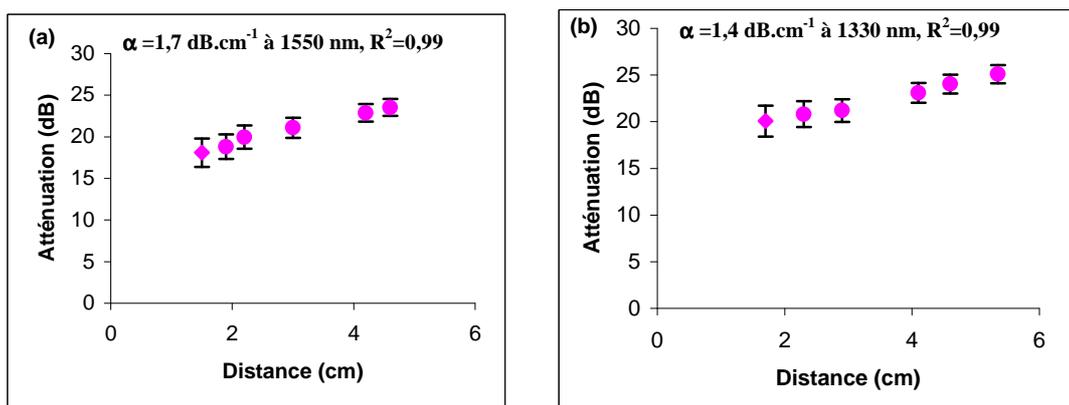


Figure 4. 40 - Coefficients d'atténuations  $\alpha$  du guide plan PMMA-SiO<sub>2</sub>  
(a)  $\lambda = 1550$  nm et (b)  $\lambda = 1330$  nm

Par cette méthode de couplage par prisme, nous retrouvons bien une atténuation du matériau PMMA en film inférieure à  $1,5 \text{ dB.cm}^{-1}$ . Ceci nous permet de valider le banc expérimental utilisé dans le laboratoire.

Notre objectif est la mesure des pertes optiques du polymère P3AT en film. Pour cela, nous avons préparé un film P3OT (synthèse 15) d'épaisseur  $1,6 \mu\text{m}$  sur une couche de polymère PMMA d'épaisseur  $4,1 \mu\text{m}$  le tout est déposé sur un substrat de silice de  $12 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Le spectre m-lines de ce guide plan révèle le couplage de deux modes dans le film P3OT aux longueurs d'ondes  $1550$  et  $1330 \text{ nm}$  comme nous pouvons le voir sur la figure 4.41.

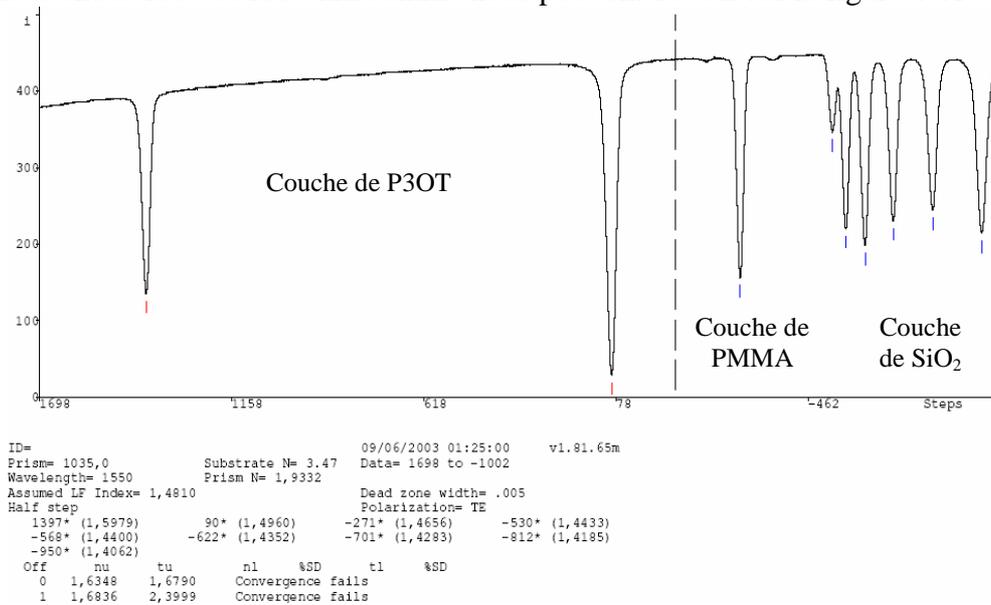


Figure 4. 41 - Spectre m-lines du guide plan P3OT-PMMA déposé sur  $\text{SiO}_2$  à la longueur d'onde  $1550 \text{ nm}$

Les essais de couplage dans ce film de P3OT avec le laser HeNe (émettant à  $633 \text{ nm}$ ) n'ont rien donné. Ceci est dû à la forte atténuation du P3OT dans le domaine du visible du fait de sa bande d'absorption électronique.

Aux deux longueurs d'ondes  $1550$  et  $1330 \text{ nm}$ , nous avons réussi à injecter en couplage par le prisme dans le film P3OT. Pour ces longueurs d'ondes, deux pics d'intensités ont été détectés à deux angles différents avec un écart d'angle de l'ordre de  $2^\circ$ . Ceci nous a permis de bien vérifier la présence de deux modes couplés dans le guide plan P3OT : un mode fondamental et un mode d'ordre supérieur. Notons que la valeur d'intensité du mode fondamental est supérieure à celle du mode d'ordre supérieur.

Afin de vérifier la reproductibilité de la technique, une série de 3 mesures a été effectuée pour chaque longueur d'onde pour le mode fondamental. Dans ce qui suit nous présentons les résultats de mesures.

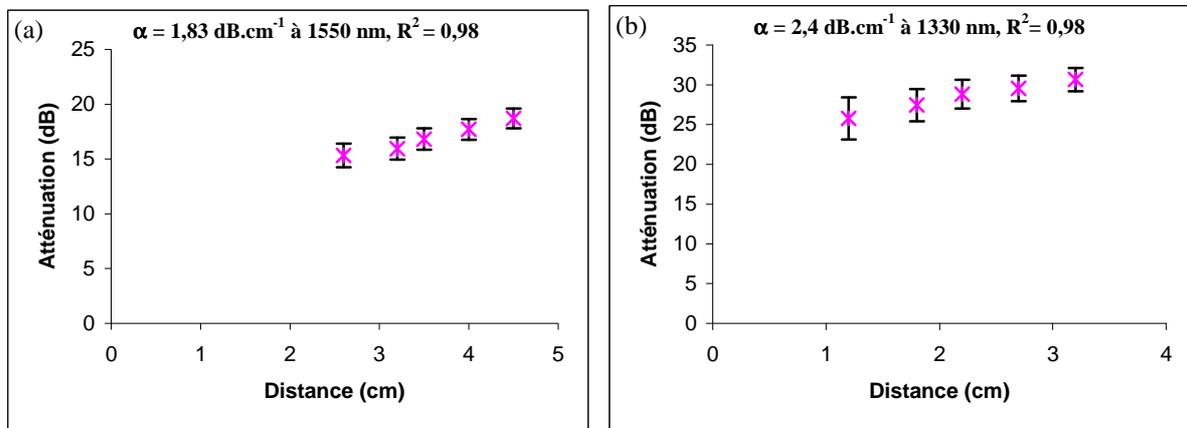


Figure 4. 42 - Résultats de mesure du coefficient d'atténuation  $\alpha$  pour le mode fondamental du guide plan P3OT-PMMA sur SiO<sub>2</sub> (a) à  $\lambda = 1550$  nm, (b) à  $\lambda = 1330$  nm

- Les points de mesure sont homogènes.
- Les résultats de mesure par cette méthode sur le film P3OT (mode fondamental) révèlent une atténuation de l'ordre de  $2,1 \text{ dB.cm}^{-1}$  à  $1550$  nm et de  $2,6 \text{ dB.cm}^{-1}$  à  $1330$  nm.

Nous avons ensuite mesuré l'atténuation des pertes du film P3OT pour le mode d'ordre supérieur à la longueur d'ondes  $\lambda = 1550$  nm. Pour ce mode, nous retrouvons un coefficient d'atténuation en moyenne de l'ordre de  $2 \text{ dB.cm}^{-1}$  (figure 4.43).

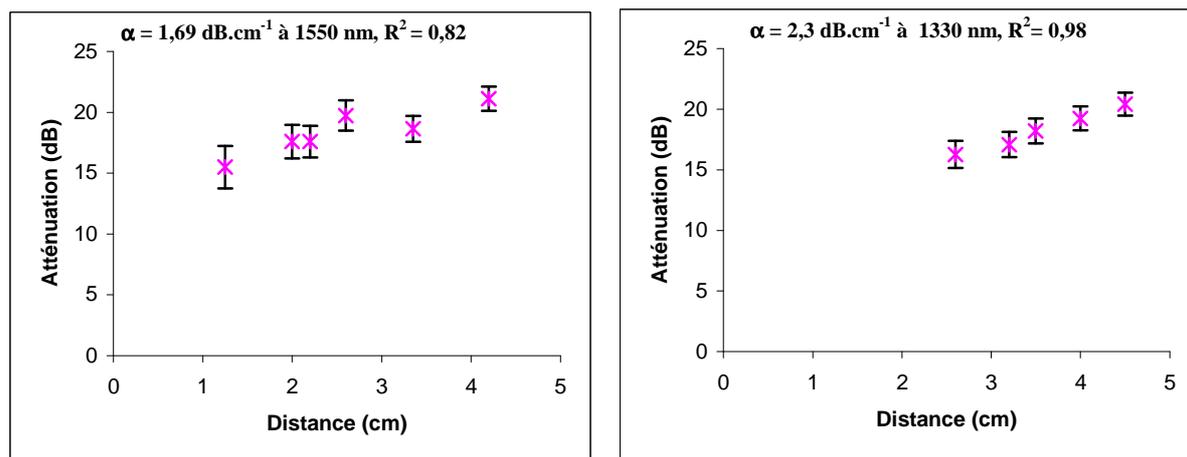


Figure 4. 43 - Résultats de mesure du coefficient d'atténuation  $\alpha$  associé au mode supérieur du guide plan P3OT-PMMA sur SiO<sub>2</sub>

En principe, les modes d'ordre supérieur sont plus sensibles à la rugosité d'interface. Cependant les résultats de nos mesures révèlent des pertes du même ordre de grandeur pour les deux modes à  $1550$  nm. Ceci laisse à penser à un bon état de surface.

A ce niveau, même si nous retrouvons un facteur d'atténuation du polymère P3OT plus faible en film comparé à celui mesuré par spectroscopie proche infrarouge sur du P3OT en solution ( $5 \text{ dB.cm}^{-1}$ ), nous pensons que les pertes pourraient être inférieures à  $2 \text{ dB.cm}^{-1}$  et que les conditions d'expérimentation (en dehors de la salle blanche) favorisent le dépôt de poussières sur la surface des films ce qui entraîne des pertes par diffusion.

Notons que plusieurs tests ont été effectués afin de vérifier que la propagation de la lumière se fait bien dans la couche de polymère P3OT.

Nous passons maintenant à la deuxième méthode de mesure des pertes optiques du P3OT en guide plan.

#### b) Mesure des pertes par analyse de la diffusion en surface

Le principe de cette méthode consiste à estimer les pertes optiques par analyse de la lumière diffusée en surface supposée proportionnelle à l'intensité de lumière se propageant dans les structures guidantes. D'abord la trace de la lumière diffusée en surface des films ou des guides optiques est imagée sous forme d'un trait de guidage via une caméra numérique placée au dessus de l'échantillon. Ensuite, cette image est convertie via un logiciel adéquat en matrice de points. Ceci permet de donner l'intensité lumineuse de chaque pixel. La direction de propagation est donc échantillonnée et les éléments de chaque colonne de la matrice représenteront un seul point dont l'intensité est obtenue en intégrant l'ensemble des points de la colonne. Sur la figure 4.44, nous présentons un exemple de profil de la lumière diffusée en surface d'un guide plan.

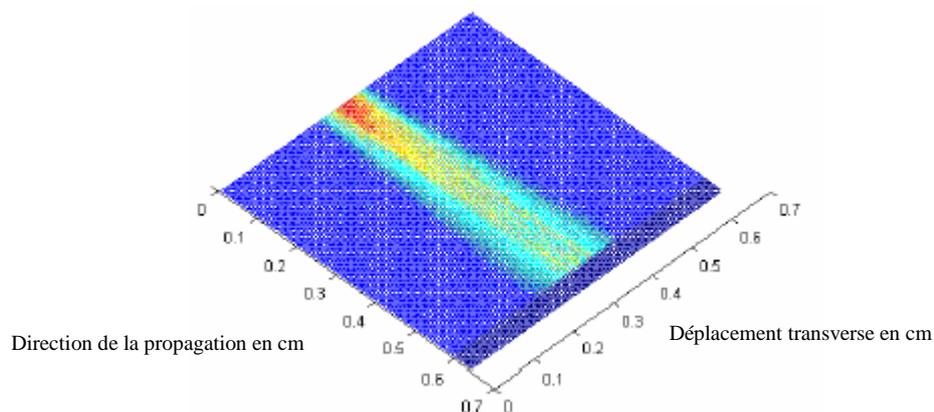


Figure 4. 44 - Exemple d'un profil à 2D d'intensité de la lumière diffusée en surface d'un guide

L'intensité lumineuse transmise va décroître tout au long de la distance parcourue et peut s'écrire :

$$\frac{I(z)}{I_0} = e^{-\alpha z} \quad (4. 18)$$

Où :  $\alpha$  est le coefficient d'atténuation donné en  $\text{cm}^{-1}$ .

Le coefficient d'atténuation  $\alpha$  englobe les pertes par absorption, les pertes dues aux modes à fuite, les pertes dues à la rugosité des interfaces et enfin les pertes par diffusion de volume. Une régression linéaire sur les valeurs logarithmiques de l'intensité diffusée permet de déterminer le coefficient d'atténuation  $\alpha$ . La courbe résultante est une droite dont le coefficient directeur représente le coefficient d'atténuation  $\alpha$ . Enfin, la courbe expérimentale est ajustée pour s'approcher au mieux de la valeur du coefficient  $\alpha$ .

La méthode d'analyse de la diffusion en surface présente les avantages suivants :

- Elle permet une caractérisation qualitative de la propagation du faisceau puisque la trace de la lumière diffusée aide à voir s'il y a des défauts dans le guide.
- Elle permet de s'affranchir des atténuations du couplage fibre/guide à l'entrée lors de l'injection.
- C'est une technique de mesure non destructive.

Néanmoins, si les défauts dans le guide sont importants (concentration de centres de diffusion) l'estimation des pertes est faussée.

#### *Étude expérimentale de la mesure des pertes par diffusion en surface du guide plan*

Dans la figure 4.45, nous présentons le schéma descriptif du banc expérimental utilisé pour la mesure des pertes par diffusion de surface.

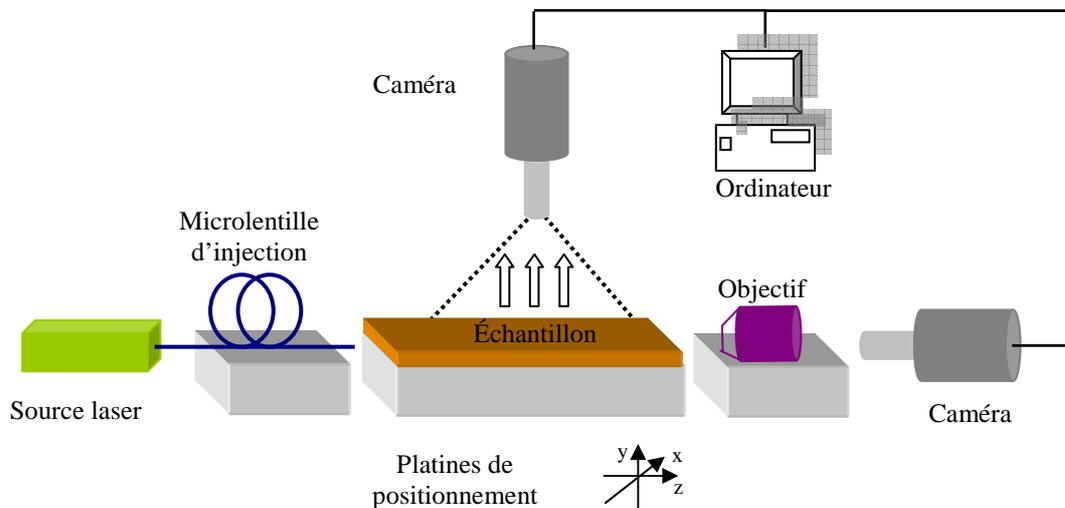


Figure 4. 45- Schéma descriptif du dispositif expérimental pour la mesure des pertes par diffusion à la surface d'un guide

Avec une fibre microlentillée de rayon de mode  $\omega_0 = 1,75 \mu\text{m}$  à la longueur d'onde 1550 nm, la lumière est injectée dans le guide dont la sortie est imagée avec un objectif de microscope ( $\times 20$ ) sur une première caméra.

En même temps une deuxième caméra numérique est placée au-dessus de l'échantillon à caractériser afin d'analyser la trace de la diffusion tout au long de l'échantillon. La caméra numérique disponible dans le laboratoire est de type (InGaAs Sensors Unlimited) très sensible dans le domaine du proche infrarouge. Sa carte d'acquisition des données permet la conversion des données en une matrice de 320 x 240 et chaque pixel est codé sur 12 bits.

Une fois le couplage optimisé, l'image de la surface du guide est enregistrée.

A chaque fois, dix images à chaque longueur d'onde sont prises de la surface des guides à caractériser puis une moyenne des résultats obtenus donne la valeur de l'atténuation du guide. L'incertitude de la mesure est l'écart type des valeurs de mesure. La fenêtre de mesure est choisie hors de la zone de saturation due à la diffusion de la lumière à l'entrée du guide.

En premier lieu nous avons analysé les pertes d'un guide plan monomode de PMMA (épaisseur  $2,9 \mu\text{m}$ ) déposé sur une couche de silice aux deux longueurs d'ondes 1550 nm et 1330 nm. La propagation dans cette structure est monomode comme nous l'avons vu plus haut (cf. figure du spectre m-lines guide plan PMMA-SiO<sub>2</sub>). L'échantillon comportant les guides est clivé sur une seule face tout comme pour la mesure en couplage par prisme ce qui va permettre d'injecter la lumière. D'abord l'alignement microlentille d'injection/guide plan PMMA est réalisé en contrôlant l'image de la sortie du guide sur la caméra. Une fois l'injection dans le guide PMMA optimisée nous enregistrons l'image de la surface du guide à la longueur d'onde de mesure (figure 4.46).

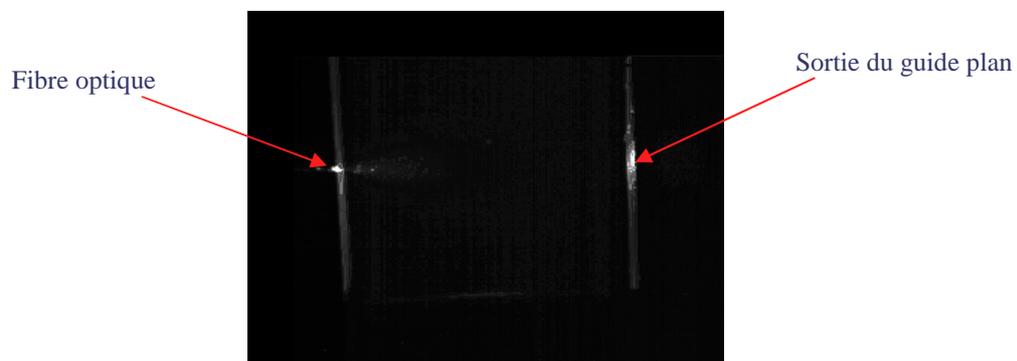


Figure 4. 46 - Photo de la lumière diffusée en surface d'un guide plan PMMA-SiO<sub>2</sub> à 1550 nm

Les résultats de mesure sont présentés dans le tableau suivant.

Pertes à 1550 nm	$0,6 \pm 0,5 \text{ dB.cm}^{-1}$
Pertes à 1330 nm	$1,5 \pm 1,2 \text{ dB.cm}^{-1}$

Tableau 4. 12 - Résultats des pertes optiques des guides plans PMMA

Il est difficile de conclure sur des valeurs précises car les résultats de mesure sont de l'ordre de grandeur de l'incertitude.

Ensuite, nous avons mesuré les pertes d'un guide plan P3OT-PMMA de longueur  $L = 14 \text{ mm}$  aux deux longueurs d'ondes 1550 et 1330 nm. La lumière est injectée dans la couche de P3OT par la face clivée de l'échantillon.

Nous représentons sur la figure 4.47 une image de la lumière diffusée à la surface du guide plan P3OT - PMMA. Sur cette image nous observons que le faisceau diverge peu et tout au long de son trajet existent des centres de diffusion.

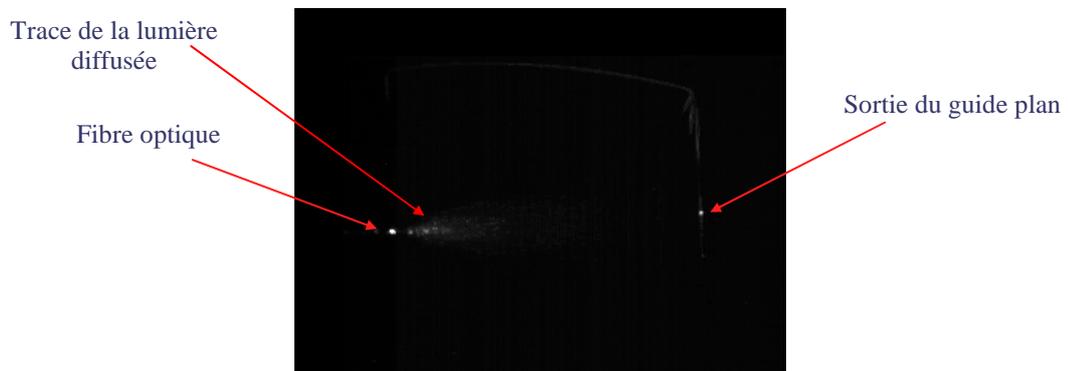


Figure 4. 47 - Image de la lumière diffusée à 1550 nm en surface d'un guide plan P3OT-PMMA sur SiO<sub>2</sub>

Dans le tableau 4.13 nous représentons les résultats obtenus sur les guides plans P3OT-PMMA ainsi que les incertitudes des mesures.

Pertes à 1550 nm	$1,9 \pm 0,6 \text{ dB.cm}^{-1}$
Pertes à 1330 nm	$2,9 \pm 0,6 \text{ dB.cm}^{-1}$

Tableau 4. 13- Résultats des pertes optiques des guides plans P3OT-PMMA

- Les incertitudes de mesure données par cette méthode sont élevées.
- Nous remarquons que l'atténuation du guide plan P3OT-PMMA mesurée par cette méthode est plus faible à la longueur d'onde 1550 nm comparée à celle mesurée à 1330 nm.
- Le coefficient d'atténuation mesuré ici est comparable à celui mesurée en couplage par prisme.

