



HAL
open science

Développement des procédés de mesure de déphasage optique : applications aux non linéarités induites par effet Kerr dans certaines molécules organiques

Christophe Cassagne

► **To cite this version:**

Christophe Cassagne. Développement des procédés de mesure de déphasage optique : applications aux non linéarités induites par effet Kerr dans certaines molécules organiques. Optique [physics.optics]. Université d'Angers, 2018. Français. NNT : 2018ANGE0010 . tel-02073581

HAL Id: tel-02073581

<https://theses.hal.science/tel-02073581v1>

Submitted on 20 Mar 2019

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 de Doctorat

Christophe CASSAGNE

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université d'Angers
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : 3 M

Discipline : 30 - Milieux dilués et optique fondamentale

Spécialité : Physique

Unité de recherche : LPhIA - EA 4464

Soutenu le 19/04/2018

Thèse N° :

Développement des procédés de mesure de déphasage optique : applications aux non linéarités induites par effet Kerr dans certaines molécules organiques

JURY

Rapporteurs : **Hassan AKHOUAYRI**, Professeur, Institut FRESNEL, Ecole Centrale de Marseille
Dominique LEDUC, Maître de conférences HDR, Université de Nantes

Examineurs : **Anne Humeau-Heurtier**, Professeur, Université d'Angers

Directeur de Thèse : **Georges BOUDEBS**, Professeur, Université d'Angers

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à Georges Boudebs, professeur à l'Université d'Angers et directeur de la thèse, pour m'avoir accueilli dans son équipe « Laser, solitons et matériaux non linéaires » au Laboratoire de Photonique d'Angers (LPhiA) et pour m'avoir confié les travaux de recherche dont cette thèse est l'aboutissement. Je le remercie pour sa patience et pour toute l'attention et l'aide qu'il m'a apporté dans les moments difficiles.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait les membres du jury en ayant accepté de lire et de juger le mémoire : le Professeur H. Akhouayri de l'Institut Fresnel à Marseille, Monsieur D. Leduc, Enseignant-Chercheur de l'Université de Nantes, et Madame A. Humeau-Heurtier, Professeure à l'Institut Universitaire de Technologie d'Angers, qui a accepté d'être présidente du jury.

Je remercie également le Professeur M. Sallé, directeur du laboratoire Moltech-Anjou, le Professeur F. Sanchez, directeur du Laboratoire de Photonique d'Angers, et le Professeur P. Frère, directeur de l'école doctorale 3M, pour m'avoir accordé d'effectuer ce travail durant ces nombreuses années en plus de mon activité professionnelle.

Ce travail de thèse n'aurait pu se faire sans le soutien de mes collègues de l'équipe technique. Je remercie Monsieur A. Mahot pour sa grande disponibilité et pour son aide, par exemple à la maintenance exigeante du laser, Monsieur C. Auguste pour la bonne humeur qu'il transmet à l'ambiance de travail, Monsieur L. Monnereau pour son soutien technique et Monsieur D. Guichaoua pour ses conseils. Mes remerciements vont aussi au Directeur du Département, Monsieur P. Raso, qui contribue amplement à la cohésion de cette équipe.

Durant ces travaux de thèse j'ai eu l'occasion d'accompagner de nombreux doctorants. Ces collaborations ont souvent été le fruit de publications et je leurs en remercie. J'ai beaucoup apprécié ces nombreux échanges qui ont été bénéfiques pour le travail de thèse. Monsieur V. Besse m'a sensibilisé à

REMERCIEMENTS

la dynamique des solitons, Madame M. Chniti aux propriétés intéressantes des molécules métallo-organiques, et, finalement, Monsieur H. Wang m'a apporté son soutien dans l'élaboration de la technique DFZ-scan. D'autres échanges ont été très enrichissants sur la compréhension des phénomènes non linéaires, en particulier avec le Professeur Cid de Araujo lors de ses visites et conférences au laboratoire.

Je remercie Monsieur J.-L. Godet pour avoir accepté de relire ce manuscrit.

Enfin je remercie ma famille pour son soutien et la motivation qu'elle m'a donnée tout au long de cette thèse et particulièrement à Elise qui m'a encouragé, à juste titre, à m'investir dans ce travail.