Maintenant que nous avons acquis une meilleure connaissance des caractéristiques optiques et physiques du matériau polymère P3AT de synthèse et de commerce nous voulons étudier sa mise en œuvre en guide optique planaire.

### 4.3. Étude de la réalisation de guides optiques en polymères non-linéaires

La famille des polymères conjugués en particulier les P3ATs présente des propriétés non-linéaires d'ordre 3 très intéressantes comme nous l'avons vu au chapitre 1. Cependant dans la littérature aucune étude complète aboutissant à la réalisation de guides optiques planaires en polymères conjugués à fort  $\chi^{(3)}$  et à fortiori avec des P3ATs n'a été démontrée. L'étude technologique présentée ici constitue en fait l'objet principal de cette thèse.

Plusieurs technologies existent pour le développement de guides optiques en matériaux polymères telles que : le moulage, la photo-inscription et la photolithographie. La plupart des techniques de fabrication de guides polymères utilisées actuellement ont recours à des procédés de photolithographie pour définir la forme géométrique du guide.

Dans le laboratoire CCLO, deux technologies sont maîtrisées pour la réalisation de fonctions à base de polymères pour l'optique intégrée. Il s'agit de la photo-inscription et de la photolithographie standard suivie d'une étape de gravure plasma. Jusqu'à présent ces deux techniques de réalisation ont été appliquées sur des polymères passifs tels que le polymère photosensible PVCi pour la technologie de photo-inscription et les polymères classiques PMMA et PMMI pour la deuxième technologie.

#### 4.3.1 Choix de la technologie de réalisation

L'objectif principal de cette thèse est l'élaboration de guides optiques monomodes en particulier à base de P3ATs. Nous essayerons donc de tirer profit du savoir faire acquis au laboratoire en termes de réalisation de guides optiques avec la technique de photolithographie-gravure. La technique de réalisation par photolithographie standard permet une résolution de l'ordre du micromètre (voire moins après optimisation du procédé) ce qui nous semble suffisant pour la réalisation de guides "ridges" de quelques micromètres de largeur.

Nous voulons étudier la réalisation d'un guide optique monomode à cœur en relief appelé "ridge" dont la structure typique est schématisée sur la figure 4.48.

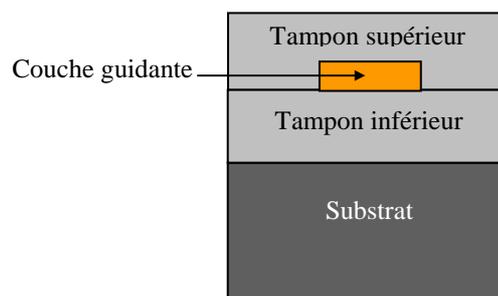


Figure 4. 48 - Description d'un guide optique de type "ridge"

### 4.3.2 Étude de la réalisation d'un guide "ridge" en Poly(3-AlkylThiophène)

Les premiers essais de la réalisation de guide optique monomode P3AT par la technique de photolitho-gravure concernent la structure de guide "ridge" illustré dans la figure 4.49.

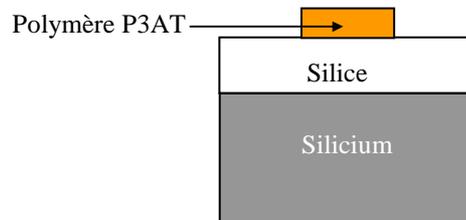


Figure 4. 49 - Schéma de la structure du guide 'ridge' P3AT à réaliser

Ce choix de structure "ridge" en particulier de gaine inférieure (silice au lieu d'un autre matériau polymère d'indice de réfraction plus faible que le P3AT) est justifié du fait qu'on n'ait pas à considérer le critère de la comptabilité chimique qui serait indispensable dans le cas d'une structure tout-organique. Outre ce point, le contraste d'indice de réfraction P3AT/silice à 1550 nm qui est  $\Delta n = 0,175$  s'avère suffisant pour une propagation monomode sur une section de guide de  $1,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur et de  $2 \mu\text{m}$  de largeur avec un superstrat d'air (cf. 3.2.3).

Ceci devrait nous permettre à priori de disposer rapidement de "ridge" en P3AT destinés à la caractérisation de ses propriétés optiques de propagation linéaires et celles non-linéaires.

La technique que nous avons adoptée pour la réalisation de guide "ridge" P3AT est constituée de trois grandes étapes :

- Le dépôt des couches de cœur en polymère non-linéaire P3AT sur une gaine optique de silice, le tout est déposé sur un wafer de silicium. Une couche barrière sera pulvérisée ensuite sur la surface du film P3AT.
- La photolithographie, où sera insolée à travers un masque, la structure précédente recouverte au préalable d'une résine photosensible "photoresist" et ce afin de définir la forme géométrique du guide "ridge".
- La gravure sèche qui correspond à l'enlèvement sélectif et contrôlé de matière par attaque plasma pour produire enfin la structure "ridge" souhaitée.

L'ensemble de ces étapes est schématisé dans la figure 4.50.

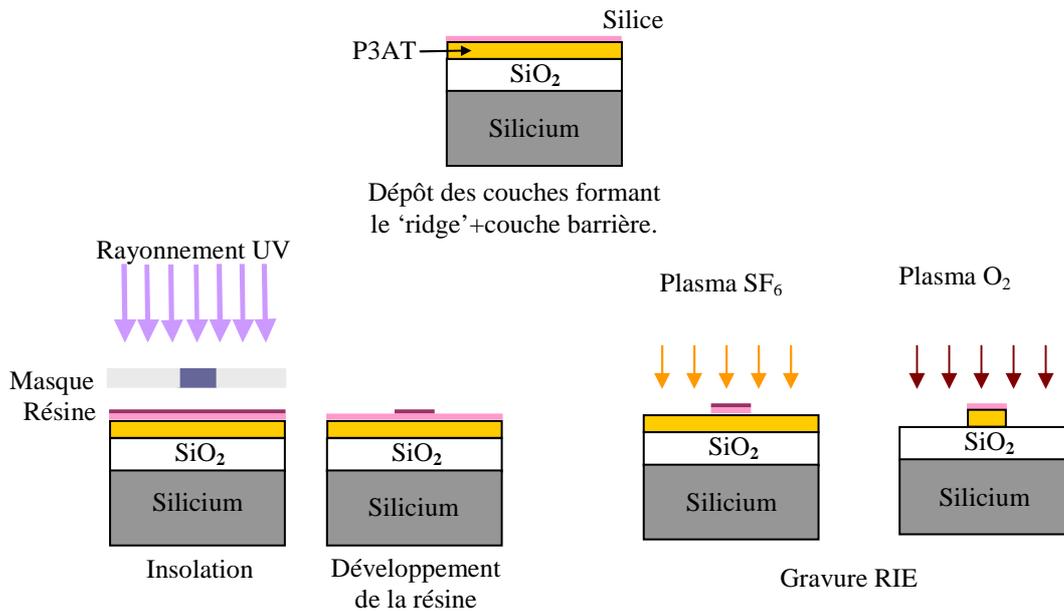


Figure 4. 50 - Schéma descriptif des étapes d'élaboration du "ridge" par la technique de photolithographie/gravure plasma

Dans ce qui suit, seront détaillées les différentes étapes du procédé technologique de mise en œuvre de polymères P3ATs en "ridge" selon le design présenté sur la figure 4.49. Nous verrons les différents tests réalisés avec les deux polymères P3ATs, celui synthétisé au laboratoire et celui du commerce. Nous discuterons en dernier des résultats obtenus.

#### 4.3.2.1 Le filmage du polymère Poly(3-AlkylThiophène)

Comme illustré sur la figure 4.50, la première grande étape du procédé technologique consiste en l'étalement du polymère P3AT en film sur une couche formant la gaine optique.

En général le dépôt de polymères en films se fait à partir de solutions par étalement sur un substrat et par évaporation du solvant. Le choix de la technique de dépôt de films dépend de l'épaisseur visée ainsi que de la qualité de l'état de surface. Pour des applications d'optique intégrée, il est nécessaire de disposer de couches de quelques micromètres d'épaisseur ayant une bonne qualité de surface. Pour cela, il est utilisé généralement les deux techniques de filmage par trempage "dip-coating" ou bien par centrifugation "spin-coating". Ces deux techniques sont simples et permettent la réalisation de couches polymères de qualité de surface suffisante. Au CCLO nous disposons d'un "dip-Coater" et de tournettes pour la réalisation de films par "spin-coating".

##### a) Le dépôt par trempage

La technique de dépôt par "dip-coating" consiste à tremper le substrat directement dans la solution polymère et à le retirer à vitesse constante. Lors de la phase de retrait, la solution s'étale le long du substrat et le solvant s'évapore de sorte à former

un film mince et bien uniforme. L'épaisseur obtenue dépend de la viscosité de la solution de polymère, mais aussi de la vitesse de tirage du substrat. Cette technique de trempage permet de déposer simultanément sur les deux faces du substrat. Cependant, le dépôt par trempage nécessite une grande quantité de polymère incompatible avec notre polymère d'étude. Par ailleurs cette technique est surtout utile pour déposer de fortes épaisseurs ( $> 10 \mu\text{m}$ ). Pour illustration, les différentes phases de dépôt par "dip-coating" sont présentées sur la figure 4.51.

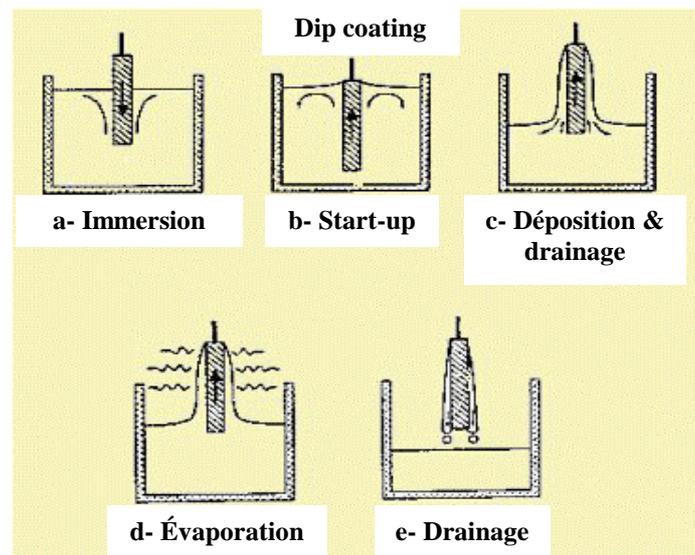
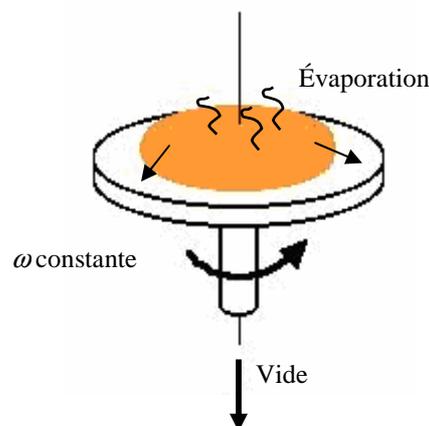


Figure 4. 51 - Différentes étapes de la formation de film par la technique de 'dip-coating'<sup>1</sup>

#### b) Le dépôt par centrifugation

A la différence du "dip-coating", la technique de dépôt par "spin-coating" permet de réaliser des films à partir d'une faible quantité de solution. En effet, une petite quantité de la solution polymère ( $< 2 \text{ ml}$ ) est déposée au centre du substrat, puis elle est étalée par rotation à vitesse constante (éjection de la solution du centre vers les bords du substrat par la force centrifuge). Enfin, l'épaisseur du dépôt s'uniformise et le solvant s'évapore lors d'une phase de séchage (figure 4.52).



<sup>1</sup> <http://www.science.unitn.it/~gcsmf/facilities/dip-coating.htm>

Figure 4. 52 - Schéma de dépôt de film par la technique de “spin-coating”

Pour des applications d'électronique organique et de photovoltaïque où les polymères conjugués sont fortement impliqués, il est utilisé des films d'épaisseurs 50 à 200 nm. Pour cela, la technique de “spin-coating” est très répandue puisqu'elle permet l'élaboration de couches très minces (< 200 nm) à partir de solutions diluées.

Dans notre cas, il faut atteindre des épaisseurs supérieures au micromètre. De manière générale, l'épaisseur du film déposé par cette technique est proportionnelle à la viscosité de la solution, cependant elle est inversement proportionnelle à la vitesse de la rotation. En effet, l'épaisseur finale  $h_f$  (après recuit) d'un film déposé par “spin-coating” à partir d'une solution peut être donnée par la relation [59] :

$$h_f = k x \omega^{-\beta} \quad (4. 19)$$

Où :  $k$  est une constante qui dépend de la concentration de la solution, de sa viscosité et d'autres paramètres du polymère et du solvant,  $x$  est la fraction massique du polymère initial et  $\omega$  est la vitesse de rotation. L'exposant  $\beta$  dépend du taux d'évaporation du solvant utilisé et varie généralement entre 0,5 et 1.

L'objectif est la réalisation de films P3ATs ayant une épaisseur suffisante et de bonne qualité de surface. La première étape va donc consister à obtenir des épaisseurs suffisantes avec ces polymères aux solubilités limitées en général.

#### *a.1) Dépôts de films P3AT par “spin-coating”*

A l'état brut, les polymères P3ATs se présentent sous forme de films. Afin de les mettre en forme de couches minces, il est nécessaire de les dissoudre dans un solvant organique approprié pour les gammes de concentrations utilisées.

Les premiers tests de filmage ont été effectués à partir de solutions de polymères synthétisés au laboratoire IMN (Nantes) dissous dans le solvant chloroforme. Initialement, nous avons fixé les paramètres de la tournette à une vitesse de 3000 tr.min<sup>-1</sup> (de façon à assurer une bonne homogénéité) et à un temps de rotation de 10 s. Ainsi, plusieurs dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium, de silice et de verre.

Rapidement nous avons constaté que ces lots de synthèses présentent des comportements rhéologiques différents à savoir :

- Certains lots s'avéraient complètement insolubles testés dans différents solvants : TétraHydroFuran (THF), toluène, TriChloroEthane (TCE), hexane...).
- Une viscosité de la solution non reproductible pour la même concentration de polymère et pour un même solvant.
- Une mouillabilité insuffisante : la solution polymère ne s'écoule pas dans toutes les directions et ne couvre pas toute la surface du substrat. Ceci laisse penser que la tension de surface de ces solutions polymères est plus élevée que celle des substrats utilisés. Ce phénomène était flagrant sur le verre et les polymères de gaines optiques et moins sur le silicium.

Ceci ne nous a donc pas permis de déterminer les conditions de dépôts nécessaires pour l'obtention des épaisseurs visées. Cependant quelques films ont pu être réalisés sur lesquels des mesures d'indices ont pu être faites par couplage par prisme (technique des m-lines) qu'on présentera en détails plus loin. Ces éléments laissent penser que ce polymère présente une certaine potentialité pour le filmage. Ceci nous a conduit à essayer de maîtriser la synthèse pour obtenir des matériaux adaptés à la mise en forme en film.

Par la suite et dès l'obtention des premiers polymères solubles P3OT synthétisés au CCLO, nous sommes passés aux tests de filmage. Les premiers dépôts ont été réalisés sur la face polie de wafers de silicium (de 2 et 4 pouces de diamètre et 350  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) et ce à partir de solutions de P3OT dissous dans le solvant chloroforme et filtrées avec des filtres 0,2  $\mu\text{m}$ .

Tous les tests de filmage sont effectués en salle blanche classe 100, afin d'éviter toutes contaminations des couches déposées par des poussières pouvant nuire à la qualité optique du guide d'ondes à réaliser.

Pour déposer une épaisseur de film P3AT de quelques micromètres avec une solubilité du P3AT (limitée ici à 100  $\text{g.l}^{-1}$ ) à partir des lots solubles issus des synthèses, nous avons choisi initialement une vitesse peu élevée de 1500  $\text{tr.mn}^{-1}$ . Le temps de rotation a été réglé à 10 s.

Dans ces conditions, la couche déposée n'était pas uniforme, plus exactement nous avons remarqué la présence de vagues ou ondulations en surface ( $>1 \mu\text{m}$ ) telles qu'illustrées sur la photo microscopique de la figure 4.53.

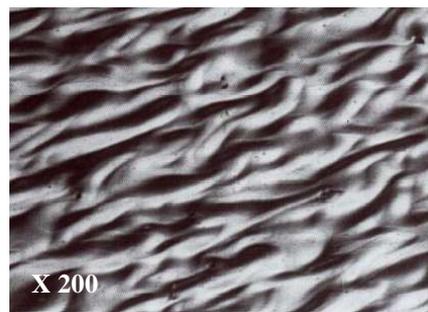


Figure 4. 53 - Photo illustrant les ondulations de la surface d'un film P3OT déposé à partir du polymère dissous dans le solvant  $\text{CHCl}_3$

Une première hypothèse qui peut être à l'origine des reliefs observés, serait le solvant chloroforme. Ayant une faible température d'évaporation ( $T_{\text{évap}} = 62 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et une tension de vapeur élevée ( $P_{\text{vap}} = 21,2 \text{ kPa}$  à  $20^\circ\text{C}$ ), nous pensons qu'il s'évapore trop rapidement, ne laissant pas ainsi le temps nécessaire aux chaînes de polymère pour relaxer et donc bien s'étaler sur toute la surface.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons préparé une nouvelle solution de P3OT, cette fois-ci utilisant le solvant toluène. La solution a été déposée dans les mêmes conditions que précédemment. Notons que le toluène présente une température d'ébullition plus élevée ( $T_{\text{évap}} = 110,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ) que celle du chloroforme associée à une tension de vapeur de 3,8 kPa à  $25^\circ\text{C}$ . La surface du film déposé à partir de la solution toluène paraît bien lisse et ne présente pas de reliefs importants comme ce fut le cas en utilisant le solvant chloroforme (surface contrôlée par le microscope optique).

Le chloroforme est connu pour être un bon solvant pour les polymères P3ATs, cependant, il ne peut être retenu pour la mise en œuvre de films par cette technique de dépôt. Nous choisissons donc le solvant toluène pour la dissolution des polymères P3ATs destinés à la réalisation de films par "spin-coating". Notons qu'un recuit est nécessaire après dépôt afin de sécher le film polymère.

Une fois nous avons réussi à obtenir des couches de polymères bien uniformes en surface, nous voulons mesurer l'épaisseur des films déposés. Nous rappelons que selon les résultats de simulations numériques l'épaisseur nécessaire à une propagation monomode est de l'ordre de 1,5  $\mu\text{m}$  (pour un "ridge" P3AT déposé sur une gaine optique de silice).

### a.2) Mesure de l'épaisseur de films P3AT

Les épaisseurs de films déposés ont été mesurées par interférométrie puis contrôlées par la technique de la spectroscopie m-lines. A titre d'illustration, les spectres m-lines de deux films l'un de P3HT et l'autre de P3OT de synthèse sont représentés sur les figures 4.54 et 4.55.

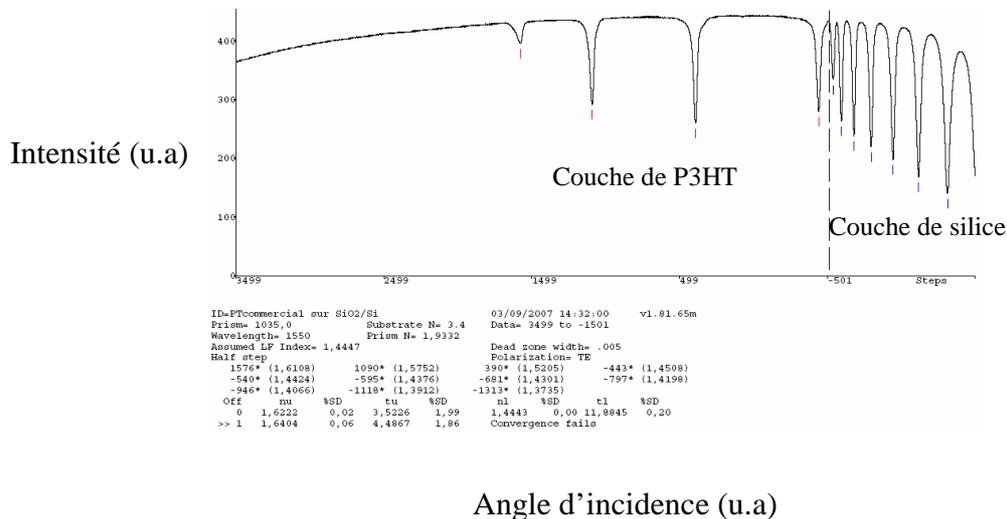


Figure 4. 54 - Spectre m-lines d'un film P3HT (100g.l<sup>-1</sup>) déposé sur un substrat de silice

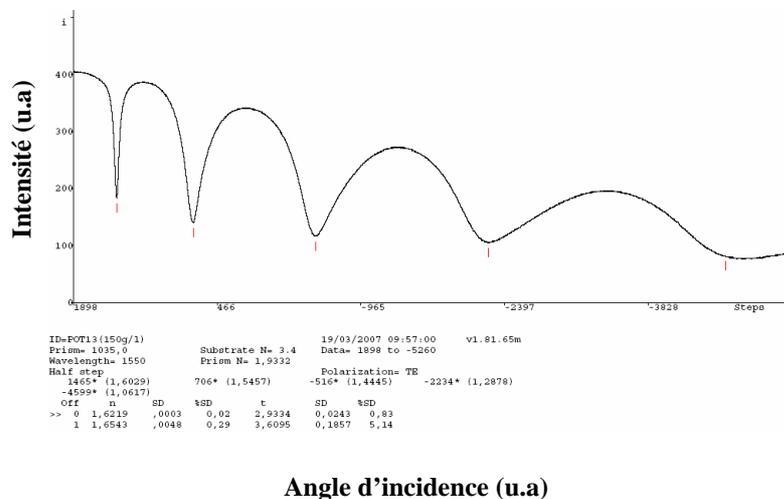


Figure 4. 55 - Spectre m-lines à 1550 nm d'un film P3OT de synthèse (150 g.l<sup>-1</sup>) déposé sur un substrat de verre

Les résultats de mesure d'indice et d'épaisseur de ces deux films sont montrés sur le tableau suivant.

Polymère	Concentration (g.l <sup>-1</sup> )	Indice à 1550 nm	Epaisseur (µm)
P3OT de synthèse 13	150	$1,621 \pm 10^{-3}$	$2,9 \pm 10^{-2}$
	100	$1,628 \pm 10^{-3}$	$1,6 \pm 10^{-2}$
P3HT commercial	100	$1,622 \pm 10^{-3}$	$3,6 \pm 10^{-2}$

Tableau 4. 14 - Résultats de mesures m-lines du film P3OT déposé sur substrat de silice

D'après les résultats du tableau 4.14, nous remarquons que pour une même concentration de polymères P3OT de synthèse et P3HT commercial (100 g.l<sup>-1</sup>) déposés dans les mêmes conditions, l'épaisseur du film P3HT est supérieure au double de celle du film P3OT.

Cette différence d'épaisseur entre les deux polymères est due probablement à la distribution des masses moléculaires moyennes des deux polymères. En effet, l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique a révélé des masses moléculaires moyennes proches pour le P3HT et le P3OT de synthèse 13 (cf. 4.2.1). Cependant, le P3HT possède un indice de polydispersité plus élevé ( $I_p = 3,94$ ) que celui du polymère P3OT synthétisé 13 ( $I_p = 2,98$ ). Ceci fait que les deux solutions aient des viscosités différentes.

Pour des concentrations de 100 g.l<sup>-1</sup>, la différence de viscosité des deux solutions n'est pas observable à l'œil nu à température ambiante mais elle devient plus parlante quand un seuil de concentration de 100 g.l<sup>-1</sup> est franchi.

A ce niveau de mise en œuvre, nous pouvons évoquer deux résultats :

- Une concentration de 100 g.l<sup>-1</sup> de la solution du P3OT de synthèse permet d'aboutir à une épaisseur de 1,6 µm qui est suffisante selon les résultats de simulation à une propagation monomode dans un "ridge" P3AT de largeur de 2 µm. Nous retenons donc cette concentration pour la suite du procédé technologique appliqué à ce polymère.
- Pour une concentration de solution P3OT de synthèse de 150 g.l<sup>-1</sup>, l'épaisseur déposée est supérieure à 2 µm et présente une bonne qualité de surface. Ceci met en avant la potentialité des polymères P3AT étudiées ici en termes de filmabilité par une technique assez simple de "spin-coating".

Dans le tableau suivant sont résumées les conditions retenues de dépôt de films par "spin-coating" de polymères de synthèses.

Polymère	Solvant	Concentration (g.l <sup>-1</sup> )	Accélération (t.min <sup>-2</sup> )	Vitesse (t.min <sup>-1</sup> )	Temps (s)	Séchage
P3OT (synthèse 13)	Toluène	100	2 000	1 500	10	3 min à 110 °C

Tableau 4. 15 - Conditions d'élaboration de films en P3OT de la synthèse 13 par "spin-coating"

Après avoir réussi à étaler des épaisseurs de films P3OTs à priori suffisantes pour la réalisation d'un guide optique monomode en P3AT, nous passons à une étape aussi importante qui est le dépôt d'une couche barrière par la technique de pulvérisation cathodique.

#### 4.3.2.2 Dépôt de la couche barrière.

Pour le procédé de réalisation adopté au laboratoire, la couche barrière est à base de matériaux inorganiques. Elle joue un double rôle :

- Protéger le polymère contre le solvant de la résine photosensible lors de l'étape de photolithographie.
- Masquer le polymère contre l'attaque RIE lors de l'étape finale de gravure du polymère.

Etant donné son double rôle, la couche barrière s'avère indispensable au bon développement des guides polymères par la technique de photolithographie standard. Cependant, sa présence affecte sérieusement la qualité de surface de la couche polymère. En effet, le fait de déposer un matériau inorganique « rigide » sur un polymère généralement mou va générer des contraintes qui favorisent l'apparition de défauts (rides) en surface [8]. Nous discuterons plus loin de ce problème mais avant, nous voulons examiner le comportement du polymère P3OT vis-à-vis de la présence d'une couche barrière inorganique.

Au CCLO nous disposons d'une machine MP 550 S de Plassys équipée de plusieurs cibles pour le dépôt des matériaux diélectriques ou bien métalliques (Au, Al, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiO<sub>2</sub>). Comme couche barrière nous avons opté initialement pour la silice dont les paramètres de dépôt ont été optimisés pour le polymère PMMA.

Les premiers essais de dépôt d'une couche barrière ont été effectués en pulvérisant une fine couche de silice sur un film P3OT de synthèse (épaisseur 1,6 µm). Les conditions de pulvérisation cathodiques sont les suivantes :

Puissance (Radio Fréquence) : 600 W  
Pression de l'enceinte : 10 mT  
Débit d'O<sub>2</sub> : 8 sccmin<sup>-1</sup>  
Débit d'Argon : 68 sccmin<sup>-1</sup>  
Temps de pulvérisation : 1 min 16 s.

L'étape suivante est l'observation de la surface du film au microscope. Ceci a révélé la présence de défauts en surface (rides) de tailles rédhibitoires pour la propagation optique, comme illustrés sur la figure 4.56.

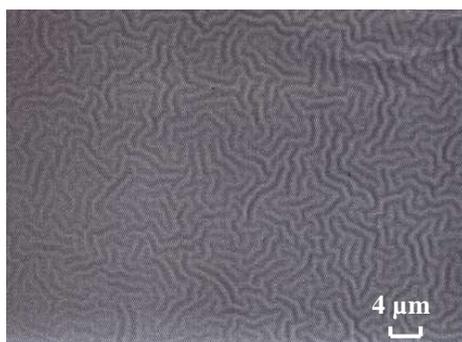


Figure 4. 56 - Photo au microscope du film P3OT de synthèse après pulvérisation de la silice

Des essais ont suivi afin de déposer une autre couche barrière, cette fois-ci métallique, il s'agit de l'or. De nouveau, sur un film P3OT d'épaisseur 1,6 μm traité thermiquement une couche d'or a été pulvérisé dans les conditions de dépôt suivantes :

- Courant continue: 0,4 A
- Pression de l'enceinte : 5 mT
- Débit d'Argon : 98 sccmin<sup>-1</sup>
- Temps de pulvérisation : 10 s

Des défauts de même type ont été observés sur la surface du nouveau film après pulvérisation de la couche d'or.

Lors de la mise en œuvre du polymère PMMA en guide optique, des défauts de surface de même type ont été révélés lors de la phase du recuit qui suit l'insolation de la résine photosensible (PEB pour Post Exposure Bake : recuit après insolation à 115 °C). Une étude a été menée au laboratoire pour essayer de voir l'origine de ces défauts de surface et ainsi trouver si possible des solutions qui permettent de surmonter ce problème [57].

D'un côté, les rides observées peuvent être attribuées à la différence des coefficients de dilatation (expansion) thermique entre un matériau minéral et un autre organique. En effet, ayant des coefficients plus élevés, les caractéristiques physico-chimiques des polymères évoluent rapidement avec la température comparées à celles des matériaux inorganiques. Ceci va entraîner l'apparition de contraintes à l'interface de la bicouche (organique-inorganique). Ces contraintes génèrent des défauts visibles en surface, pour peu que le polymère devient plus mou (le module d'élasticité est faible).

Dans le tableau suivant, les valeurs du coefficient de dilatation thermique linéaire de quelques matériaux utilisés dans le laboratoire sont données.

Matériau	Coefficient de dilatation linéaire (x10 <sup>-6</sup> /K)	Module d'élasticité
Or	14,2	
Verre silice	5 à 10	~ 80 GPa
PMMA	70 pour T < Tg et 120 pour T > Tg	~ 3 GPa avant Tg < 100 MPa après Tg
P3AT	??	?

Tableau 4. 16 - Coefficient de dilatation thermique de quelques matériaux

Dans cette même étude, deux solutions ont été proposées pour éliminer les défauts de surface dans le cas du matériau PMMA :

- D'un côté étant donné que la température de la transition vitreuse ( $T_g$ ) du PMMA est inférieure à la température du PEB (115 °C), afin de faire évoluer cette caractéristique, il a été proposé d'apporter un traitement thermique au PMMA préalable au procédé.
- D'un autre côté, une solution consiste à baisser la température du traitement thermique PEB à une température moins élevée mais plus longtemps en vérifiant bien que ceci ne dégrade pas le bon développement de la résine utilisée.

Ces deux solutions ont donné de bons résultats. En effet, d'une part l'évolution de la  $T_g$  du polymère PMMA après un traitement thermique adéquat a été bien démontrée. Possédant une  $T_g$  plus élevée après traitement, la bicouche (PMMA-couche barrière) + résine photosensible a pu passer l'étape du PEB sans apparition de rides en surface.

D'autre part, il s'est avéré qu'un PEB de la résine à la plaque chauffante à 85 °C pendant 5 min environ au lieu de 115 °C pendant 90 s est suffisant au bon développement de la résine après insolation.

Pour les polymères P3ATs, le problème des rides nous paraît plus délicat. Notons d'abord que ces défauts apparaissent dès lors du dépôt de la couche barrière « rigide » en comparaison au polymère PMMA qui lui, s'est contracté après le recuit PEB. Nous pensons que dans le cas du polymère P3AT utilisé, les défauts de surface seraient la conséquence d'une combinaison de deux facteurs : le faible module de Young du polymère P3AT comparé à celui de la couche inorganique (silice ou or) mais aussi les conditions de dépôt de la couche barrière par pulvérisation.

Lors de l'analyse des propriétés thermomécaniques nous avons déjà remarqué que les deux polymères P3ATs de synthèse et du commerce, comparés au PMMA, se déforment plus rapidement avec la montée en température (cf. Paragraphe 4.2.3). Ceci montre que ces polymères possèdent un point de ramollissement assez faible. Des études antérieures ont montré que la température de transition vitreuse du P3OT et du P3HT serait de l'ordre de 50 °C et de la température ambiante respectivement [55].

Les différents traitements thermiques appliqués aux polymères P3ATs n'ont pas conduit à une nette évolution de leurs propriétés mécaniques. Nous pensons que les solutions à apporter pour éliminer si possible le problème des rides s'imposent au niveau de l'étape de pulvérisation de la couche inorganique. Ceci peut être fait en optimisant les paramètres de dépôt de la couche barrière.

Dans une structure bicouche, la tension critique au delà de laquelle les défauts de surface apparaissent peut être donnée par [60] [61] :

$$\varepsilon_c = -\frac{1}{4} \left( \frac{\frac{E_f}{1-\nu_f^2}}{\frac{E_s}{1-\nu_s^2}} \right)^{2/3} \quad (4.20)$$

Où :  $E_i$  est le module d'Young et  $\nu_i$  est le coefficient de Poisson ( $i = f, s$  pour film, substrat).

Nous remarquons que la tension critique est d'autant plus faible que le module d'Young du film est faible.

Dans certains cas, la tension critique  $\varepsilon_c$  peut être reliée à l'épaisseur de la couche déposée par la relation [62]:

$$\varepsilon_c = -\frac{1}{\sqrt{3B}(1+\nu)} \quad (4.21)$$

Avec

$$B = \frac{\frac{E}{1-\nu^2}}{Kh} \quad (4.22)$$

Où  $\nu$  est le coefficient de Poisson du substrat (inorganique),  $E$  est le module d'Young du substrat,  $h$  est l'épaisseur du substrat,  $K$  : est le module de compressibilité du film polymère et  $B$  mesure la dureté relative du substrat par rapport au polymère.

A partir de cette relation, il devient visible que  $\varepsilon_c$  est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche déposée. Une idée serait donc d'élever le seuil de la tension critique en diminuant l'épaisseur de la couche inorganique pulvérisée. Ceci revient à diminuer la durée de la pulvérisation préalablement réglée à 1 min 16 secondes (pour la cible silice). Cependant, pour une durée de pulvérisation inférieure à 1 min 16 secondes, dès lors du dépôt de la résine sur la couche polymère nous observons que le solvant de la résine attaque la couche de P3AT (épaisseur de la couche barrière insuffisante).

Une autre idée serait de déposer cette même épaisseur de couche barrière en mettant un temps de pause entre deux pulvérisations de 38 s chacune. Ceci va permettre au polymère de refroidir après le procédé de pulvérisation. Le contrôle de la surface du film après les deux pulvérisations a révélé toujours la présence de défauts de surface.

Nous pensons que le fait de déposer une couche barrière inorganique « rigide » sur le polymère P3OT de synthèse est très contraignant pour ce type de matériau. Trouver un compromis entre une épaisseur limite de la couche inorganique sans dépasser le seuil de la tension critique d'apparition des défauts et qui soit suffisante pour éviter toute réaction chimique entre résine et polymère, nous semble difficile à mettre en œuvre dans les conditions de pulvérisation utilisées.

Outre le dépôt d'une couche barrière inorganique, le procédé de réalisation de "ridge" adopté nécessite des sous étapes de recuits indispensables au bon déroulement de la photolithographie. L'exposition de la structure (P3AT + silice), déjà contrainte, à des températures élevées va générer de nouvelles contraintes entraînant l'accentuation des défauts de surfaces. Ceci met en avant, la difficulté de mettre en œuvre le polymère P3AT par la technique de photolithographie standard que nous utilisons au laboratoire.

Nous voulions tout de même vérifier la qualité du "ridge" P3AT, à partir de cette structure contrainte et ce en continuant le procédé technologique jusqu'à l'étape finale de gravure plasma. Dans ce qui suit, nous présentons les étapes suivantes de réalisation de "ridge" P3AT.

Rappelons qu'à ce niveau, nous disposons d'un film P3OT d'épaisseur 1,6  $\mu\text{m}$  déposé sur substrat de silicium, traité thermiquement pendant 4h à 140 °C et dont la surface est recouverte d'une fine couche de silice (environ 20 nm d'épaisseur). Pour la réalisation de "ridge", la deuxième grande étape consiste en la photolithographie.

#### 4.3.2.3 La photolithographie

La photolithographie consiste en le transfert d'un schéma de masque sur une résine photosensible. Dans le laboratoire nous disposons d'un aligneur de masque équipé d'une lampe d'insolation UV qui émet à la longueur d'onde  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . Plusieurs résines sont utilisées : des résines commerciales positives SPR700-0,8 et une résine développée en interne qui permet une meilleure résolution du procédé ( $< \text{au micron}$ ).

Pour cette étape du procédé technologique, la résine est d'abord déposée par "spin-coating" puis séchée par un premier recuit à la plaque chauffante. Ensuite, un deuxième recuit (PEB) est appliqué après insolation à travers le masque afin d'initier les réactions chimiques nécessaires à la réticulation des parties non exposées de la résine (zones sombres du masque).

Sur le film de polymère recouvert d'une couche barrière de silice, afin de renforcer l'accroche de cette résine, une couche de promoteur d'adhésion en HMDS<sup>2</sup> a été déposée au préalable à la tournette pour ensuite étaler la résine 0,14 (SPR700-0,8 diluée).

Les différents paramètres de dépôt de cette résine sont donnés dans le tableau suivant.

Résine	Accélération ( $\text{t.min}^{-2}$ )	Vitesse ( $\text{t.min}^{-1}$ )	Temps (s)	Séchage
0.14	3 000	5 000	30	à 95 °C pendant 90 secs

Tableau 4. 17 - Paramètres de 'spin-coating' et de séchage de la résine SPR 700-0,8

Ensuite la résine photosensible a été insolée à  $\lambda = 365 \text{ nm}$  pendant 2,5 s à travers un masque chromé. Pour l'élaboration de guides "ridge" en polymère P3AT, nous avons utilisé un masque qui comporte plusieurs séries de guides droits de largeurs différentes, dont la série S2 qui nous intéresse de largeurs de guides 2, 4, 6, 8 et 10  $\mu\text{m}$  (zones sombres du schéma). Les différents guides sont séparés les uns des autres de 120  $\mu\text{m}$  (figure 4.57).

<sup>2</sup> Hexamethyldisilazane : un promoteur d'adhésion largement répandue dans l'industrie des semi-conducteurs pour améliorer l'adhérence des vernis photosensibles aux oxydes.

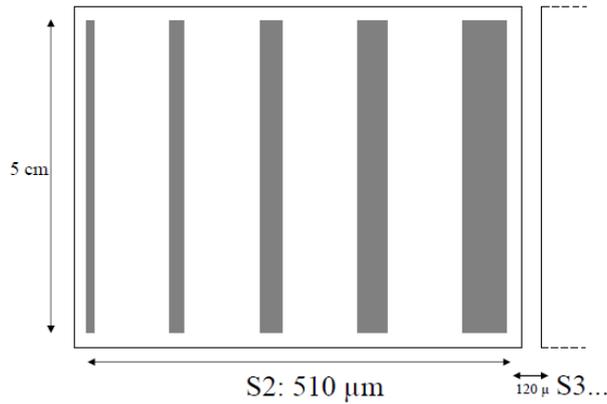


Figure 4. 57 - Schéma du masque de guides utilisé

Après insolation, un nouveau recuit cette fois-ci à 115 °C sur la plaque chauffante est appliqué pendant 90 s. Les motifs sur la résine sont ensuite développés chimiquement par immersion de l'échantillon dans un bain développeur pendant une durée de temps qui peut varier entre 45 à 60 s. L'épaisseur finale de la résine a été mesurée au profilomètre et est d'environ 0,2 μm.

Nous représentons sur la figure 4.58, des photos au microscope de guides après développement de la résine.

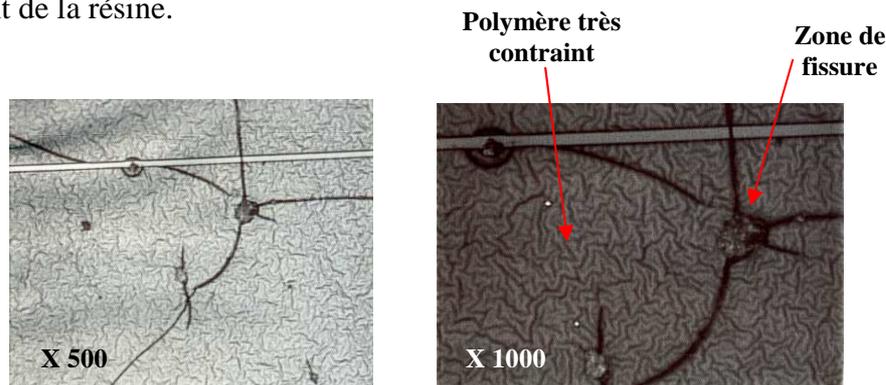


Figure 4. 58 - Photos microscopiques de la structure après développement de la résine

Sur ces photos nous observons bien que la surface du film P3OT de synthèse est très contrainte après la photolithographie. Nous remarquons aussi la présence de fissures (craquelures).

#### 4.3.2.4 La gravure RIE

La gravure permet d'obtenir la géométrie finale du guide en d'autres termes de définir les flancs du "ridge". Elle consiste en l'attaque de la surface non protégée de la couche de polymère par bombardement avec les particules ionisées d'un plasma de gaz adéquats.

Pour les matériaux carbonés par exemple, il y a gravure chaque fois qu'une particule réactive d'un plasma de gaz d'oxygène entre en interaction avec un atome de la surface du matériau et

le transforme en une espèce volatile ( $\text{CO}_2$ ), qui va rejoindre la phase gazeuse. Au laboratoire, nous disposons d'un équipement MP550 pour la gravure ionique réactive RIE (pour Reactive Ion Etching).

Le réglage des paramètres du plasma (puissance, pression, polarisation, température des particules) permet de contrôler la vitesse et aussi l'isotropie des flancs lors de la gravure.

A ce niveau nous disposons de la structure illustrée sur la figure 4.59.

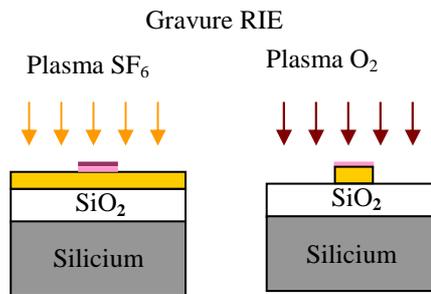


Figure 4. 59 - Schéma de la structure "ridge" à graver

Les deux couches à graver sont : la couche inorganique en silice pour laquelle l'on utilise un plasma de gaz fluoré ( $\text{SF}_6$ ) et la couche du polymère P3OT pour laquelle l'on utilisera un plasma de gaz d'oxygène ( $\text{O}_2$ ).

Les paramètres de gravure de la silice ont été optimisés lors de la mise en œuvre de guides "ridge" PMMA.

Pour la gravure du polymère P3AT, nous voulons utiliser initialement les mêmes conditions de gravure que celles utilisées pour les autres polymères classiques telles que le PMMA. Sur ces matériaux ; il a été mesuré une vitesse de gravure d'environ  $0,2 \mu\text{m}$  par minute.

Dans le tableau 4.18 sont donnés les paramètres de gravure de la silice et de la couche polymère P3AT.

	Silice	P3OT
Pression enceinte (mT)	20	10
Puissance (W)	100	125
Débit $\text{SF}_6$ (sccm)	5	/
Débit $\text{O}_2$ (sccm)	1	20
Temps	20 s	7 min

Tableau 4. 18 - Conditions de gravure appliquées du guide "ridge" en polymère P3OT

En pratique, nous avons procédé à graver le P3AT par pas de 2 min. Ceci permet d'un côté de contrôler et mesurer le profil de gravure avec un profilomètre et d'un autre côté de laisser refroidir l'échantillon polymère. Ceci permet de minimiser l'effet thermique généré lors du bombardement par faisceau d'ions de la couche à graver. Le profil de fin de gravure du P3OT de synthèse 9 est représenté dans la figure 4.60.

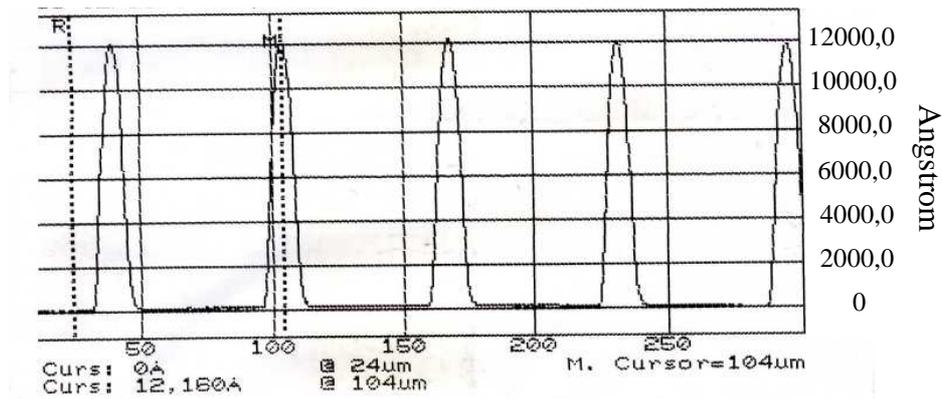


Figure 4. 60 - Profil de "ridge" P3OT en fin de gravure

En retenant ces conditions de gravure, Frédéric Henrio du CCLO a réalisé les premiers essais de gravure de structures de guides "ridge" à base de polymère P3AT. Aussitôt le profil de gravure de ces structures a été contrôlé par microscopie à balayage électronique (MEB). Les clichés obtenus de ces structures à base de polymère P3OT (synthèse 9) sont présentés sur la figure 4.61.