Table des matières

Remerciements.....	i
Introduction générale.....	1
Liste des symboles et abréviations.....	5
Chapitre 1.....	7
Caractérisation de la phase optique.....	7
1.1. Introduction.....	7
1.2. Différentes mesures du déphasage.....	9
1.3. État de l'art sur la mesure de la phase spatiale.....	9
1.3.1. Systèmes à éclairage cohérent : critère de Sparrow.....	13
1.3.2. Résolution axiale de la phase.....	13
1.4. Conclusion.....	14
Chapitre 2.....	15
Contribution de la phase à la métrologie des indices.....	15
2.1. Introduction.....	15
2.2. Indice de réfraction linéaire.....	15
2.2.1. Interférences lumineuses.....	17

2.2.2.	Méthodes de mesures grâce au déphasage.....	20
2.3.	Indice de réfraction non linéaire.....	21
2.3.1.	Introduction	21
2.3.2.	Susceptibilité et effet non linéaire du troisième ordre.....	23
2.3.3.	Phénomènes provoquant une variation de l'indice de réfraction.....	26
2.3.4.	Interprétation de la transmittance non linéaire d'ordre 3.....	28
2.4.	Techniques de mesures du déphasage non linéaire	31
2.4.1.	Mélange quatre ondes	32
2.4.2.	Méthode interférométrique.....	33
2.4.3.	Méthode de mesure par la distorsion du faisceau	37
2.4.4.	Variantes de la technique Z-scan	40
2.5.	Conclusion.....	44
Chapitre 3.....		46
Mesure de la phase en interférométrie		46
3.1.	Introduction	46
3.2.	Résolution spatiale de la phase dans un montage Mach-Zehnder.....	47
3.2.1.	Dispositif expérimental	47
3.2.2.	Méthode par transformée de Fourier (FTM):	49
3.2.3.	Méthode par décalages de phase : PSM.....	51

3.3.	Calibration du décalage de phase et procédure de mesure.....	53
3.3.1.	Mesure par transformée de Fourier (FTM)	57
3.3.2.	Résolution spatiale de la phase	59
3.4.	Utilisation d'un objectif de microscope Mirau :	60
3.5.	Conclusion.....	62
Chapitre 4.....		64
Mesure de la phase par distorsion du faisceau (par diffraction)		64
4.1.	Introduction	64
4.2.	Méthode $D4\sigma$ Z-scan dans un montage 4f :	65
4.2.1.	Principe et montage expérimental :	71
4.2.2.	Exemples de caractérisations de matériaux non linéaires	72
4.2.3.	Ordres non linéaires supérieurs : eau, toluène	80
4.3.	Méthode Dark-Field Z-scan :	84
4.3.1.	Principe de la mesure et théorie :	85
4.3.2.	Détails expérimentaux et simulation numérique :	87
4.3.3.	Applications pour des milieux absorbants	95
4.3.4.	Résultats et discussion	97
4.4.	Conclusion.....	101
Conclusion générale		103

TABLE DES MATIERES

Liste des publications et conférences.....	105
Annexes.....	107
Bibliographie.....	136

Introduction générale

La mesure est indispensable pour modéliser les phénomènes qui nous entourent, d'autant plus lorsque ces phénomènes font l'objet de recherches fondamentales. Les principes et les méthodes doivent permettre de garantir et de maintenir la confiance envers les résultats des processus de mesures.

Dans le domaine de l'optique, les récepteurs sont quadratiques, c'est-à-dire sensibles au carré de l'amplitude. Seule l'intensité est directement mesurable. La phase de l'onde optique nécessite quant à elle une méthode indirecte pour être analysée car la fréquence est beaucoup trop élevée par rapport à la résolution temporelle des détecteurs. La mesure de la phase joue un rôle important dans de nombreux domaines ; elle est aussi très riche en informations. La phase modifiée par les propriétés optiques des matériaux (par exemple l'indice de réfraction non linéaire) permet de mieux connaître leur structure, leur morphologie et certaines de leurs propriétés qui résultent de l'interaction lumière-matière

Bon nombre de méthodes d'analyse de la phase existent, chacune spécifique par la dynamique et par la résolution qu'elle procure. Certaines permettent juste de visualiser, d'autre de quantifier cette variation de phase. Nous allons étudier par la suite deux sortes de méthodes : interférométriques et à distorsion du front d'onde. Leurs efficacités seront ensuite comparées pour différentes mesures de déphasages.