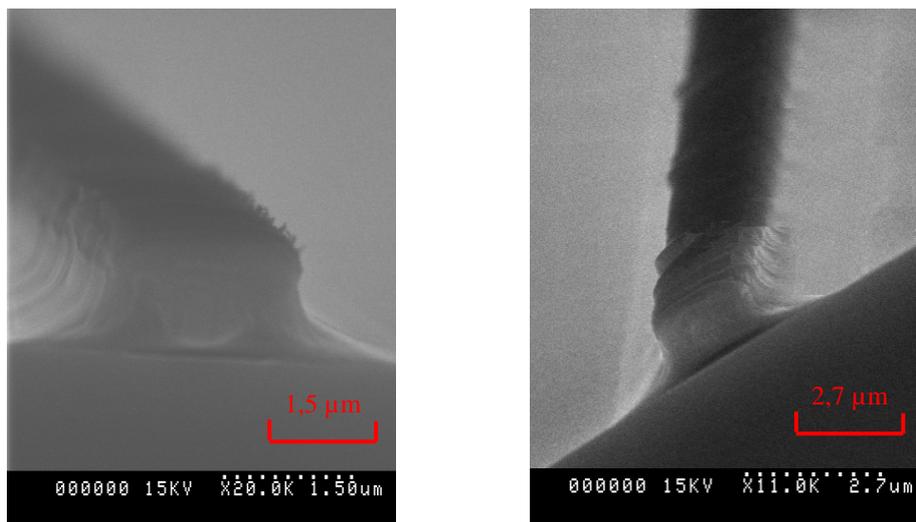


Figure 4. 61 - Photos MEB des premiers guides "ridge" en P3OT RIRg de synthèse

Sur ces photos, nous observons une rugosité au niveau des flancs des "ridge". Les flancs du "ridge" ne sont pas très droits et semblent s'effondrer. Lors de l'analyse thermomécanique de ce polymère, nous avons bien remarqué que sa tenue mécanique est faible comparée à celle des polymères synthétisés ultérieurement.

Nous avons effectué d'autres essais de gravure de polymères P3OTs avec des nouveaux polymères de synthèse. Nous présentons sur les figures 4.62 et 4.63, des clichés MEB de ces essais. L'on remarque ici que les arrêtes des guides à base des polymères de ces nouvelles synthèses, sembleraient plus droites que celles du "ridge" en polymère de la synthèse 9.

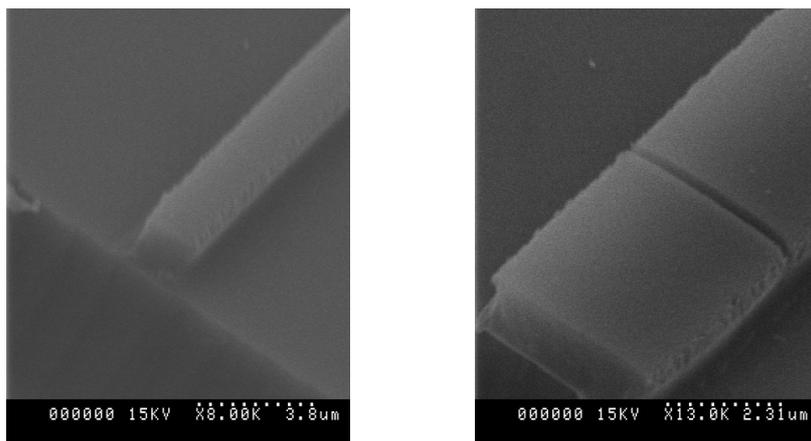


Figure 4. 62 - Photos MEB de guides “ridge” à base de polymère P3OT de la synthèse 8

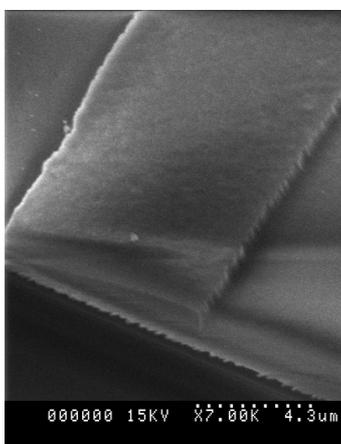


Figure 4. 63 - Photo MEB de guide “ridge” à base de polymère P3OT de la synthèse 12

#### ***4.3.2.5 Conclusions sur la réalisation de guide “ridge” en Poly(3-AlkylThiophène) par la technique de photolithographie standard et de gravure plasma***

Durant ces différents essais de réalisation de guide “ridge” en polymère P3AT nous avons réussi à déposer de films P3AT très homogènes sur des substrats de silice. Les épaisseurs de films élaborés sont suffisantes et compatibles avec une propagation monomode à la longueur d’onde de 1550 nm.

La technique de réalisation de guide “ridge” par photolithographie s’avère simple, cependant la grande difficulté pour la réalisation de “ridge” en P3OT, s’est révélée après l’étape de pulvérisation de la couche barrière. D’un côté, le fait d’intercaler une couche inorganique entre le polymère P3AT et la résine est indispensable au procédé de photolithographie standard adopté, de l’autre côté ceci contraint fortement le polymère P3AT étant donnée sa faible tenue mécanique.

Nous pensons que cette technique reste privilégiée pour processor des polymères à température de transition vitreuse élevée mais qu'elle est peu adaptée à la famille des polymères P3ATs du fait de leur faible Tg.

A ce stade de notre étude et dans notre quête de réaliser un guide monomode à base de polymère non-linéaire, nous avons décidé d'examiner :

- la réalisation de guides monomodes "ridge" à base d'une autre famille de polymères non-linéaires qui sont les polymères fonctionnalisés par des molécules actives.
- La réalisation d'autres structures guidantes monomodes à base de P3AT, comme alternatives au "ridge" P3AT. Nous avons décidé d'étudier particulièrement la réalisation de deux configurations de guides monomodes qui sont le guide chargé ruban et le guide "ridge inversé". Les avantages que présentent ces deux configurations de guides seront évoqués plus loin.

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats des études technologiques concernant ; d'abord ; la réalisation de guides "ridge" en polymère classique fonctionnalisé avec des molécules actives, ensuite, de guides chargés ruban et de guides "ridge" inversés. Rappelons que la conception théorique de ces deux structures a été développée dans le chapitre 3.

#### **4.3.3. Étude de la réalisation d'un guide "ridge" monomode en polymères classiques fonctionnalisés avec des chromophores DR1**

Pour les polymères conjugués tels que les P3ATs, la forte conjugaison électronique des liaisons  $\pi$  de leur chaîne leur confère d'excellentes propriétés optiques non-linéaires. Cependant leur mise en œuvre en composants pratiques reste difficile (pour la plupart de ces matériaux) comme on vient de le voir pour le cas de réalisation de "ridge" en P3AT.

Nous avons essayé de voir s'il est possible de contourner ce problème en intégrant des molécules actives (certains chromophores) dans une matrice en polymère classique assurant leurs cohésions. Le polymère ainsi fonctionnalisé (par simple dopage ou par greffage) bénéficie à la fois des propriétés physico-chimiques de la matrice et optiques non-linéaires de ces molécules. Ainsi Guy Vitrant *et al* ont mesuré pour des films PMMA fonctionnalisés avec du DR1 un coefficient non-linéaire  $n_2 = -3,6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  à la longueur d'onde  $\lambda = 1,318 \text{ } \mu\text{m}$  [16]. Dans cette étude, nous voulons investiguer l'élaboration de guides "ridge" à base de PMMA fonctionnalisé avec des chromophores DR1. La bonne connaissance des propriétés physico-chimiques du polymère PMMA ainsi que la grande disponibilité au commerce des molécules de DR1 sont à la l'origine de notre choix du polymère fonctionnalisé.

Les chromophores sont des molécules formées par un groupement donneur D et un groupement accepteur A relié par un système conjugué  $\pi$  tels que schématisés sur la figure 4.64. La présence du système  $\pi$  conjugué dans les chromophores est à l'origine des propriétés non-linéaires d'ordre 3 comme on l'a bien vu dans le chapitre 1.

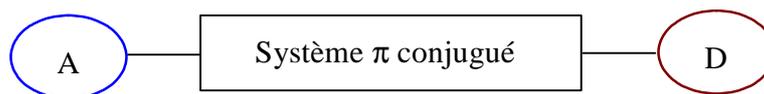


Figure 4. 64 - Schématisation des chromophores

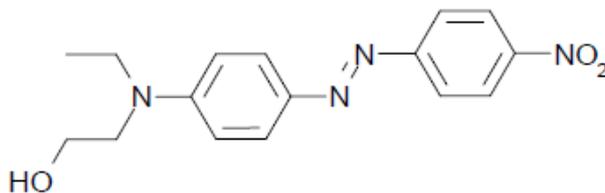


Figure 4. 65 - Structure chimique du DR1

Les travaux concernant la mise en œuvre de guides optiques à base de polymère PMMA fonctionnalisé avec du DR1 se sont orientés selon deux axes :

- a) D'une part, dans le cadre d'une collaboration entre le CCLO et l'IREENA : (Institut de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nantes Atlantique) des travaux de mise en œuvre de polymère PIII<sup>3</sup> (PGMA greffé DR1 réticulable) ont été entrepris par M. Sylvain Le Tacon dans le cadre de sa thèse de doctorat [63].

Dans sa thèse, Sylvain Le Tacon, s'est intéressé particulièrement à des applications mettant en jeu l'effet électro-optique de type Pockels, gouverné par l'hyperpolarisabilité  $\beta$ . Notons que pour ces applications, il est nécessaire d'orienter les chromophores pour leur faire perdre la centro-symétrie et ainsi maximiser leur non-linéarité d'ordre 2.

Bénéficiant des moyens techniques et du savoir faire acquis au CCLO en termes d'élaboration de guides optiques polymères par photolithographie et gravure plasma, il a réussi avec Frédéric Henrio du CCLO à mettre en œuvre des guides monomodes en polymère PIII (figure 4.66 a) que nous avons caractérisés en termes de propriétés de propagation optique.

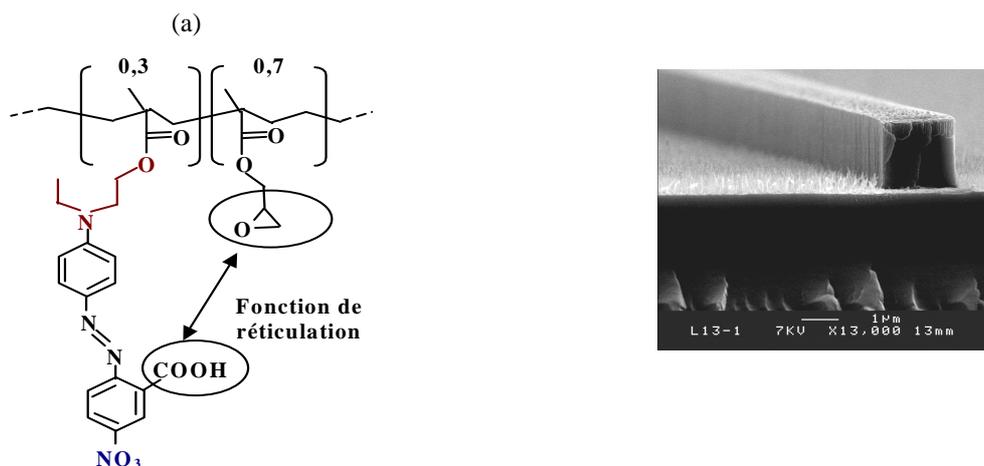


Figure 4. 66 - (a) Structure chimique du PIII et (b) : Photo MEB d'un guide "ridge" en PIII réalisé au CCLO

<sup>3</sup> Le PIII est le fruit de travail de deux laboratoires spécialisés en chimie qui sont : le LSO (maintenant le CEISAM) et l'UCO2M

b) D'autre part, une étude au laboratoire a été menée afin de :

- Préparer des polymères PMMA et PMMI dopés avec du DR1.
- Mettre en œuvre ces polymères en guide "ridge" par photolithographie et gravure plasma. Une partie de ces travaux a été d'abord menée par M. Frédérique Henrio puis par Madame Séverine Haesaert dans le cadre d'un stage d'IUT. (Solenne Bonnefoy).

La première étape de réalisation de guide "ridge" consiste en la préparation de films homogènes par "spin-coating" à partir de solutions polymères (p. 4.3.2). Ces solutions sont préparées en introduisant des quantités de DR1 (initialement sous forme de poudre) dans du PMMA ou dans du PMMI. Différents taux en pourcentage massique de DR1-polymère (5, 10, 15 et 20) ont été introduits dans un volume  $v$  du solvant TCE. Il a été remarqué la présence d'agrégats (insolubles) pour un taux de DR1 supérieur ou égal à 20 %. Sachant que la présence de tels insolubles affecte l'homogénéité de films à déposer, le taux de dopage en DR1 a été fixé par suite à 15 %.

Des mesures d'indice de PMMA-DR1 et de PMMI-DR1, ont été effectuées ensuite sur des films réalisés au laboratoire par la technique des m-lines. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

PMMA	PMMA + DR1	PMMI	PMMI + DR1
1,481	1,513	1,517	1,541

Tableau 4. 19 - Indice de réfraction à la longueur d'onde de 1550 nm de polymères PMMA-DR1 et PMMI-DR1

Nous remarquons bien que pour les deux polymères, l'introduction de DR1 élève la valeur de l'indice de réfraction.

Une étude technologique a été menée pour les deux polymères et a permis la réalisation de guides "ridge" monomodes. Les photos MEB sur les figures 4.67 et 4.68, illustrent des "ridge" gravés à base de PMMI-DR1 et PMMA-DR1.

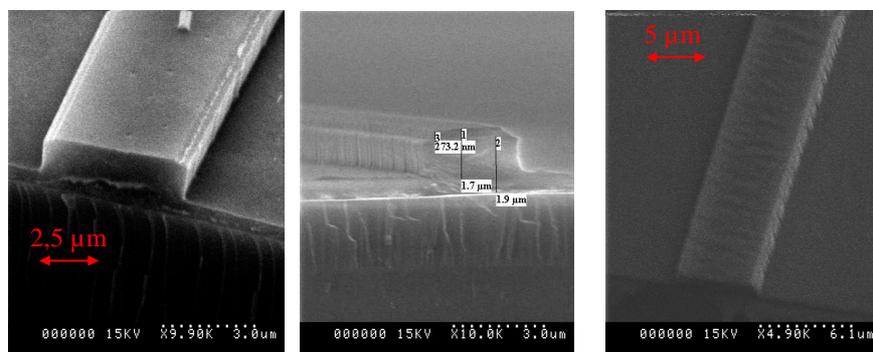


Figure 4. 67 - Photo MEB de guides "ridge" PMMI contenant du DR1 (ép. = 1,9 μm)

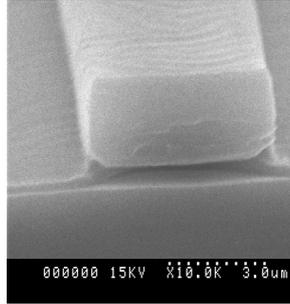


Figure 4. 68 - Photo MEB des guides PMMA contenant DR1 (ép. = 1,9  $\mu\text{m}$ )

Nous avons caractérisé ces guides non-linéaires en termes de propagation optique. Les résultats de caractérisation en termes de dimensions du mode et des pertes optiques seront présentés en fin de chapitre.

La réalisation de “ridge” à base de polymères PMMA fonctionnalisés avec du DR1 (par greffage ou par dopage) est plus simple du fait de la tenue mécanique du polymère de matrice, cependant dans la littérature, les propriétés optiques non-linéaires de ces matériaux sont moins élevées que celles du P3AT. Afin d’essayer d’exploiter au mieux les propriétés non-linéaires très élevées des P3ATs, nous avons décidé d’examiner la réalisation d’autres configurations de guides à base de ces polymères. Ces nouveaux guides présentent l’avantage de ne pas graver directement le matériau comme on le verra dans ce qui suit.

#### 4.3.4. Études de la réalisation d’autres configurations de guides optiques monomodes en Poly(3-AlkylThiophène)s

Nous nous intéressons particulièrement aux deux configurations de guide chargé ruban et de guide “ridge” inversé dont les architectures typiques sont illustrées sur la figure 4.69.

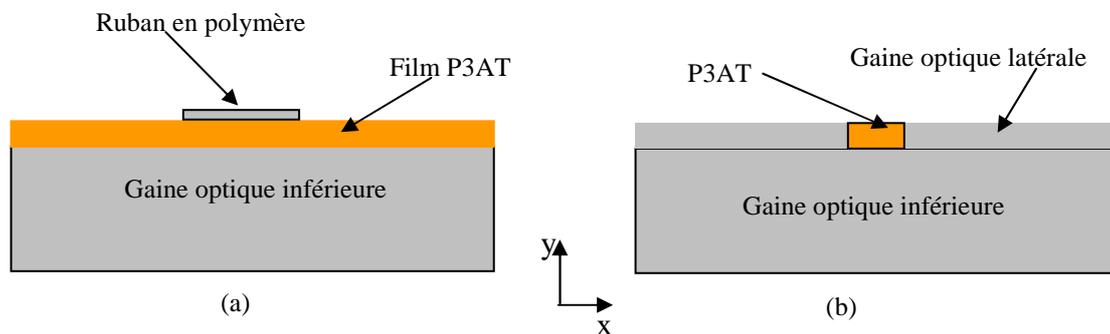


Figure 4. 69 -Architecture d’un guide (a) chargé ruban et (b) “ridge” inversé

Nous présenterons dans ce qui suit l'étude technologique menée pour la réalisation de ces deux configurations de guides.

#### 4.3.4.1 Guide induit par ruban

L'architecture d'un guide induit par ruban SLWG en polymère consiste en un guide optique plan (un film en polymère P1 d'indice  $n_1$  déposé sur un substrat optique en polymère P2 d'indice  $n_2 < n_1$ ), lequel est surmonté d'un ruban à base de polymère P2.

Le ruban a pour rôle d'induire le confinement horizontal de l'onde optique dans le guide plan (voir schéma sur la figure)

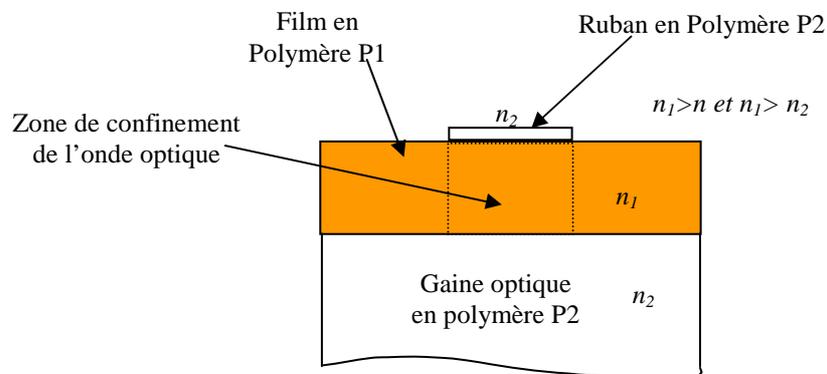


Figure 4. 70 - Schéma descriptif d'un guide SLWG

Le confinement de l'onde se faisant dans un film et non pas dans une structure 2D; cette configuration de guide optique nous semble très avantageuse pour le P3AT du fait qu'il n'est pas nécessaire de le graver directement.

Du point de vue de la réalisation technologique, le procédé d'élaboration d'un guide SLWG reste semblable à celui du guide "ridge" décrit dans le p.4.3.2, sauf que les étapes de photolithographie et de gravure plasma seront appliquées au matériau polymère constituant le ruban et non pas au polymère de cœur P3AT.

En général, la réalisation d'un guide SLWG en polymères passe par :

- Le dépôt par la technique de "spin-coating" des différentes couches en polymère destinées à former la gaine optique, la couche guidante et le ruban.

Pour cela, sur un substrat de silicium, un premier film en polymère P2 (gaine optique) est déposé sur lequel on vient étaler par "spin-coating" une couche de polymère P1 d'indice plus élevé (couche guidante). Enfin une fine couche en polymère P2 (ruban) est étalée en surface (figure 4.71).

Après avoir déposé les différentes couches en polymères P1 et P2, on procède à la photolithographie et gravure plasma du ruban en polymère P2 tout comme on l'a vu pour le guide "ridge" afin de définir la géométrie finale du ruban (figure 4.72).

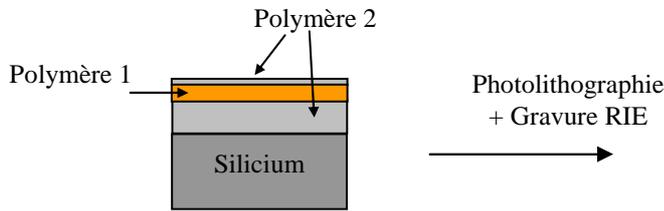


Figure 4. 71 - Dépôt des différentes couches polymères du SLWG sur un substrat de Si

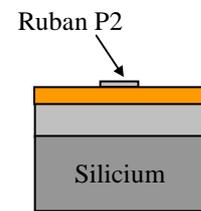


Figure 4. 72 - Forme finale du SLWG polymère

Dans le chapitre 3, nous avons présenté l'étude de simulation de guides SLWGs en polymères. Nous avons vu que l'épaisseur du ruban est faible (0,4 à 0,5  $\mu\text{m}$ ) ce qui nécessiterait une solution diluée de polymère. Le contrôle de l'épaisseur du ruban peut se faire par deux approches différentes : soit en contrôlant la concentration en solution du polymère, soit par attaque plasma d'une couche plus épaisse avant l'étape de photolithographie du ruban.

Dans le cas où le même solvant est utilisé pour solubiliser les polymères P1 et P2, il serait indispensable d'intercaler une couche organique afin d'éviter toute réaction chimique pouvant nuire à la qualité d'interface entre couches.

#### Validation des SLWGs avec des polymères conventionnels

Une étude de validation du SLWG à base de polymères classiques a été menée dans le cadre d'un stage au CCLO. C'est Chloé Prigent qui a réalisé le premier guide SLWG à base de polymères PMMI et PMATRIFE. Après adaptation des paramètres du procédé technologique, des guides SLWGs ont été réalisés avec une épaisseur de film PMMI de 2,5  $\mu\text{m}$  et une épaisseur de ruban en PMATRIFE est de 0,4  $\mu\text{m}$  favorisant ainsi les guides induits par les plus larges rubans 6, 8 et 10  $\mu\text{m}$ . L'architecture du SLWG réalisé en polymères PMMI-PMATRIFE est représentée sur la figure 4.73.

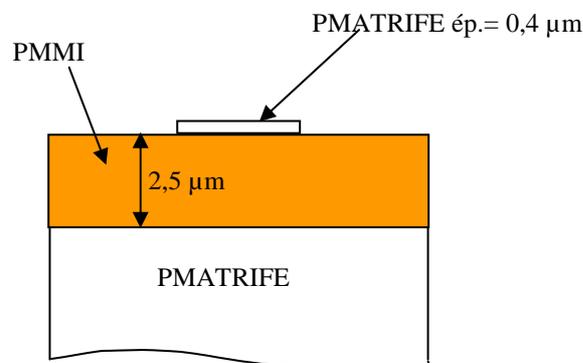


Figure 4. 73 - Architecture du SLWG réalisé en polymères classiques

Nous avons caractérisé ces guides SLWGs en termes de propagation et bien vérifié le guidage unimodal dans ces structures. Les dimensions de modes mesurées en champ proche à la longueur d'onde de 1550 nm. Pour ces guides, nous avons mesuré une atténuation de l'ordre de 5 dB.cm<sup>-1</sup>.