Les méthodes sont nombreuses et variées pour caractériser les propriétés non linéaires des matériaux, entre autres pour la détermination de l'indice non linéaire n_2 . Ces mesures permettent de sélectionner des matériaux propices à la commutation tout-optique pour la photonique ou simplement à consolider la tenue à de forts flux laser. La recherche et le développement d'une instrumentation capable de mesurer l'indice non linéaire d'un matériau avec une grande précision et une forte sensibilité est devenu primordial. La fiabilité des mesures y est étroitement liée. De plus en plus de couches minces sont intégrées aux dispositifs optoélectroniques pour leur faible encombrement. La quantité de matériau est

donc moins importante quand elle est déposée en couche de faible épaisseur. La caractérisation de leurs propriétés est plus difficile car l'effet non linéaire engendré est plus faible. L'augmentation de l'intensité pour améliorer le signal non linéaire n'est pas toujours possible et mène souvent à un endommagement de l'échantillon.

L'avancée des techniques en imagerie scientifique avec une sensibilité accrue des capteurs et une puissance de calcul des ordinateurs de plus en plus élevée a permis de progresser sans cesse dans le domaine de la métrologie. En mettant ces avantages au service de la mesure des indices non linéaire on a pu non seulement améliorer le rapport signal sur bruit mais aussi améliorer la détection de faibles réponses non linéaires par le biais de nouveaux montages expérimentaux.

Il existe des nombreuses techniques de mesure pour caractériser les milieux non linéaires, certaines sont adaptées au matériau que l'on veut étudier et au paramètre non linéaire que l'on veut sonder. La plus connue et la plus utilisée est la technique « Z-scan » [1] qui a l'avantage de pouvoir séparer la partie réelle (relative à n_2) de la partie imaginaire (relative à β) par la mesure de la déformation spatiale de l'onde incidente à travers le milieu non linéaire. Cette déformation est essentiellement due à une variation de l'indice non linéaire responsable d'un déphasage photo-induit dans le milieu.

Plus particulièrement, les avancées dans l'acquisition et le traitement numérique des images ont rendu ces méthodes d'évaluation de la phase plus efficaces. Les applications spécifiques à la photonique des milieux non linéaires restent un enjeu important de recherche et sont moteurs dans la création de nouveaux appareillages métrologiques.

Le but final de notre étude est d'analyser avec la meilleure précision possible la phase d'un faisceau laser à la sortie d'un milieu non linéaire. La forte intensité du faisceau laser nécessaire pour induire une variation d'indice dans le matériau accentue les difficultés de cette mesure. Car le seuil d'endommagement ou d'auto-focalisation (filamentation) étant un effet limitatif, la méthode la plus sensible et la plus précise permettra au mieux de s'en éloigner et ainsi de réduire l'intensité nécessaire à la détection de ces changements de phase.

Par ailleurs, certaines techniques de métrologie optique ne sont pas adaptées pour générer suffisamment d'effets non linéaires dans les matériaux. L'emploi de lasers continu ne met pas forcément à jour tous les effets non linéaires du troisième ordre mais, le plus souvent, la seule modification de l'indice due à une augmentation de la température. C'est pour cela que nous garderons à l'esprit d'employer une forte intensité (suffisamment brève) pour nous affranchir de l'effet thermique. L'utilisation des lasers à impulsions brèves (de la pico à la femtoseconde) est privilégiée pour mettre en évidence les réponses purement électroniques des matériaux. Nous disposons pour cela d'un laser pulsé Nd-YAG pico seconde générant trois longueurs d'ondes pour analyser des matériaux la plupart du temps Centro-symétriques (absence de χ_2) et considérés comme minces.

Nous allons ici nous intéresser uniquement à la détection de la modification spatiale de la lumière, propre au déphasage du champ induit par effet Kerr optique. L'indice de réfraction non linéaire est mesurable grâce au phénomène de diffraction à l'infini généré par l'onde incidente induisant elle-même l'effet Kerr. Ce travail consiste à améliorer la mesure de ce déphasage photo induit dans les matériaux.

Dans le premier chapitre nous nous attacherons à définir les caractéristiques propres de la phase optique et en particulier la mesure spatiale du déphasage induit lors de la traversée d'un milieu. Nous aborderons certaines techniques de visualisation et de mesure dans différents domaines de l'optique.

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons les différentes contributions du déphasage pour la mesure des indices. Le cas pour un milieu linéaire ou non linéaire sera considéré.