#### *Réalisation de guides SLWGs à base de P3ATs*

Notre objectif est d'induire dans un film en Poly (3-AlkylThiophène) une propagation monomode en utilisant le concept de SLWG validé plus haut.

Pour réaliser un SLWG en P3AT, nous utiliserons un substrat de silice de 12 µm d'épaisseur comme couche tampon pour s'affranchir du substrat de silicium. Nous avons choisi le polymère PMMI comme matériau de ruban étant donné sa température de transition vitreuse élevée (facilité de mise en œuvre par photolithographie). Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats de réalisation de guides SLWG à base de P3AT.

En vue de réaliser des guides 'SLWG' en P3AT, la technologie que nous voulons adopter est l'amincissement par gravure plasma d'une couche de polymère adapté. En effet, ceci permet d'éviter d'intercaler une couche inorganique entre le film P3OT aux faibles propriétés thermomécaniques et le ruban PMMI de faible épaisseur (nécessité de solution diluée de PMMI).

Nous avons déposé par "spin-coating" une couche d'épaisseur supérieure à 3 µm de PMMI sur un film en P3OT déposé sur un substrat de silice (gaine optique inférieure). Sur la figure 4.74, nous présentons une photo MEB de la couche épaisse PMMI sur le film P3OT.

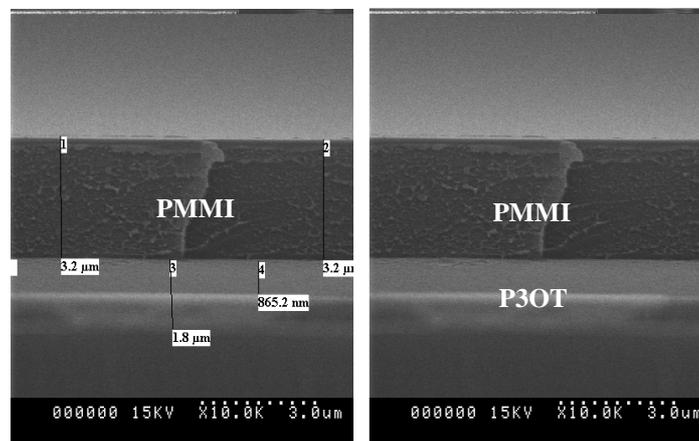


Figure 4. 74 - Photo MEB d'une couche épaisse PMMI déposée sur un film P3OT

Ensuite pour former le ruban, nous avons réduit par gravure plasma, l'épaisseur de la couche PMMI de plus de 3 µm à 0,4 µm. L'épaisseur de la couche PMMI a été contrôlée par spectroscopie interférométrique par pas de 2 min de gravure plasma. Sur la figure 4.75, sont présentées des photos MEB d'un SLWG P3OT-PMMI.

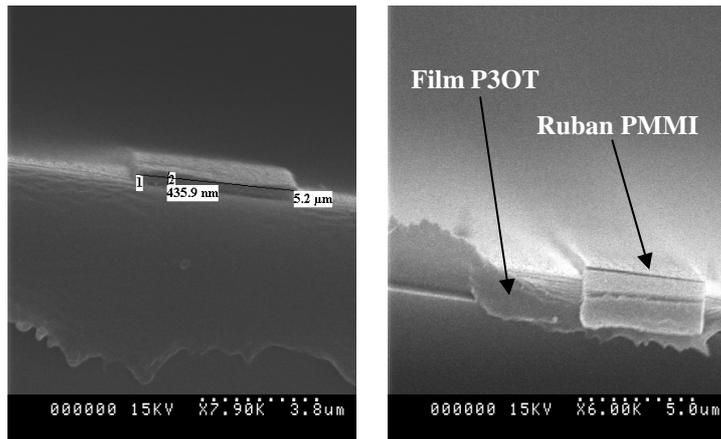


Figure 4. 75 - Photos MEB d'un SLWG P3OT-PMMI

Sur ces photos, nous pouvons voir le ruban PMMI qui est bien développé. Cependant l'état de la face clivée du SLWG réalisé est très abîmé suite à l'arrachement du PMMI après clivage. Ceci peut expliquer l'absence de propagation de la lumière dans ce guide lors de la caractérisation optique. D'autre part, nous n'avons pas d'informations sur la qualité du dioptré PMMI/P3OT qui s'il est médiocre peut engendrer de fortes pertes.

#### 4.3.4.2 Guide "ridge" inversé

La mise en œuvre technologique des guides polymères de type "ridge" inversé que nous voulons réaliser nécessite essentiellement deux étapes :

- La réalisation d'ouvertures (creux) dans un premier film polymère d'indice  $n_1$  par les techniques de photolithographie standard et gravure plasma.
- Le remplissage par la technique simple de "spin-coating" de ces ouvertures avec un deuxième polymère d'indice  $n_2 > n_1$ . Les endroits remplis constituent ici le cœur du guide.

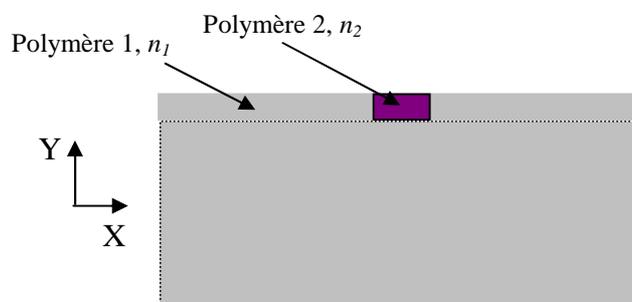


Figure 4. 76 - Configuration d'un guide "ridge" inversé

Comparé aux deux premières structures étudiées, nous remarquons surtout que l'élaboration de guide enterré ne nécessite pas :

- Le dépôt d'une couche inorganique (barrière) indispensable dans le cas du 'ridge' réalisé par la technique de photolithographie standard.
- Le dépôt d'une couche polymère qui sera processée afin de définir le ruban comme nous l'avons vu précédemment.

A priori la structure de guide "ridge" inversé semble la mieux adaptée au polymère P3AT pour peu que les matériaux polymères qui constituent les gaines optiques soient compatibles chimiquement avec le polymère de remplissage et permettent un bon confinement de l'onde optique dans la zone du cœur.

Pour minimiser les effets d'interactions chimiques entre polymères, nous avons choisi dans un premier temps d'utiliser une couche de silice en gaine optique inférieure.

#### *Réalisation de guides "ridge" inversés avec des polymères conventionnels*

La technique de photolithographie standard est appliquée d'abord au polymère destiné à constituer la gaine optique latérale afin de définir les ouvertures. Ceci nécessite :

- Le dépôt d'un film polymère par 'spin-coating' sur un substrat de silice suivi des recuits de séchage sur plaque chauffante (élimination de solvant) et d'un traitement thermique pour renforcer la tenue mécanique du polymère (le traitement dépend du type de polymère).
- Le dépôt d'une couche barrière de silice par pulvérisation cathodique.
- La photolithographie : Pour ce type de guides, la résine positive photosensible sera insolée à travers un masque pour lequel les parties sombres (protégées) sont les espaces inter-guides contrairement au masque utilisé pour les guides "ridge". Nous disposons d'un premier masque permettant deux largeurs de guides de 2,5 et 5  $\mu\text{m}$  et d'un deuxième masque permettant plusieurs largeurs de guides telles qu'illustrées sur la figure 4.77.

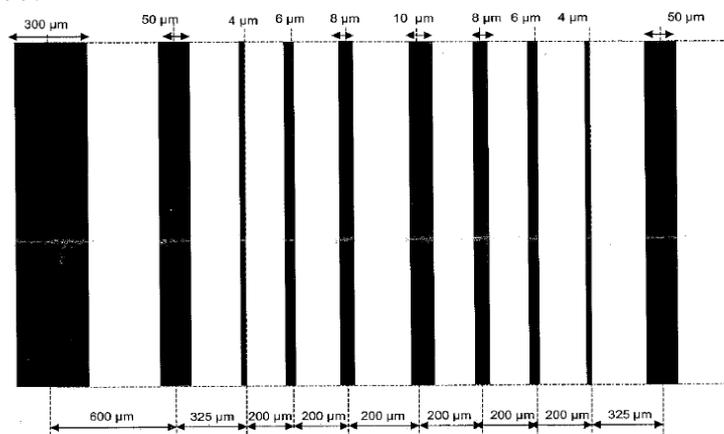


Figure 4.77 - Représentation schématique des motifs du masque utilisé pour la réalisation des guides "ridge" inversés

- La gravure plasma : par attaque RIE des zones non protégées par la résine et par la couche barrière, différentes ouvertures constituant les guides creux sont définies.
- Le remplissage par la technique de spin-coating des différentes ouvertures.

Nous présentons sur la figure 4.78 un schéma descriptif des étapes de photolithographie, gravure plasma et de remplissage afin d'illustrer la forme finale du guide enterré à réaliser.

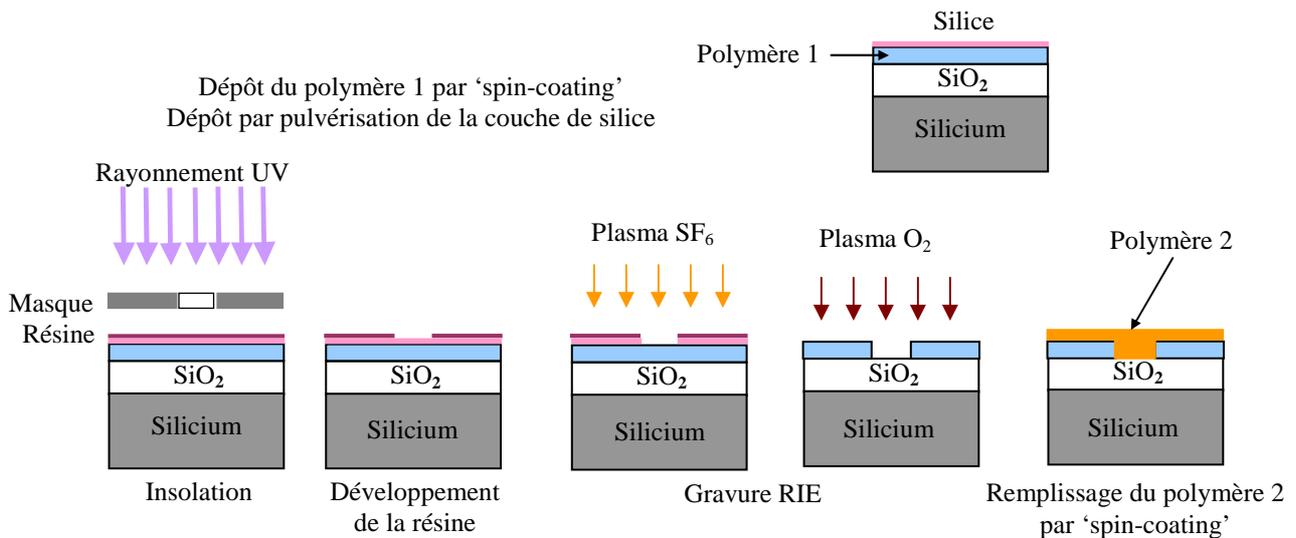


Figure 4. 78 - Schéma descriptif des étapes d'élaboration d'un guide "ridge" inversé

Alors que la technologie des guides "ridge" a bien été étudiée au CCLO, avec des polymères classiques, c'est pour la première fois que nous entamons l'étude de réalisation technologique de guides "ridge" inversés. La gravure RIE de tels matériaux a déjà été mise en œuvre, ces tests nous permettent surtout de contrôler la manière de remplissage d'un polymère (à partir d'une solution) dans les ouvertures de dimensions bien définies. Ces structures permettront aussi de vérifier la qualité de guidage optique.

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats des premiers tests technologiques de réalisation de guides enterrés à base de polymères classiques.

#### a) Guide "ridge" inversé PMMI-PMMA

Etant donné que la solubilisation des deux polymères PMMA et PMMI se fait dans le trichloroéthane (TCE), le fait de remplir les guides creux PMMA avec le polymère PMMI à partir d'une solution (plus ou moins concentrée) peut générer des problèmes de compatibilité chimique (attaque et dissolution de la couche inférieure par le solvant). Pour contourner ce problème nous connaissons deux solutions. La première consiste à intercaler un flash de silice entre les guides creux et le polymère de remplissage. La seconde évite cette couche de silice mais nécessite le dépôt d'une couche épaisse du polymère 2, à partir d'une solution très concentrée (minimisant ainsi l'attaque par le solvant). Cependant il faudra réduire la sur-

épaisseur du polymère 2. Nous avons bien vu dans le chapitre 3 que la présence de cette surcouche affecte sérieusement le confinement du mode dans la zone du cœur.

Dans la première solution la couche de silice peut dégrader la qualité de surface des guides (défauts type ride). Pour voir l'effet de la couche barrière, nous voulons réaliser deux structures de guides "ridge" inversés avec et sans flash de silice.

Dans ce qui suit nous décrivons brièvement les étapes technologiques de réalisation pour ces deux structures.

Au préalable, deux films de polymère PMMA d'une épaisseur de 3,2  $\mu\text{m}$  ont été déposés par "spin-coating" sur un substrat de silice. Afin de renforcer la tenue mécanique du matériau, le PMMA a été recuit à 140 °C pendant 4 h à l'étuve. Ensuite, il a été procédé au dépôt de la couche barrière de silice par pulvérisation cathodique dans les mêmes conditions citées plus haut (cf. 4.3.2.2). Le contrôle de la surface des films PMMA par le microscope optique n'a pas révélé la présence de défauts en surfaces.

- La photolithographie :

Utilisant la résine photosensible SPR 700 diluée (0,14) et le masque de guides enterrés, nous avons procédé aux étapes de la photolithographie comme décrit plus haut.

La gravure :

Les guides ont été gravés dans les conditions présentées dans le tableau suivant

	Silice	PMMA
Pression enceinte (mT)	20	10
Puissance (W)	100	125
Débit SF <sub>6</sub> (sccm)	5	/
Débit O <sub>2</sub> (sccm)	1	20
Temps	20 s	9 min et 5 s

Tableau 4. 20 - Conditions de gravure des premiers guides creux en polymère PMMA.

Après gravure, sur l'un des deux échantillons il a été déposé un flash de silice sur la surface des guides creux par pulvérisation cathodique avant remplissage des creux. Après cette étape, des défauts de surface ont pu être observés au microscope. La présence de défauts de surface après pulvérisation du flash de silice peut être la conséquence d'une dégradation de la tenue mécanique du PMMA.

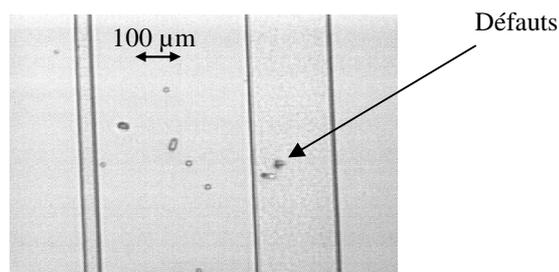


Figure 4. 79 - Photo au microscope de défauts après dépôt de silice sur la surface des ouvertures en PMMA

- Remplissage des guides creux PMMA avec le polymère PMMI :

La dernière étape de fabrication de guide enterré est le remplissage des ouvertures (creux) PMMA avec le polymère PMMI par ‘sping-coating’. Les conditions de dépôt sont données dans le tableau suivant :

Polymère	Solvant	Concentration (g.l <sup>-1</sup> )	Accélération (t.min <sup>-2</sup> )	Vitesse (t.min <sup>-1</sup> )	Temps (s)	Séchage
PMMI	TCE	200	3 000	5 000	30	15 min à 100 °C + 15 min à 120 °C étuve

Tableau 4. 21 - Conditions de dépôt du polymère de remplissage PMMI dans les ouvertures en PMMA

### Résultats

Sur la figure 4.80, nous présentons des photos prises au microscope des premiers guides ‘ridge’ inversés PMMI-PMMA avec et sans flash de silice entre les polymères.

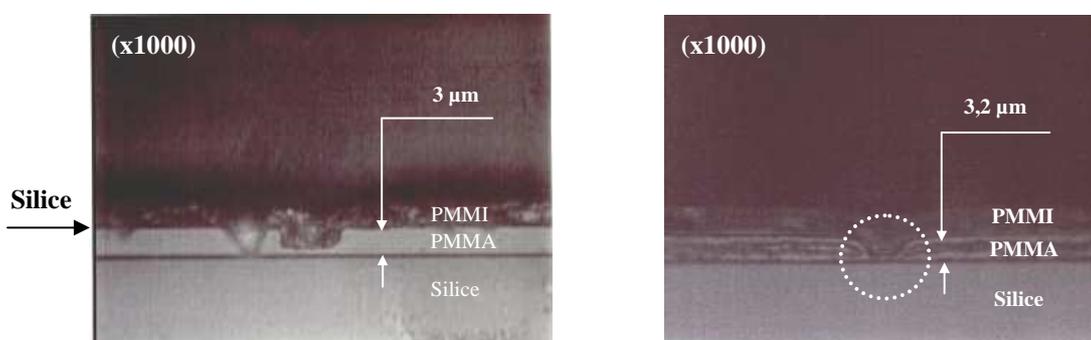


Figure 4. 80 - Photos microscopiques des premiers ‘ridge’ inversés PMMI- PMMA : (a) avec couche de silice entre polymères et (b) sans couche de silice.

A partir de ces photos nous observons que le polymère PMMI pénètre bien dans les ouvertures mais en même temps, il se dépose sur la surface de l’échantillon. Ce premier résultat démontre la faisabilité de remplissage d’ouvertures de faibles dimensions avec un polymère par la technique du ‘spin-coating’.

Une nouvelle structure de guides ‘ridge’ inversés PMMI-PMMA, destinés à la caractérisation optique a été réalisée. Cette fois-ci l’épaisseur déposée du film PMMA est de 2,2 µm.

Les conditions de dépôt du nouveau film PMMA sont présentées dans le tableau suivant.

Polymère	Solvant	Concentration (g.l <sup>-1</sup> )	Accélération (t.min <sup>-2</sup> )	Vitesse (t.min <sup>-1</sup> )	Temps (s)	Séchage
PMMA	TCE	230	3 000	4 000	6	15 min à 100 °C

Tableau 4. 22 - Conditions de dépôt du film PMMA

Le film PMMA a été photolithographié dans les mêmes conditions qu'auparavant, ensuite gravé. Nous présentons sur la figure 4.81, une photo d'un profil de fin de gravure d'une ouverture de largeur 50 µm.

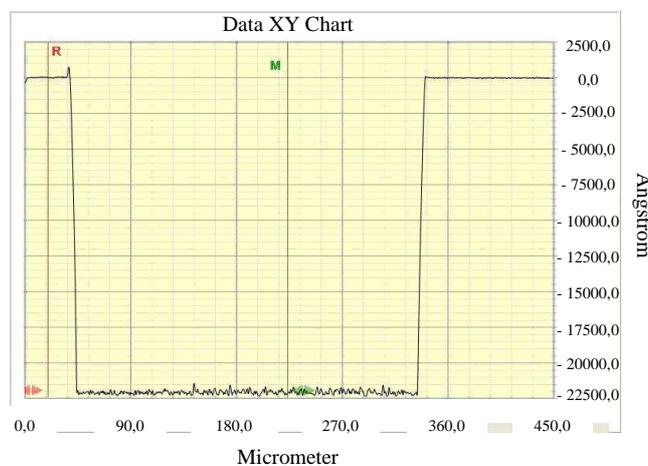


Figure 4. 81 - Profil de guide creux PMMA de largeur 50 µm

L'étape suivante est le remplissage de ces guides avec le polymère PMMI. Par "spin-coating", à partir d'une solution de PMMI de 200 g.l<sup>-1</sup>, nous avons déposé le PMMI sur la surface de l'échantillon comportant les guides sans flash de silice. Un recuit de séchage a été ensuite appliqué afin d'éliminer le reste de solvant.

La caractérisation en champ proche de ces échantillons à 1550 nm (figure 4.82) a permis pour la première fois la vérification de guidage dans ces structures. Nous avons mesuré des pertes de l'ordre de 7 dB.cm<sup>-1</sup> pour ces guides.

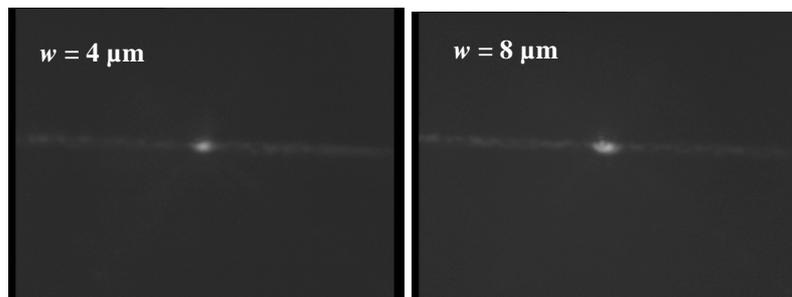


Figure 4. 82 - Photo en champ proche à 1550 nm de guides ridge inversé PMMI-PMMA

## Guides “ridge” inversés à base de Poly(3AlkylTiophène)s

Dans ce qui suit, nous présentons l’essentiel du travail fait en ce qui concerne la technologie de fabrication des guides inversés à base de polymères P3ATs.

Les premières structures de “ridge” inversé ont été réalisées avec le polymère P3OT de la synthèse 15 utilisant comme gaines optiques latérales le polymère PMMI.

D’abord afin de définir les ouvertures dans le polymère de gaine, j’ai appliqué la technique de photolithographie à un film en PMMI d’épaisseur  $2,6 \mu\text{m}$  (mesurée par interférométrie) utilisant la résine photosensible SPR 700 0,8. Ensuite après développement de la résine, j’ai gravé la structure PMMI à pas de 120 s dans les conditions définies dans le tableau suivant.

	Silice	PMMA
Pression enceinte (mT)	20	10
Puissance (W)	100	125
Débit SF <sub>6</sub> (sccm)	5	/
Débit O <sub>2</sub> (sccm)	1	20
Temps	20 s	12 min et 5 s

Tableau 4. 23 - conditions de gravure des guides ouvertures dans le polymère PMMI.

Dans la figure 4.83, nous présentons des photos MEB de profils de gravure d’ouvertures dans le PMMI.

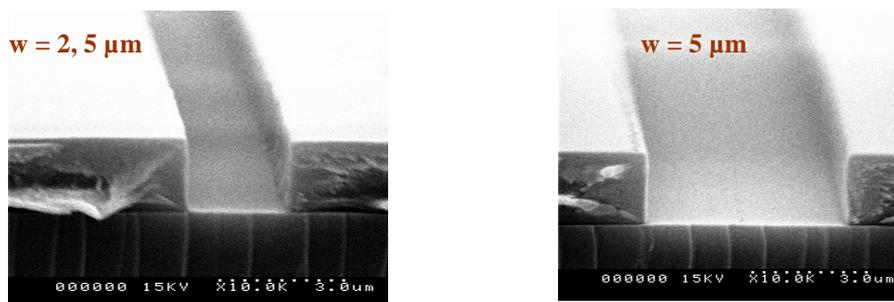


Figure 4. 83 - Photos MEB des premières ouvertures réalisées en PMMI,  $h = 2,5 \mu\text{m}$

La deuxième étape de réalisation du guide ridge inversé est le remplissage des ouvertures PMMI avec le polymère P3OT par la technique de “spin-coating”.

Les conditions de remplissage du P3OT dans les ouvertures en PMMI sont données dans le tableau suivant.

Polymère	Solvant	Concentration (g.l <sup>-1</sup> )	Accélération (t.min <sup>-2</sup> )	Vitesse (t.min <sup>-1</sup> )	Temps (s)	Séchage
P3AT (Synthèse 15)	Toluène	100	1 500	2 000	10	15 min à 110 °C Plaque chauffante + 15 min à 120 °C Etuve

Tableau 4. 24 - Conditions de remplissage par “spin-coating” du P3OT dans les ouvertures PMMI

Le contrôle au microscope optique de la surface des guides après remplissage des ouvertures ne révèle pas la présence de défauts. Aussitôt réalisés, nous voulions caractériser la propagation de la lumière dans ces guides.

Pour bien visualiser le comportement de la l’onde optique dans la structure du “ridge” inversé, nous avons commencé par caractériser le film PMMI avec ouvertures non remplies de P3OT. Sur la figure 4.84, nous pouvons voir la répartition d’intensité dans la structure PMMI. L’injection est faite avec une fibre monomode à la longueur d’onde 1550 nm. Quand la fibre d’injection est légèrement décalée par rapport au centre de l’ouverture (de largeur 4 µm sur la photo), il est possible d’injecter la lumière dans les gaines optiques latérales en polymère PMMI.

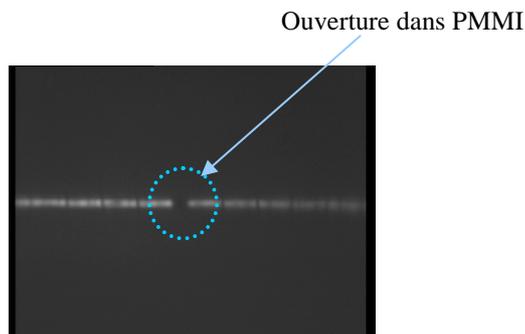


Figure 4. 84 - Photo en champ proche à 1550 nm : injection dans les gaines latérales PMMI

En présence de la couche de remplissage en P3OT, un confinement de la lumière est observé quand la fibre monomode est légèrement désalignée par rapport au centre du guide (figure 4.85). Ceci peut être significatif d’un guidage dans le P3OT. Le fait qu’on voit un guidage de la lumière, quand on est désaligné par rapport au centre du guide, est dû probablement à l’état de la face d’entrée qui est dégradée suite au clivage de l’échantillon.

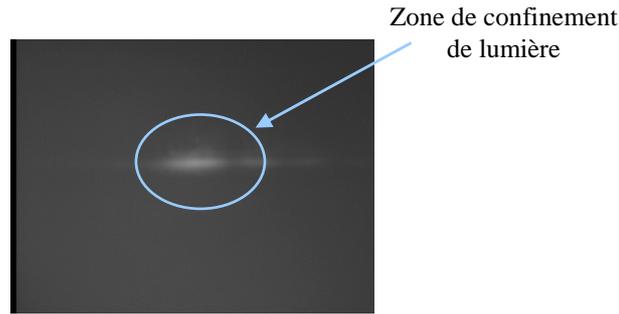


Figure 4. 85 - Photo en champ proche à 1550 nm d'un guide "ridge" inversé P3OT-PMMI

Cette première structure de "ridge" inversé P3OT-PMMI, nous a permis pour la première fois de voir un guidage de la lumière à la longueur d'onde 1550 nm. Cependant la qualité de transmission est insuffisante et les pertes n'ont pu être estimées.

Pour ce type de guides, le contrôle de la qualité de transmission peut se faire par le contrôle des dimensions des ouvertures réalisées et aussi de l'épaisseur du film de remplissage.

Le profil de remplissage d'un polymère P2 dans une ouverture d'épaisseur  $h$  et de largeur  $w$  peut être schématisé sur la figure 4.86.

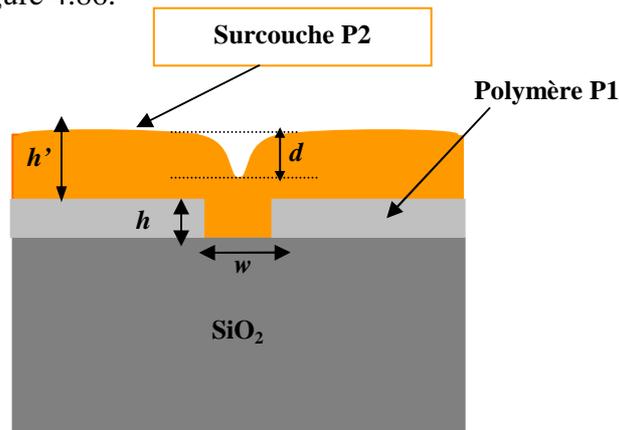


Figure 4. 86 - Schéma descriptif du profil de remplissage du polymère P2

Pour que le polymère P2 remplisse toute l'ouverture de dimensions  $w \times h$ , il faudra vérifier deux conditions :

$$h'/h \geq 1 \text{ et } w/h \leq 1 \quad (4. 23)$$

Pour le P3OT de synthèse, l'épaisseur maximale que l'on peut déposer est  $1,6 \mu\text{m}$ . Ceci nous a amené à réaliser de nouveaux guides "ridge" inversés avec  $h = 1,6 \mu\text{m}$ . Cependant, en caractérisant ces guides nous n'avons pas pu observer de guidage de lumière.

La difficulté rencontrée avec ces guides est que nous n'avons pas pu contrôler le profil de remplissage du P3OT. En effet, ceci nécessite de cliver l'échantillon pour l'observer en coupe. Cependant le clivage de l'échantillon entraîne l'arrachement du P3OT (figure 4.87).

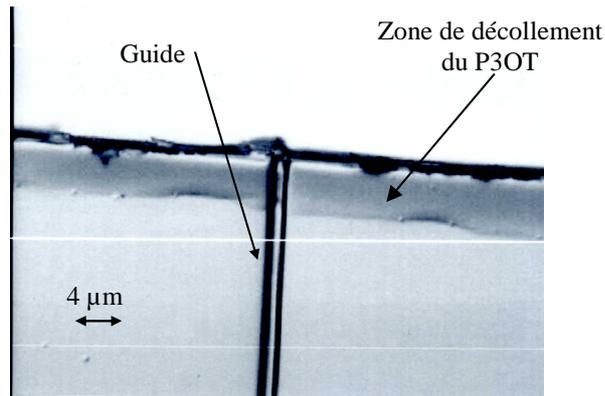


Figure 4. 87 - Photo de clivage d'un guide "ridge" inversé P3OT-PMMA

Nous observons sur cette photo prise au microscope que le P3OT se décolle. Ceci est une indication de la faible d'adhérence du P3OT au substrat. Le décollement du P3OT au clivage induit de fortes pertes à l'entrée du guide ce qui rend sa caractérisation optique très difficile.

Après avoir étudié la technologie de réalisation de différentes configurations de guides en Poly(3-AlkylThiophène) et en PMMA fonctionnalisé avec du DR1, nous allons passer à la caractérisation de la propagation optique dans ce type de structures.

#### **4.4. Propriétés de propagation optique des guides d'ondes réalisés à base de polymères non-linéaires**

Dans cette dernière partie du chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation des propriétés de propagation optique dans les guides polymères réalisés dans le cadre de la thèse. Nous voulons mesurer les dimensions de modes et l'atténuation dans ces structures. Les mesures des diamètres de modes des guides ont été effectuées en champ proche. Dans l'annexe B, nous présentons le banc de mesure en champ proche utilisé et les conditions de mesure.

##### **4.4.1 Résultats de mesure en champ proche des dimensions de modes des guides polymères non-linéaires réalisée**

La caractérisation en champ proche des guides polymères nous a permis de contrôler la qualité de propagation de la lumière dans ces structures. Nous avons tout d'abord mesuré les diamètres de modes horizontal et vertical. Dans le tableau suivant, nous présentons un récapitulatif des résultats de caractérisations en champ proche des guides polymères non-

linéaires réalisés dans le cadre de cette thèse. Seront présentés aussi les résultats de mesure des guides polymères classiques pour comparaison.

Type de guide	Dimensions ( $w \times h$ en $\mu\text{m}^2$ )	Diamètres de mode ( $\mu\text{m}$ )		Aire effective ( $\mu\text{m}^2$ )	Nature du guidage	Remarques
		$W_y \left( \frac{I_{\max}}{e^2} \right)$	$W_x \left( \frac{I_{\max}}{e^2} \right)$			
"Ridge" PMMA greffé DR1 (PIII)	2 x 2,5	4,92	4,92	19,00	Monomode	Bon confinement
	4 x 2,5	4,92	6,15	24,22	Monomode	Bon confinement
"Ridge" PMMA dopé DR1	2 x 2,5	3,48	4,06	11,15	Monomode	Bon confinement
	4 x 2,5	3,48	6,39	19,11	Monomode	Bon confinement
SLWG : Film en PMMI Strip en PMATRIFE	Strip: 4 x 0,4 Film: $h = 2,5 \mu\text{m}$	3,69			Monomode	Bon confinement
SLWG : Film en P3OT Strip en PMMI	Strip: 4 x 0,5 Film: $h = 1,6 \mu\text{m}$					Faible confinement
Ridge inversé : PMMI-PMMA	4 x 2,2	4,66	8,16	119,40	Monomode	Bon confinement
Ridge inversé P3OT-PMMI						Faible confinement suivant x

*L'erreur de mesure sur les diamètres de mode est de  $\pm 0,7 \mu\text{m}$*

Tableau 4. 25 - Récapitulatif des résultats de la caractérisation en champ proche à 1550 nm des guides polymères non-linéaires

A partir des résultats du tableau 4.25, nous remarquons plusieurs points :

- L'aire effective du mode des guides polymères "ridge" en polymères non-linéaires varie entre 10 et 20  $\mu\text{m}^2$ . L'aire effective de ces guides étant plus de 10 fois inférieure à celle d'une fibre standard (86  $\mu\text{m}^2$ ).
- Ce sont les guides "ridge" qui présentent les plus faibles aires effectives comparées aux autres configurations de guides polymères.
- Nous n'avons pas pu caractériser la propagation dans les SLWG et "ridge" inversé à base de P3OT du fait de la faible intensité observée et du faible confinement de lumière dans le cœur des guides.

A titre d'illustration, nous présentons les photos de répartition d'intensité de "ridge" PMMA greffé DR1 et "ridge" inversé P3OT-PMMI.

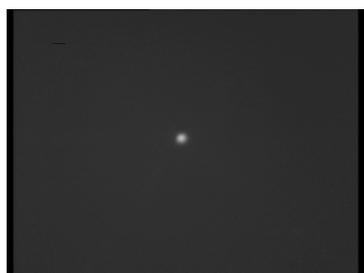


Figure 4. 88 -Photo en champ proche à 1550 nm d'un "ridge" PMMA greffé DR1 de dimensions 2 x 2,4  $\mu\text{m}^2$

Figure 4. 89 - Photo en champ proche à 1550 nm d'un "ridge" inversé P3OT-PMMI

Nous passons maintenant à la mesure des pertes. Les guides que nous avons pu caractériser en termes de pertes sont les guides en polymères classiques et ceux en PMMA fonctionnalisé avec du DR1. Dans le paragraphe suivant nous présentons les résultats de ces mesures.

#### 4.4.2 Résultats de mesures des pertes optiques de propagation des guides polymères non-linéaires étudiés

Nous avons utilisé deux techniques pour la mesure des pertes de guides en polymères. La première technique consiste à relever la puissance en sortie du guide détectée avec une sphère intégratrice et à la comparer à la puissance à son entrée. La deuxième technique permet la mesure de l'atténuation en mesurant la diffusion en surface de guides (cf. Annexe D). Dans le tableau suivant, nous donnons les résultats de mesure par la première technique à la longueur d'onde 1550 nm.

Structure guidante	Dimensions ( $w \times h$ en $\mu\text{m}^2$ )	$\alpha_{\text{Fresnel}}$ (dB)	$\alpha_{\text{Couplage}}$ (dB)	$\alpha_{\text{Globale}}$ (dB)	$\alpha_{\text{Guide}}$ (dB.cm <sup>-1</sup> )
"Ridge" PMMA greffé DR1	2 x 2,5	0,46	2,49	9,7	8,43
	4 x 2,5	0,46	1,93	10,13	9,67
"Ridge" PMMA+DR1	2 x 2,5	0,64	3,94		
	4 x 2,5	0,64	2,74	12,04	7,21
SLWG avec: Film en PMMI Ruban en PMATRIFE	Film : 2,5 Ruban : 4 x 0,4	0,38	3,17	8,73	5,2
SLWG avec Film en P3OT Ruban en PMMI	Film : 1,6 Ruban : 4 x 0,5	0,50			
"Ridge" inversé PMMI-PMMA	4 x 2,2	0,38	0,44	7,16	6,34
"Ridge" inversé P3OT-PMMI		0,50			

Tableau 4. 26 - Résultats de mesure des pertes des guides polymères à 1550 nm

- Les valeurs des pertes de couplage sont calculées théoriquement à partir des diamètres de mode (cf. annexe D).

- Nous remarquons, que les pertes dans les guides à base de PMMA fonctionnalisé avec du DR1 sont plus élevées comparées à celles des guides à base de polymères classiques (PMMI, PMMA et PMATRIFE). Ceci peut être lié à deux points :

- D'abord à la structure du guide : les "ridge" PMMA-DR1, présentent un meilleur confinement, que les SLWG PMMI-PMATRIFE et guides enterrés PMMI dans PMMA, l'aire effective étant très petite, les pertes de couplage sont plus élevées dans le cas des guides "ridge" que dans les autres cas de figure.
- La présence du chromophore DR1 qui présente une absorption plus élevée à 1550 nm que les polymères classique. Pour vérifier cela, nous avons mesuré les pertes du guide PIII, de largeur  $2 \mu\text{m}$  à la longueur d'onde de 1330 nm et les résultats montrent que les pertes de propagation ont diminué de  $2 \text{ dB.cm}^{-1}$ .

Nous remarquons que les pertes des guides à la longueur d'onde  $1,55 \mu\text{m}$  sont plus élevées que celles à la longueur d'onde 1330 nm. Cet écart s'il est significatif pourrait être dû à l'absorption différentielle du matériau entre ces deux longueur d'onde.

## 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'essentiel de notre travail sur la préparation du matériau d'étude par voie de synthèse chimique et sur l'étude de mises en œuvre et de caractérisation de guides à base de polymères non-linéaires Poly(3-AlkylThiophène) et PMMA fonctionnalisés avec du DR1.

En premier lieu, nous avons amélioré un protocole expérimental pour la synthèse chimique du Poly(3-OctylThiophène) par oxydation du monomère 3OT avec du chlorure de fer. En contrôlant les paramètres de la synthèse chimique, nous avons obtenu un polymère assez soluble qui nous a permis d'effectuer les tests ultérieurs de caractérisations et de mises en œuvre en guides.

Les premiers essais de mise en œuvre de guides P3OT concernent la structure "ridge" dont la technologie est bien maîtrisée au laboratoire pour les polymères classiques tels que le PMMA. Cependant, la tenue mécanique du P3OT étant insuffisante, les essais de mises en œuvre de "ridge" P3OT n'ont pas pu aboutir.

Par la suite, nous avons étudié la réalisation d'autres configurations de guides P3OT qui présente l'avantage de ne pas solliciter directement la tenue mécanique du matériau. Ce sont les guides induits par ruban et les guides "ridge" inversés. Avec cette dernière, nous avons pu observer une faible propagation dans le cœur P3OT sur une longueur de quelques millimètres.

En parallèle, des guides à base de polymères PMMA fonctionnalisés avec des molécules actives DR1 (PIII et PMMA+DR1) ont été réalisés au laboratoire. La caractérisation non-linéaire de ces guides par SPM et par mélange à quatre ondes n'a pas permis la mesure de leur paramètre non-linéaire  $\gamma$ . Ceci peut être dû à une non-linéarité plus faible de ces matériaux que prévue ( $n_2$  de l'ordre de  $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  dans la littérature).

Etant donné la faible propagation des guides canaux, une recherche sur les causes des pertes de ces polymères s'est avérée très importantes. Les expérimentations que nous avons menées permettent de préciser l'impact de certains facteurs et d'avancer des hypothèses. Il semblerait ainsi que l'absorption intrinsèque du matériau à la longueur d'onde de 1550 nm ne soit pas en cause. Les facteurs d'atténuation les plus importants seraient liés à de faibles adhérences du matériau et à l'état de surface des facettes.

# **Conclusion Générale**



## Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de mener une étude sur la possibilité de réaliser des guides monomodes avec des polymères conjugués ayant une susceptibilité électrique non-linéaire d'ordre trois,  $\chi^{(3)}$ , la plus élevée possible, compte tenu aussi des propriétés physiques requises pour leur mise en œuvre.

Ce travail était motivé par le fait que la littérature montrait que certains de ces matériaux présentaient effectivement des  $\chi^{(3)}$  élevés produisant des effets Kerr optique,  $n_2$ , très importants à l'état massif. Ces polymères ont été étudiés surtout pour leurs propriétés de transport électronique vu les forts développements qu'ils peuvent avoir dans les domaines de la visualisation (OLED) et de la production électrique par effet photovoltaïque.

Parallèlement, avec la montée en débit ces dernières années, les besoins en fonctions ultra-rapides pour les réseaux de télécommunications deviennent de plus en plus importants. La nécessité de pouvoir traiter ces débits très élevés de l'ordre de  $40 \text{ Gb.s}^{-1}$  jusqu'à  $160 \text{ Gb.s}^{-1}$  est plus présente que jamais. Les solutions entrevues à moyen terme passent par des fonctions de traitement du signal tout-optique imposant ainsi l'obtention de composants à base de matériaux à très fortes non-linéarités comme cela a été montré dans le chapitre 1.

La convergence de ces deux éléments (besoin de traitement tout optique et matériaux fortement non linéaires) encourage ce type de recherche, d'autant que, comme l'analyse bibliographique nous l'a montré, la réalisation de guides effectifs à base de ces polymères n'a jamais été publiée à notre connaissance.

Notre démarche suite à cette analyse, a consisté à rechercher un polymère non-linéaire se révélant le plus propice à la formation de guides. En effet, les polymères conjugués sont réputés pour n'être pas suffisamment solubles pour réaliser des épaisseurs de films compatibles avec l'optique intégrée. Le choix s'est porté sur des dérivés de PolyThiophène, alkylés en position 3 (P3AT) qui permettent une certaine solubilité. Il nous est apparu être le meilleur compromis entre les performances non-linéaires (exprimées par le  $n_2$  à 1550 nm) et les possibilités de mise en œuvre pour élaborer des guides canaux de type "ridge" par exemple. Malheureusement le prix très élevé et la solubilité aléatoire de ce matériau, nous ont contraints à mettre en œuvre dans notre laboratoire, une synthèse chimique de P3AT régio-irrégulier. C'est la seule synthèse que nous pouvions entreprendre dans les délais suffisants et pour obtenir des quantités acceptables pour cette étude. Pour rendre ces polymères suffisamment solubles, nous avons dû cependant travailler les paramètres de cette synthèse. Ceci a mis aussi en lumière l'importance du bon contrôle de la synthèse chimique par rapport à l'obtention de polymères aux caractéristiques physiques nécessaires à la mise en œuvre de guides. Nous avons ainsi montré qu'il était possible d'obtenir des matériaux de solubilité de l'ordre de  $150 \text{ g.l}^{-1}$  et ensuite des films de bonne qualité, homogènes en épaisseur de plusieurs micromètres.

Les résultats de cette première étape nous ont conforté pour entreprendre, en parallèle à l'étude technologique, la mise en place d'un banc de caractérisation qui permette d'évaluer l'efficacité non-linéaire des futurs guides. L'objectif n'était pas de faire la mesure de l'indice non-linéaire  $n_2$  du matériau, ce qui avait été fait par ailleurs, mais plutôt de mesurer véritablement ce coefficient pour un guide monomode, et ce, aux longueurs d'ondes des télécommunications et avec des temps de réponse de l'ordre de la picoseconde. Après une comparaison des différentes méthodes de mesure des effets non-linéaires en optique guidée permettant de remonter au paramètre de non-linéarité  $\gamma$ , nous avons choisi la méthode de

l'auto-modulation de phase (SPM) qui nous est apparue la plus simple à mettre en œuvre. En effet, elle demande moins d'exigences en termes de contrôle de la dispersion chromatique ou d'accord de phase que les techniques respectives de D-Scan ou de mélange à quatre ondes. Cependant, elle demande des niveaux de densité de puissance optique relativement importants pour espérer voir un effet non-linéaire sur de courtes longueurs d'interaction ( $\sim$  cm). Nous avons validé cette méthode avec des fibres standards et nous avons eu l'occasion aussi de mesurer de nouvelles fibres spéciales micro-structurées en silice mais aussi en verre de chalcogénure. Les données obtenues avec une fibre silice DSF et les calculs de prévisions pour des guides en PolyThiophène se sont avérés tout à fait cohérents en termes de puissances crêtes nécessaires. Cela nous a montré que ce banc devrait nous permettre de mesurer le coefficient  $\gamma$  de guides réalisés en P3AT avec des puissances crêtes de l'ordre de 50 W (pour une impulsion de largeur temporelle 6,5 ps).

Nous avons appliqué cette méthode à des guides réalisés au CCLO à base de polymères dopés avec des chromophores non-linéaires (de type Disperse Red 1). En effet dans la littérature nous avons trouvé une publication indiquant que ces matériaux peuvent présenter un fort  $\chi^{(3)}$  (de l'ordre de dix fois inférieur aux PolyThiophènes). Néanmoins, ces guides ont été testés en termes de SPM sans que l'on puisse observer d'effets non-linéaires. Ceci est peut être dû au taux de chromophore insuffisant et à un niveau de  $n_2$  plus faible que prévu (très peu de données existent sur ces matériaux en terme de  $\chi^{(3)}$ ).