Ensuite, dans le troisième chapitre, nous détaillerons la résolution de la phase par des méthodes interférométriques afin de déterminer leurs contraintes et leurs efficacités pour cette métrologie. Nous les comparerons et montrerons par le biais de certaines améliorations comment éviter certaines sources d'erreurs inhérentes au traitement numérique de ces interférogrammes. Nous montrerons aussi que l'emploi d'un objectif de microscope interférométrique est possible et permet d'accroître la résolution transversale.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous présenterons d'autres techniques de mesure de la phase. Toujours à la recherche d'une sensibilité accrue, sans pour autant pénaliser le rapport signal sur bruit, nous présenterons différents montages expérimentaux afin de pouvoir quantifier le plus finement possible la variation de phase dans les milieux non linéaires. Nous étudierons différents solvant tel que le toluène ou l'eau pour démontrer la pertinence de la détection de faibles signaux et permettre d'aller au-delà pour accéder aux non-linéarités d'ordres élevés. Par ailleurs, grâce à une nouvelle méthode plus sensible baptisée Dark-field Z-scan [2] nous montrerons que, même en présence d'une forte absorption non linéaire (NL), comme celle qui est présente dans des solutions à base de porphyrine (Pph), la mesure de l'indice n_2 en valeur algébrique reste possible.

Liste des symboles et abréviations

n	Indice de réfraction
φ	Phase optique
$\Delta\varphi$	Déphasage
n_0	Indice de réfraction du solvant
α (m ⁻¹)	Coefficient d'absorption linéaire
$\chi^{(1)}$	Susceptibilité linéaire
$\chi^{(3)}$	Susceptibilité non-linéaire du troisième ordre
ϵ_0	Permittivité de vide ($\epsilon_0 = 8.8 \cdot 10^{-12}$ F/m)
μ_0	Perméabilité de vide ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m)
c	Vitesse de la lumière dans le vide ($2,99792458 \cdot 10^8$ m/s)
f	Distance focale
L_{eff}	Longueur effective de l'échantillon
L	Longueur de la cuve en mm (fixée à 1 mm)
C	Concentration molaire (mol.L ⁻¹)
\mathcal{E} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Coefficient d'extinction molaire
σ_2 (GM)	Section efficace d'absorption à deux photons
GM	Göppert-Mayer où 1 GM = 10^{-50} cm ⁴ .s.photon ⁻¹)
σ_0 (cm ²)	Section efficace d'absorption de l'état fondamentale
$\text{Re}(\chi^{(3)})$	Partie réelle de la susceptibilité du troisième ordre
$\text{Im}(\chi^{(3)})$	Partie imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre
n_2 (m ² / W)	Indice de réfraction non-linéaire du troisième ordre
n_4 (m ⁴ / W ²)	Indice de réfraction non-linéaire du cinquième ordre
β (m/W)	Coefficient d'absorption à deux photons
γ (m ³ /W ²)	Coefficient d'absorption à trois photons
λ (nm)	Longueur d'onde
I_0	Intensité incidente
z	Position de l'échantillon
$\omega(z)$	Rayon du faisceau à la position z
ω_0	Rayon du faisceau au point focal de la lentille (<i>beam waist</i>)
S	Transmission linéaire du diaphragme utilisé dans Z-scan
ΔT_{pv}	La différence de transmission normalisée entre le maximum (<i>peak</i>) et le minimum (<i>valley</i>)
ANL	Absorption non-linéaire
A2P	Absorption à deux photons
BS	Lame séparatrice
BWRV	Variation relative du rayon de faisceau
CA	Z-scan fermé (<i>Closed Aperture</i>)
CS ₂	Disulfure de carbone

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

ESA	Absorption des états excité (<i>Excited State Absorption</i>)
FWHM	Largeur à mi-hauteur (<i>Full Widths at Half Maximum</i>)
LCOS	Liquid Crystal on Silicon
MNL	Milieu non-linéaire
NLM	Matériaux non-linéaire
OA	Z-scan ouvert (<i>Open aperture</i>)
ONL	Optique non-linéaire
P	Polarisation
PDR	Phase Distortion Resolution
PSD	Position Sensitive Detector
RSA	Absorption Saturable Inverse (<i>Reverse Saturable Absorption</i>)
RNL / NLR	Réfraction non-linéaire (<i>Non Linear Refraction</i>)
SA	Absorption Saturable (<i>Saturable Absorption</i>)
SF	auto-focalisation (<i>Self-focusing</i>)
SLIM	Scattered Light Imaging Method
SLM	Modulateur spatial de lumière
T	Transmission
TPP	Porphyrines (Pphs)