La majorité de l'effort de recherche s'est porté ensuite sur la réalisation de guides canaux en P3AT. Tout naturellement nous avons procédé à la mise en œuvre de guides "ridge", éprouvés déjà au laboratoire avec des polymères classiques. Ces structures se sont avérées de tenue mécanique très médiocre. De ce fait, nous n'avons pas pu tirer d'information sur leurs propriétés de propagation optiques. Comme il apparaissait difficile de revenir sur la synthèse pour tenter d'améliorer les propriétés physiques, nous avons essayé de concevoir d'autres structures guidantes évitant de solliciter la tenue mécanique du P3AT et aussi de graver le matériau (pour éviter des défauts de surface durant le procédé de mise en œuvre). C'est ainsi que nous avons conçu et testé d'abord avec des polymères classiques des configurations de guides telles que celle de guides induits par ruban (SLWG) et celle en ruban inversé. Ceci a permis aussi de réaliser pour la première fois au CCLO ce type de guides en polymères. Cependant, l'application de ces procédés aux P3AT n'a pas permis de donner des guides monomodes et d'observer une propagation suffisante. Nous avons donc essayé, au vu des études de pertes de P3AT menées, en solution, pastilles et films, de déterminer les facteurs de pertes qui pouvaient inhiber la propagation de ces guides. Sans pouvoir tirer de conclusions définitives et précises. Nous avons pu cependant apporter un certain nombre d'éléments tangibles. Ainsi nous avons montré que l'atténuation due aux bandes d'absorption tant électronique que moléculaire était comparable à celle des matériaux polymères classiques utilisés en optique. Les pertes optiques sont ainsi dues probablement à des phénomènes extrinsèques. Les mesures sur pastille confirment un haut niveau d'atténuation (réhibitoire sur 1 cm) mais probablement dû à la diffusion de lumière dont il est difficile de savoir si elle provient de la mise en œuvre, d'effets de surface ou d'effets en volume. Les mesures sur films en injection par prisme ont donné des résultats bien meilleurs indiquant que les pertes en volume par diffusion de lumière étaient beaucoup moins importantes (comparables à des films de PMMA). Si on met en comparaison les pertes des guides plans et des guides canaux, on est tenté de penser que les pertes optiques sont principalement dues aux défauts de surface à l'injection ajoutées aussi à des manques d'adhérence cœur - gaine. Cette étude reste à développer.

Ces travaux ont mis en lumière les difficultés d'obtenir des guides canaux monomodes en P3AT. Par la suite, il serait utile de travailler avec des guides de diamètres de mode plus petits pour mieux densifier la puissance optique afin de diminuer la distance effective nécessaire (augmenter le  $\gamma$  du guide). Ceci a été très récemment montré par C Koos *et al.* [23].

Par ailleurs il serait nécessaire d'améliorer la synthèse du matériau, ou bien de synthétiser en plus grande quantité des PolyThiophènes régio-réguliers. Une étude sur l'adhérence de ces polymères sur les gaines optiques doit être aussi considérée.



# **Bibliographie**



## Bibliographie

- [1] I. Kaminow, T. Li, “Optical fiber telecommunications IV B, systems and impairments,” Academic press, 2002.
- [2] Robert G. Hunsperger, “Integrated optics theory and technology”, p.7, ISBN 3-540-59481-7 4<sup>th</sup> edition Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1995.
- [3] G. P. Agrawal, “Nonlinear fiber optics,” Academic press, ISBN 0-12-045140-9, 1989.
- [4] M. Gay, *Étude théorique et expérimentale de l’impact de la régénération 2R dans un système de transmission optique haut débit*, PhD thesis, Université de Rennes 1, 2006.
- [5] Robert W. Boyd, “Nonlinear optics,” Academic press, ISBN 0-12-121680-2, 1992.
- [6] N. Shibata, R. P. Braun, and R. G. WAARTS, “Phase-mismatch dependence of efficiency of wave generation through four-wave mixing in a single-mode optical fiber,” IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. QE.23, n° 7, 1987.
- [7] D. van den Borne, S. L. Jansen, E. Gottwald, E. D. Schmidt, G. D. Khoe, and H. de Waardt. “DQPSK modulation for robust optical transmission,” OFC/NFOEC Conference, OMQ1 3p. 2008.
- [8] P. V. Mamyshev, “All-optical data regeneration based on self-phase modulation effect,” ECOC, 1998.
- [9] D. M. Krol, and M. Thakur, “Measurement of the nonlinear refractive index of single-crystal polydiacetylene channel waveguides,” Applied Physics Letters, vol. 56, no. 15, 1990.
- [10] F. Smektala, C. Quemard, V. Couderc and A. Barthélémy, “Non-linear optical properties of chalcogenide glasses measured by Z-scan,” J. of Non-Crystalline Solids, vol. 274, no 1, pp.232-237, 2000.
- [11] G. P. Agrawal, “Fiber-optic communication system,” Wiley-Interscience, 3<sup>rd</sup> edition, p. 64, 2002.
- [12] M. C. Gupta, “Handbook of Photonics,” CRC Press, ISBN 0-8493-8909-7, p.146, 1997.
- [13] M. D. Pelusi, V. G. Ta’eed, M. R. E. Lamont, Student Member, IEEE, S. Madden, D.-Y. Choi, B. Luther-Davies, Senior Member, IEEE, and B. J. Eggleton, Member, IEEE, “Ultra-high nonlinear  $\text{As}_2\text{S}_3$  planar waveguide for 160-Gb/s optical time-division demultiplexing by four-wave mixing,” IEEE Photonics Technology Letters, vol. 19, no. 19, 2007.

- [14] H. Okawa, T. Hattori, A. Yanase, Y. Kobayashi, A. Carter, M. Sekiya, A. Kaneko, T. Wada, A. Yamada, and H. Sasabe, "Third-order optical nonlinearities of soluble polythiophenes," *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. -Sec. B: Nonlinear Optics*, vol. 3, pp.169-182, 1992.
- [15] H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, H. Okamoto, H. Kokubo, and T. Yamamoto, "Third-order optical nonlinearity in regio-controlled polythiophene films," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 121902, 2005.
- [16] G. Vitrant, R. Reinisch, F. Kajzar, "M-line spectroscopy for nonlinear characterization of polymeric waveguides," *Optical Engineering*, vol. 34, no. 12, 1995.
- [17] S. Polyakov, F. Yoshino, M. Liu, and G. Stegeman, "Nonlinear refraction and multiphoton absorption in polydiacetylenes from 1200 to 2200 nm," *Physical Review B*, vol. 69, no. 115421, 2004.
- [18] W. Schrof, R. Andreaus, H. Möhwald, S. Rozouvan, V. Belov, E. Van Keuren, and T. Wakebe, "Nonlinear optics of polythiophene films," *Nonlinear Optics*, vol. 22, pp. 295-300, 1999.
- [19] Q. Chen, L. Kuang, E. H. Sargent, and Z. Yuan Wang, "Ultrafast nonresonant third-order optical nonlinearity of fullerene-containing polyurethane films at telecommunication wavelengths," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no 11, pp. 2115-2117, 2003.
- [20] M. Samoc, A. Samoc, and B. Luther-Davies, "Third harmonic autocorrelation and wave mixing in a thin film of poly(*p*-phenylenevinylene)," *Optics Express*, vol. 11, no. 15, pp. 1787-1792, 2003.
- [21] L. B. Fu, M. Rochette, V. G. Ta'ed, D. J. Moss, and B. J. Eggleton, "Investigation of self-phase modulation based optical regeneration in single mode As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> chalcogenide glass fiber," *Optics Express*, vol. 13, no. 19, pp. 7637-7644, 2005.
- [22] Chris Ito and John C. Cartledge, Senior Member, IEEE, "Polarization independent all-optical 3R regeneration based on the Kerr effect in highly nonlinear fiber and offset spectral slicing," *IEEE Journal of selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 14, no. 3, 2008.
- [23] C. Koos, P. Vorreau, T. Vallaitis, P. Dumon, W. Bogaerts, R. Baets, B. Esembeson, I. Biaggio, T. Michinobu, F. Diederich, W. Freude, and J. Leuthold, "All-optical high-speed signal processing with silicon-organic hybrid slot waveguides," DOI: 10.1038/NPHOTON.2009.25.
- [24] C. Sauteret, J. P. Hermann, R. Frey, F. Pradère, J. Ducuing, R. H. Baughman, and R. R. Chance, "Optical nonlinearities in one-dimensional-conjugated polymer crystals," *Physical Review Letters*, vol. 36, no.16, pp. 956-959, 1976.
- [25] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradely, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, "Organic molecular solids as thin film transistor semiconductors," *Nature*, vol. 347, pp. 539-541, 1990.

- [26] H. E. Katz, *J. Mater.Chem.*, “Light-emitting diodes based on conjugated polymers,” vol. 7, no. 3, pp. 369-376, 1997.
- [27] J.L. Brédas, F. Wudl, A.J. Heeger, “Polarons and bipolarons in doped polythiophene: a theoretical investigation,” *Solid State Communications*, vol. 63, no. 7, pp 577-580, 1987.
- [28] J.L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, “Third order nonlinear optical response in organics materials: theoretical and experimental results,” *Chem. Rev.* vol. 94, pp. 243-278, 1994.
- [29] G.P. Agrawal, C. Cojan, C. Flytzanis, “Nonlinear optical properties of one-dimensional semiconductors and conjugated polymers,” *Physical Review B*, vol. 17, no. 2, 1978.
- [30] T. Bjørnholm, D.R. Greve, T.Geisler, J.C. Petersen, M. Jayaraman, R.D. McCullough, “Saturation effects in the nonlinear optical response of regioregular, highly conjugated poly(3-alkyl-thiophene) thin films,” *Synthetics Metals*, vol. 84, pp. 531-532, 1997.
- [31] T. Bjørnholm, D.R. Greve, T.Geisler, J.C. Petersen, M. Jayaraman, R.D. McCullough, “Third-harmonic generation from regio-regular and regio-irregular poly(3-dodecylthiophenes). Dependence of  $\chi^{(3)}$  on conjugation length,” *Advanced Materials*, vol. 8, no. 11, pp. 920-923, 1996.
- [32] Y. Verbandt/,H Thienpont, I. Veretennicoff, P. Greelings, G.L.J.A. Rikken, “Origin of the saturation of the third order optical nonlinear response of one-dimensional conjugated systems,” *Chem. Phys. Lett.* Vol. 270, no. 471-475, 1997.
- [33] S. Kishino, Y. Ueno, K. Ochiai, M. Rikukawa, K. Sanui, T. Kobayashi, H. Kunugita, K. Ema, “Estimate of the effective conjugation length of polythiophene from its  $|\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)|$  spectrum at excitonic resonance,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 20, 1998.
- [34] A.D. Slepko, F.A. Hegmann, Y. Zhao, R. R. Tykwinski, K. Kamada, “Ultrafast optical Kerr effect measurements of third-order nonlinearities in cross-conjugated iso-polydiacetylene oligomers,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 9, pp.3834-3840, 2002.
- [35] B. Lawrence, W. E. Torruellas, M. Cha, M. L. Sundheimer, and G. I. Stegeman, “Identification and role of two-photon excited states in a  $\pi$ -conjugated polymer,” *Physical Review Letters*, vol. 73, no. 4, 1994.
- [36] E. Giorgetti, G. Margheri, S. Sottini, X. Chen, A. Cravino, D. Comoretto, C. Cunberti, C. Dell’Erba, G. Dellepiane, “Linear and nonlinear characterization of polyDCHD-HS films,” *Synthetic Metals*, vol. 115, pp. 257-260, 2000.
- [37] E. Van Keuren, H. Möhwald, S. Rouzouvan, W. Schrof, V. Belov, H. Matsuda, and S. Yamada, “Linear and third order nonlinear optical properties of substituted oligothiophenes,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 7, 1999.

- [38] T. Kobayashi, J. Hamazaki, H. Kunugita, K. Ema, K. Ochiai, M. Rikukawa and, K. Sanui, "Distribution of the effective conjugation length of polythiophene determined by its absorption and  $|\chi^{(3)}|$  spectra," *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, vol. 9, no. 1, pp. 55-61, 2000.
- [39] H. Kawahara, Y. Ueno, N. Abe, S. Kishino, K. Ema, M. Rikukawa, Y. Tabuchi, N. Ogata, "Third-order optical nonlinearity in regioregular Head-to-Tail coupled Poly(3Hexylthiophene)," *Optical Review*, vol. 4, no.1B, pp. 188-190, 1997.
- [40] N. Li, J. Lu, Q. Xu and, L. Wang, "Synthesis and the third-order non-linear optical properties of new azobenzene-containnig side-chain polymers," *Optical Materials*, vol. 28, pp. 1412-1416, 2006.
- [41] T. Michnobi, J. C. May, J H. Lim, C. Boudon, J-P Gisselbrecht, P. Siler, M. Gross, I. Biaggio, andn F. Diederich, "A new class of organic donor-accpetor molecules with large third-order optical nonlinearities," *Chem. Comm.* pp. 737-739, 2005.
- [42] Özdal Boyraz, Prakash Koonath, Varun Raghunathan, and Bahram Jalali, "All optical switching and continuum generation in silicon waveguides," *Optics Express* 409423, vol. 12, no. 17, 2004.
- [43] E. C. Mägi, L. B. fu, H. C. Nguyen, M. R. E. Lamont, D. I. Yeom, and B. J. Eggleton, "Enhanced Kerr nonlinearity in sub-wavelength diameter  $As_2Se_3$  chalcogenide fiber tapers," *Optics Express*, vol. 15, no. 16, pp. 10324-1032, 2007.
- [44] C. Kutsche, J. Targove, and P. Haaland, "Microlithographic patterinig of polythiophene films," *Journal of Applied Physics*, vol. 73, no. 5, 1993.
- [45] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T-H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 26, no. 4, pp. 760-769, 1990.
- [46] E. Lopez-Lago, V. Messenger, F. Louradour, V. Couderc, and A. Barthelemy, "Characterization of the fast component of the complex third-order nonlinearity and time response of bulk materials and waveguides," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 18, no. 8, 2001.
- [47] R. H. Stolen and C. Lin, "Self-pahse-modulation in silica optical fibers," *Physical Review A*, vol. 17, no. 4, pp. 1448-1453, 1978.
- [48] Thanh Nam Nguyen, *Étude de composants optiques à base de fibres optiques non-linéaires*, PhD thesis, Université de Rennes 1, 2008.
- [49] Vassalo C. "Théorie des guides d'ondes électromagnétiques". Tome 2. Paris, France : Eyrolles et CENT-ENST, (Collection technique et scientifique des télécommunications), 686 p, 1985.
- [50] K. Kawano, T. Kitho, "Introduction to optical waveguide analysis: solving Maxwell's equations and the Schrodinger euation", p.118, John Wiley&Sons Inc., ISBNs: 0-471-40634-1 (hardback); 0-471-22160-0 (Electronic), Copyright ©2001.

- [51] R. D. McCullough, "The chemistry of conducting polythiophenes," *Advanced Materials*, vol. 10, no. 2, pp.93-116, 1998.
- [52] Mats R. Anderson, O. Thomas, W. Mammo, M. Svensson, M. Theander, and O. Inganäs, "Substituted polythiophenes designed for optoelectronic devices and conductors," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, pp. 1933-1940, 1998.
- [53] R.Sugimoto, S. Takeda, H.B.Gu, K.Yoshino, *Chem.Soc, Chem.Commun*, 1, 873, 1986.
- [54] Alexis Laforgue, *Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs application au stockage de l'énergie*, PhD thesis, Université Paris XII, 2001.
- [55] X. Hu and, L. Xu, "Structure and properties of 3-alkoxy substituted polythiophene synthesized at low temperature", *Polymer* 41, pp. 9147-9154, 2000.
- [56] D. Bosc, A. Maalouf, F. Henrio, S. Haesaert, *Optical Materials*, "Strengthened polymethacrylate materials for optical waveguides and integrated functions," *Optical Materials*, vol. 30, no. 10, pp. 1514-1520, 2008.
- [57] A. Maalouf, *Contribution à l'étude des procédés de réalisation des circuits intégrés optiques en matériaux polymères*, PhD thesis, Université de Rennes 1, 2007.
- [58] B. Boutevin, D. Bosc and A. Rousseau, "Transparent polymers for optical applications", *Desk Reference of Functional Polymers*, Ed. Reza Arshady, American Chem. Soc., 1996.
- [59] C-C. Changa, C-L. Paia, W-C. Chen, S. A. Jenekhe, "Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications," *Thin solid films*, vol. 479, pp. 254-260, 2005.
- [60] D. -Y. Khang, H. Jiang, Y. Huang, J. A. Rogers, "A stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates", *Science*, vol. 311, 2006.
- [61] R. Huang, Ch. M. Stafford, B. D. Vogt, "Wrinkling of ultrathin polymer films," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* vol. 924, 0924-Z04-10, 2006.
- [62] Z. Huang, W. Hong and Z. Suo, "Evolution of wrinkles in hard films on soft substrates," *Physical Review E* 70, 030601 (R), 2004.
- [63] Sylvain Le Tacon, *Mise en œuvre et techniques d'intégration de matériaux organiques en vue de la réalisation d'un modulateur électro-optique*, PhD thesis, Université de Nantes, 2007.



## Liste des publications et de communications de l'auteur

- Khalida Messaad, Ngan Nguyen Thi Kim, Dominique Bosc, Monique Thual, Séverine Haesaert, Frédéric Henrio, Pascal Audran, “Vers la réalisation de guides en polymères à fort  $\chi^{(3)}$ ,” JNOG 06, Metz 7-9 novembre, p. 315, 2006.
- F. Henrio, S. Le Tacon, K. Messaad, D. Bosc, M. Thual, S. Haesaert, H. Gundel, “Réalisation de guides d'étude pour la caractérisation de circuits en polymère à forts  $\chi^{(3)}$ ,” JNOG Grenoble pp. 291-293, 2007.
- Khalida Messaad, Chloé Prigent, Séverine Haesaert, Isabelle Hardy, Monique Thual, Dominique Bosc, “Intérêt des « Strip Loaded Waveguides » pour la réalisation de guides polymères à fort  $\chi^{(3)}$ ,” JNOG'07 Grenoble pp.359-361, 2007.
- K. Messaad, D. Bosc, M. Thual, F. Henrio, S. Haesaert, “Investigation of optical waveguides realizations based on polymers with large  $\chi^{(3)}$  susceptibility,” Photonics Europe. [6999-67] PS1, 2008.
- K. Messaad, D. Bosc, M. Thual, F. Henrio, S. Haesaert, “Optical properties of Poly(3-Alkyl Thiophene),” The Open Materials Science Journal, vol. 2, pp 47-55, 2008.
- Khalida Messaad, Joël Charrier, Alexandra Mosqueron, Dominique Bosc, “Characterizations of optical losses in Poly(3-OctylThiophene) planar and rib waveguides,” Soumis à Journal of Applied Physics 2009.
- L. Brilland, P. Houizot, J. Troles, F. Désévéday, Q. Coulombier, J. Fatome, C. Fortier, F. Smektala, K. Messaad, B. Kibler, S. Pitois, G. Gadret, C. Finot, T. Nguyen, T. Chartier, M. Thual, G. Renversez, N. Traynora and J.L. Adam, “Recent progress on the realization of chalcogenides Photonic Crystal Fibers,” Conférence invitée à Photonics West, Proceedings of SPIE, Vol.7212, 72120F-1 à -12, 2009.
- Khalida Messaad, Duc Minh Nguyen, Joël Charrier, Stéphane Trebaol, Yannick Dumeige, Monique Thual, “Composants et fonctions optiques Applications aux télécommunications et à l'émission de lumière”, Poster présenté au Colloque National de la Recherche en IUT (CNRIUT), 8-10 juin 2009, Villeneuve d'Ascq, IUT A, Lille 1, Cité Scientifique.
- J. Fatome, C. Fortier, T. Nguyen, T. Chartier, F. Smektala, K. Messaad, B. Kibler, S. Pitois, G. Gadret, C. Finot, J. Troles, F. Desevedavy, P. Houizot, G. Renversez, L. Brilland and N. Traynor, “Linear and nonlinear characterizations of chalcogenide photonic crystal fibers,” Journal of Lightwave Technology, vol. 27, no. 11, JUNE 1, 2009.



# Annexes



## ANNEXES A : CARACTERISTIQUES D'UN FAISCEAU GAUSSIEN

Un faisceau généré par un laser ou émis par une fibre ou un guide optique est le plus souvent approximé par une distribution gaussienne dont l'intensité peut être donnée par la forme :

$$I(z, r) = I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{(w(z)/2)^2}\right)$$

Où :  $I_0$  : est l'amplitude de l'intensité à l'origine.

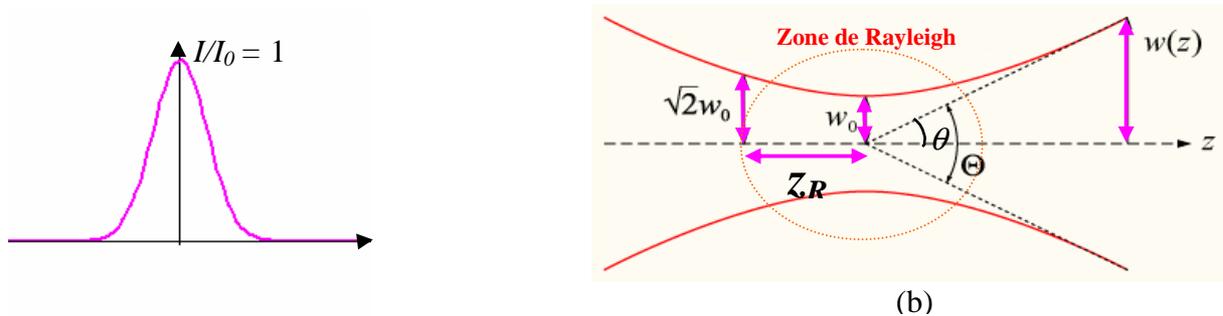


Figure A.1 - (a) Distribution gaussienne de l'intensité et (b) principales caractéristiques d'un faisceau gaussien

Sur la figure A.1, nous représentons les principaux paramètres d'un faisceau gaussien à savoir :

- $w(z)$  qui est la largeur du faisceau à la distance  $z$ , elle est donnée par :  $w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}$  où on voit apparaître à la fois,  $w_0$  appelé "waist" ou col du faisceau, il correspond à la largeur du faisceau à l'origine ( $z = 0$ ) et  $z_R$  appelée portée de Rayleigh définie par :  $z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$  et qui se situe de part et d'autre du col du faisceau.

La portée dite de Rayleigh du faisceau correspond à la distance pour laquelle  $w(\pm z_R) = w_0 \sqrt{2}$

- Le rayon de courbure du front d'onde pour un faisceau gaussien est donné par :

$$R(z) = z \left( 1 + \left( \frac{z_R}{z} \right)^2 \right)$$

- L'angle de la divergence  $\Theta$  du faisceau gaussien est un des paramètres importants et décrit l'élargissement du faisceau avec la propagation, il est donné en approximation paraxiale ( $\text{tg } \theta \approx \theta$ ) par :

$$\Theta = 2\theta = \frac{w(z)}{z} = \frac{w_0}{z} \sqrt{1 + \frac{z}{z_R}}$$

En pratique, le diamètre de mode d'un faisceau gaussien est mesuré à  $\frac{1}{e^2}$  du maximum de l'intensité  $I_0$ .

Selon la taille du mode propagé dans le guide et selon que l'on travaille à l'intérieur ou à l'extérieur de la zone de Rayleigh, on peut faire soit une caractérisation en champ proche adaptée aux faisceaux peu divergents, soit une caractérisation en champ lointain qui permet plutôt de mesurer les faisceaux aux faibles diamètres de modes.

Le schéma du dispositif expérimental utilisé au laboratoire pour la caractérisation optique en champ proche est donné sur la figure B.1.

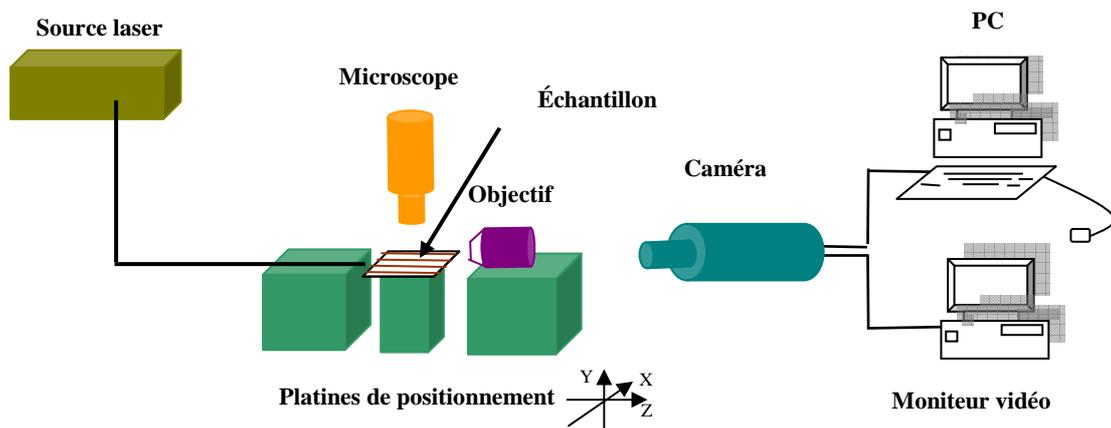


Figure B.1 - Schéma descriptif du banc expérimental de mesure en champ proche

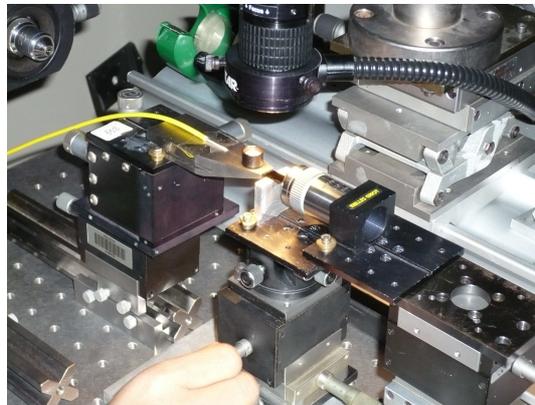


Figure B.2 - Photo du banc expérimental pour la mesure en champ proche

Nous utilisons une source laser à fibre dopée  $\text{Er}^{3+}$  (large bande émettant dans la bande C), connectée à une fibre optique monomode. L'alignement du banc se fait d'abord en utilisant le laser HeNe émettant dans le visible. Avec cette source, il nous est très aisé d'aligner fibre, guide, objectif de façon à récupérer une meilleure image du guide. On a utilisé un objectif de grossissement ( $\times 20$ ) et d'ouverture numérique  $\text{ON} = 0,4$ , qui permet d'avoir une image bien détaillée de la sortie du guide. Une caméra à tube vidicon (HAMAMATSU), fonctionnant dans le rouge et le proche IR a été utilisée. La caméra est reliée à un moniteur vidéo et à un ordinateur où va s'effectuer le traitement numérique des images, de façon à obtenir la carte d'intensité des modes. Un logiciel adapté au traitement des images collectées par la caméra, nous donne directement, les profils vertical et horizontal de l'intensité.

Les intensités seront analysées à  $\frac{I_0}{2}$  au lieu d'  $\frac{I_0}{e^2}$  pour s'affranchir du niveau de bruit.

Comme, les distances sur le moniteur vidéo, sont affichées en nombre de pixels, il nous faut étalonner la caméra de telle façon à avoir une correspondance entre le nombre de pixels affichés sur le moniteur et la distance réelle.

Pour cela, nous utiliserons une fibre monomode, dont le diamètre de mode qu'on notera  $w$  est bien connu. En effet selon les spécifications, on a :

$$w_x = w_y = 10,5 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m} \text{ à } \lambda = 1550 \text{ nm}$$

(Diamètre de mode mesuré à partir du profil d'intensité gaussien à  $\frac{1}{e^2}$  du maximum de l'intensité  $I_0$ )

L'aire effective est calculée à partir de la relation :

$$A_{eff} = \pi w^2$$

Où  $w$  est le rayon du mode mesuré.

## ANNEXES C : BANC EXPERIMENTAL UTILISE POUR LA MESURE EN CHAMP LOINTAIN

En champ lointain, on peut mesurer la répartition spatiale de l'intensité rayonnée ou émise en fonction de l'angle d'émission du guide. La fibre de détection est dotée d'un mouvement de rotation dans les plans parallèle et perpendiculaire par rapport au centre de rotation déterminé par la position du composant à caractériser.

A chaque position angulaire dans ces deux plans, sera mesuré un courant détecté par la photodiode reliée à un ordinateur où seront traitées les données collectées.

Le banc de caractérisation en champ lointain dont nous disposons au laboratoire, permet de relever l'intensité détectée en fonction de l'angle selon les deux plans parallèle et perpendiculaire. Le schéma de principe est illustré dans la Figure suivante

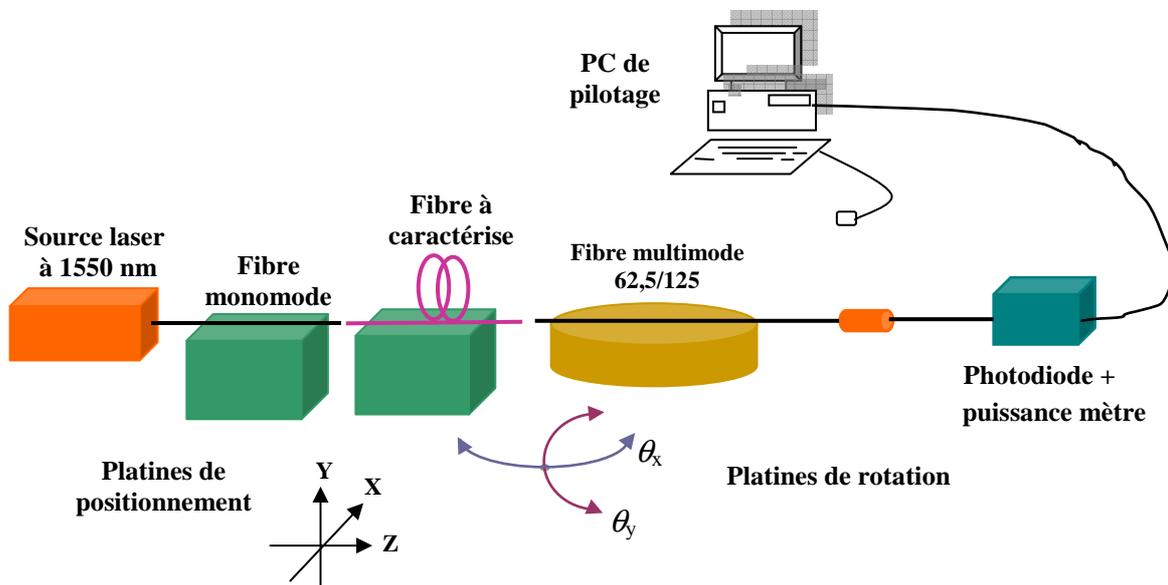


Figure B.1 - Schéma descriptif du banc expérimental de la mesure en champ lointain

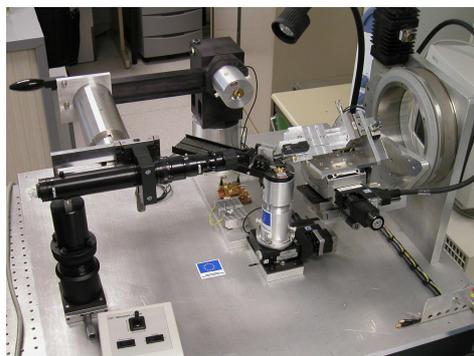
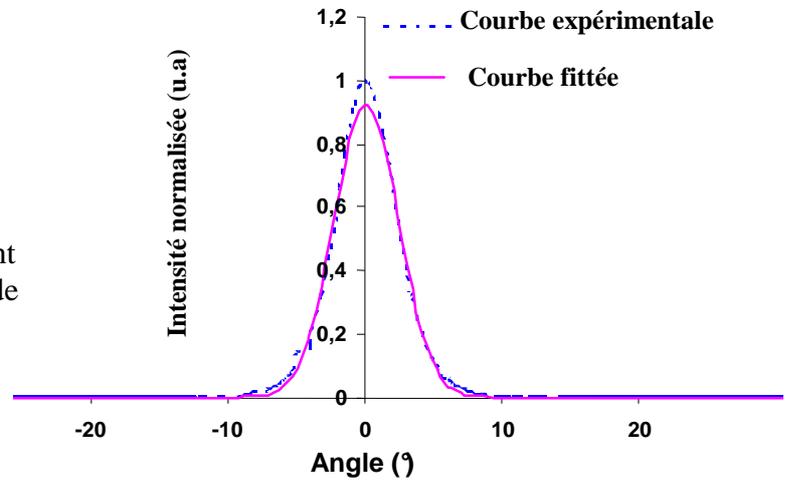


Figure B.2 - Photo du banc expérimental de la mesure en champ lointain

Sur la figure D.3, est présenté la mesure en champ lointain d'une fibre monomode à 1550 nm. Les résultats de calcul sont  $D = 10,62 \mu\text{m}$  à  $1/e^2$  et une aire effective de  $A_{eff} = 88,58 \mu\text{m}^2$ .

Figure B.3 - Diagramme de rayonnement en champ lointain d'une fibre monomode



## ANNEXE D : MESURES DES PERTES DES GUIDES POLYMERES

Le principe général de la mesure des pertes dans une guide consiste à comparer la puissance mesurée en sortie du guide  $P_{out}$  à celle injectée à son entrée  $P_{in}$ .

L'atténuation globale  $\alpha_{Globale}$  est donnée, alors par :

$$\alpha_{Globale} \text{ (dB)} = -10 \log \frac{P_{out}}{P_{in}}$$

Nous distinguerons les pertes de propagation du guide liées à la fois au matériau diélectrique et à la technologie de réalisation des guides, des pertes de Fresnel et de couplage.

Les pertes de propagation du guide sont écrites par le coefficient d'atténuation  $\alpha_{guide}$  donné par :

$$\alpha_{guide} \text{ (dB)} = \alpha_{globale} - \alpha_{Fresnel} - \alpha_{couplage}$$

### *Pertes de Fresnel*

Les pertes de Fresnel sont dues à la réflexion de l'onde optique chaque fois qu'elle traverse l'interface de deux milieux d'indices différents. Les coefficients de réflexion et de transmission Fresnel (en termes d'intensités) sont donnés respectivement par les expressions :

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad T = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}$$

Où  $n_1$  est l'indice du milieu 1 et  $n_2$  l'indice du milieu 2.

Les pertes par réflexion de Fresnel sont données par la formule suivante:

$$\alpha_{Fresnel} = -10 \log \left( \frac{I_{transmise}}{I_{incidente}} \right) = -10 \log(T) = -10 \log \left( \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \right)$$

### *Pertes de couplage*

Les pertes de couplage sont la conséquence de la désadaptation du profil du mode injecté avec le profil du mode propre du guide. Elles peuvent être calculées à partir de la formule de l'intégrale de recouvrement des modes donnée par :

$$\alpha_{Couplage} \text{ (dB)} = -10 \log \left( \frac{4w_1^2 w_2^2}{(w_1^2 + w_2^2)^2} \right)$$

Où  $w_1$  est le rayon de mode à  $1/e^2$  dans la fibre d'injection et  $w_2$  le rayon de mode à  $1/e^2$  dans le guide (cas général : modes circulaires)

Pour un mode non circulaire (mode elliptique), les pertes de couplage sont données par :

$$\alpha_{\text{couplage}} \text{ (dB)} = -10 \log \left( \frac{4w_x w_y w_1^2}{(w_x^2 + w_1^2)(w_y^2 + w_1^2)} \right)$$

Avec  $w_x$ ,  $w_y$  : les diamètres de modes à  $\frac{1}{e^2}$  dans le guide selon les directions  $x$  et  $y$  respectivement.

### *Première technique de mesure des pertes*

Le principe de cette méthode de mesure consiste à relever la puissance détectée sur la sphère intégratrice en sortie du guide de longueur  $L$  (cm), qu'on va noter  $P_{\text{out}}$  et celle détectée en sortie de la fibre d'injection qu'on notera  $P_{\text{in}}$ . Nous calculons ensuite théoriquement les pertes de couplage fibre monomode - guide à l'entrée du guide ainsi que les pertes de Fresnel dues à la réflexion aux interfaces d'entrée et de sortie du guide. Ces pertes seront retranchées de la valeur  $\alpha_{\text{Globale}}$  (dB) pour estimer les pertes de propagation de guide.

Le schéma du dispositif expérimental utilisé dans cette méthode est illustré sur la figure D.1.

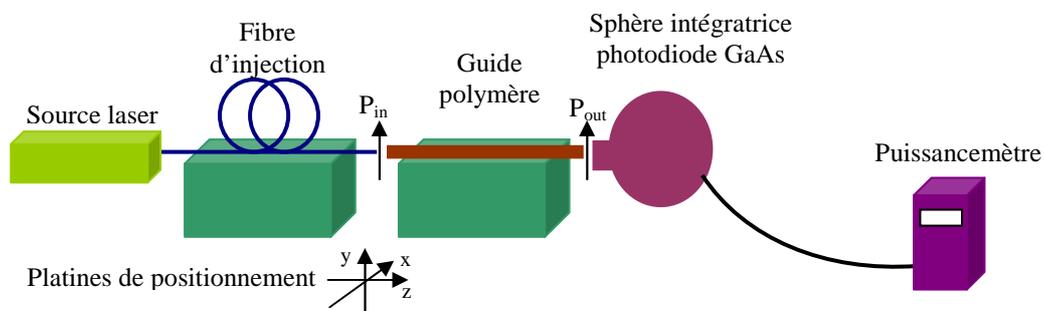


Figure D.1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de l'atténuation des guides polymères

### Etapas de mesure

- Optimiser d'abord le couplage fibre monomode - guide en banc d'injection, en observant le faisceau de sortie du guide en champ proche (le profil doit être le plus monomode avec le maximum de puissance).
- Relever la valeur de la puissance  $P_{\text{out}}$  en sortie du guide à l'aide d'une sphère intégratrice reliée à un puissance-mètre, qui permet pour la longueur d'onde de travail d'afficher directement la puissance en dBm ou en mW.
- Retirer l'échantillon et relever la valeur de la puissance  $P_{\text{in}}$  en sortie de la fibre.

Refaire la mesure plusieurs fois en dérégulant à chaque fois le banc de mesure afin de modifier l'injection.

Notons que lors de ces mesures, nous veillons à bien masquer le faisceau direct issu de la fibre monomode pour ne détecter à la sphère intégratrice que la lumière propagée dans le guide. Autrement les pertes seront sous-estimées.

### *Deuxième technique de mesure des pertes*

La deuxième technique que nous avons utilisée pour caractériser l'atténuation de la lumière dans les guides polymères consiste en la mesure de la lumière diffusée en surface du guide qui est proportionnelle à la lumière guidée. L'injection de la lumière se fait avec le banc de champ proche et la lumière diffusée est imagée avec une caméra sensible, le schéma du montage expérimental utilisé est présenté sur la figure D.2.

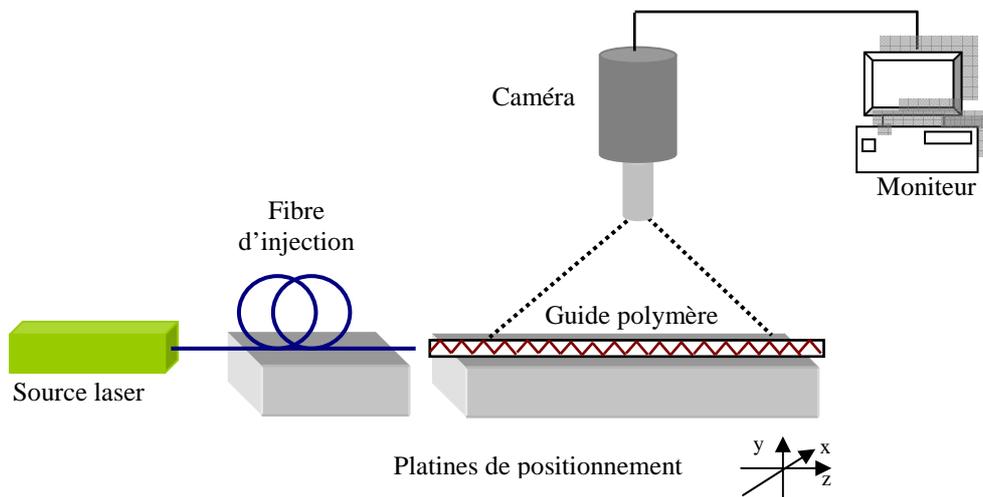


Figure D.2- Schéma descriptif du dispositif expérimental pour la mesure de l'atténuation

### *Étapes de mesure*

On injecte la lumière dans le guide avec une fibre monomode, une fois le couplage optimisé, la caméra sensible située juste au-dessus du guide, permet l'acquisition de la trace de la lumière diffusée tout au long de la propagation. L'intensité diffusée, traduite en niveau de gris, supposée proportionnelle à l'intensité se propageant à l'intérieur du guide est alors imagée. A chaque fois, la fenêtre de mesure est choisie hors de la zone de saturation due à la diffusion de la lumière à l'entrée du guide. Une régression linéaire sur les valeurs logarithmiques de l'intensité diffusée permet de déterminer le coefficient d'atténuation.

La décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue s'écrit :

$$\frac{I(z)}{I_0} = e^{-\alpha z}$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'atténuation donné en  $\text{cm}^{-1}$

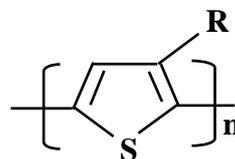
Cette méthode permet une bonne caractérisation qualitative de la propagation du faisceau puisque la trace de la lumière diffusée indique la présence de défauts dans le guide. L'avantage de cette technique réside dans le fait qu'elle permet de s'affranchir des atténuations dues au couplage fibre – guide à l'entrée lors de l'injection.

ANNEXE E : FORMULES CHIMIQUES DES POLYMERES ETUDIES

Poly(3-AlkylThiophène)

- Poly(3-OctylThiophène) :  $R = C_8H_{17}$

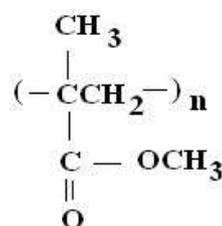
- Poly(3HéxylThiophène)  $R = C_6H_{13}$



*Solvant* : Toluène, Chloroforme

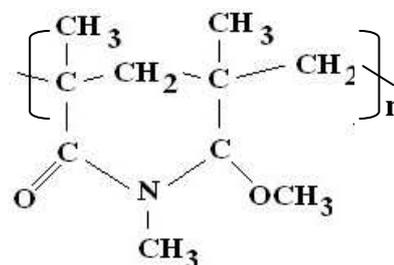
Poly(méthacrylate de méthyle) : PMMA

*Solvant* : TCE : Trichloroéthane



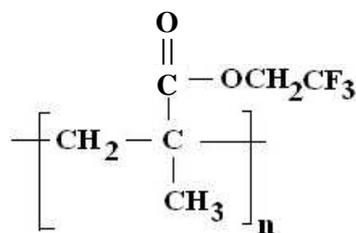
Poly(méthacrylimide de méthyle) : PMMI

*Solvant* : TCE : Trichloroéthane



Poly(2,2,2 méthacrylate de trifluoro-éthyle) : PMATRIFE

*Solvant* : THF : Tétrahydrofurane



# Contribution à la conception de guides optiques en polymère à fortes susceptibilités non-linéaires d'ordre 3

## Résumé

Pour accompagner la demande accrue en termes de débits d'informations (40 Gb.s<sup>-1</sup> et au-delà) dans les réseaux, il devient nécessaire d'insérer des fonctions optiques rapides pour le traitement du signal. Afin de pouvoir les réaliser, cette thèse s'intéresse à l'exploitation des effets des susceptibilités diélectriques non linéaires d'ordre 3 (ou  $\chi^{(3)}$ ). Ainsi la thèse présente l'étude de la conception de guides monomodes à base de P3AT (Poly(3-AlkylThiophène)), polymère n'ayant jamais été utilisé en guides d'ondes. Après un état de l'art des fonctions cibles et des matériaux, nous montrons que les guides en P3AT pourraient aboutir à des fonctions miniaturisées tout-optique ultra-rapides. Afin de prévoir la mesure de l'effet Kerr de ces matériaux en structure guidante à 1550 nm, un premier banc de caractérisation par auto-modulation de phase a été optimisé et validé avec des fibres standards et spéciales. Pour la conception des guides ensuite, il a été nécessaire de faire la synthèse du polymère pour assurer une bonne solubilité pour la mise en œuvre. Nous avons ensuite travaillé à l'étude de plusieurs structures de guides : "ridge", induits par ruban, ruban inversé, hybrides. Chaque structure a été validée avec des polymères passifs ou standards, mais la propagation dans les guides P3AT n'a pu être mise en évidence. Cependant nous avons démontré que les pertes optiques n'étaient pas intrinsèques au matériau P3AT, mais plutôt causées par la diffusion de lumière par des centres diffusants extrinsèques.

**Mots-clés :** *Polymères conjugués, Optique intégrée, Auto-modulation de phase, Coefficient Kerr, Pertes optiques, Poly(3-AlkylThiophène), Polymérisation.*

## Abstract

The growth of data stream in fiber optics networks requires the exploration of new all optical functions for the signal processing at rates beyond 40 Gb.s<sup>-1</sup>. In this context, this thesis undertakes to offer a new approach to exploit some electronic conjugated polymers having very high third-order nonlinearity. Nevertheless the main challenge remains to perform single-mode waveguides based on these polymers. The kind of material chosen here is the Poly(3-AlkylThiophene), P3AT, because its good solubility permits to form films. In the first part of the manuscript, the states of the art of the targeted functions and the nonlinear materials needed for making them are presented. We explain why the P3AT can fulfil the requirements to perform miniaturized all-optical ultra-fast functions. Then we have first developed the self-phase modulation technique to characterize the nonlinearity of guides at 1550 nm. Its validity is confirmed by measuring the Kerr coefficient of standard and special fibers. Then, before designing the polymer waveguides, it was necessary to synthesize the polymer for ensuring a reproducible solubility in order to make thick enough films for channel waveguides fabrication. Several guide configurations have been studied such as ridge, strip-loaded and embedded waveguides. Each of them has been tested and characterized with passive or standard polymers. Unfortunately with the P3AT, any transmission of the guide could not be demonstrated. However we have shown that the optical losses are not due to material intrinsic absorption but rather caused by extrinsic light scattering.

**Keywords:** *Conjugated polymers, Integrated Optics, Self-phase modulation, Kerr coefficient, Optical losses, Poly(3-AlkylThiophene), Polymerization.*