Chapitre 1

Caractérisation de la phase optique

1.1. Introduction

La phase joue un rôle primordial en optique car l'information contenue dans un signal est plus riche que sa seule amplitude. Elle permet dans différents domaines de l'optique en

1. **Astronomie**, de corriger grâce à l'optique adaptative la turbulence de l'atmosphère par une mesure précise du front d'onde ;
2. **Optique instrumentale**, d'analyser et de corriger les aberrations dues aux déformations de surface optique ;
3. **Microscopie**, d'améliorer le contraste des objets transparents tel que les échantillons biologiques sans avoir recours à des colorants ;
4. **Métrologie optique**, de mesurer des indices de réfraction ou d'épaisseur ;
5. **Holographie**, de restituer un objet en 3 dimensions ;
6. **Interférométrie**, de mesurer une déformation, un déplacement (dû par exemple à une onde gravitationnelle).

Tout d'abord nous pouvons considérer la lumière comme un champ électromagnétique transverse se propageant dans l'espace et composé d'un champ électrique et d'un champ magnétique liés l'un à l'autre. On ne considèrera, la plupart du temps, que la composante électrique en un point donné. Ce champ peut être traité comme un vecteur variant dans le temps perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. Si la direction de ce vecteur reste dans le même plan, on dit qu'elle est polarisée linéairement le long de ce plan.

Pour une onde plane monochromatique nous pouvons décrire le champ électrique en chaque point à l'aide de l'équation scalaire suivante :

$$E(x, y, z, t) = a(x, y, z) \cos[2\pi(\nu t - z / \lambda)], \quad (1.1)$$

où a est l'amplitude de l'onde, ν la fréquence et λ la longueur d'onde ; soit encore, en fonction de la pulsation ω et de la phase φ ,

$$E(x, y, z, t) = a(x, y, z) \cos[\omega t - \varphi(x, y, z)]. \quad (1.2)$$

Avec la notation complexe qui est souvent utilisée, il vient :

$$E(x, y, z, t) = a(x, y, z) \exp[i(\omega t - \varphi(x, y, z))], \quad (1.3)$$

et en considérant la propagation suivant l'axe z :

$$E(x, y, z, t) = a(x, y, z) \exp[-ikz] \cdot \exp[-i(\omega t - \varphi(x, y))] \quad (1.4)$$

Pour chaque plan où z est constant, la phase est représentée par $\varphi(x, y)$.

1.2. Différentes mesures du déphasage

En pratique, seule la différence de phase ou le déphasage entre deux ondes est une grandeur mesurable et utile pour comparer deux ondes similaires (de même pulsation). Le déphasage entre deux ondes s'exprime en fonction de la mesure effectuée :

- comme un angle (en radians) ;
- comme un temps (en secondes) ;
- comme une distance (en mètres).

Lorsque la mesure se fait en un point à deux instants séparés dans le temps, on parlera de déphasage temporel et lorsque la mesure se fait simultanément entre deux points dans l'espace dans ce cas-là on parlera de déphasage spatial.

1.3. État de l'art sur la mesure de la phase spatiale

Depuis longtemps déjà on utilise la lumière pour mesurer des épaisseurs et, comme Newton, les scientifiques observent des couleurs à la surface de films minces. Elles proviennent du phénomène d'interférence qui donne un moyen micrométrique de mesure très précis, surpassant toutes les autres méthodes.

Dans les années 1930, Frits Zernike [3] inventa le microscope à contraste de phase - qui lui valut le prix Nobel en 1953 - en exploitant les interférences lumineuses pour faire ressortir une image contrastée d'objets transparents. C'est par l'observation des défauts d'un réseau de diffraction qu'il comprit l'influence, générée par les interférences, de leurs déphasages. Il s'étonna que l'on n'ait pas tenu compte de « la phase » avant et eu l'idée de l'exploiter en microscopie.

En 1952 Georges Nomarski mit au point le microscope à contraste interférentiel [4] (CID, ou DIC en anglais) où les gradients locaux de l'indice de réfraction d'un objet sont traduits en variation d'éclairement perceptible à l'œil. Ces techniques ne permettent cependant pas de quantifier une variation d'indice ou d'épaisseur de façon directe sans avoir recours à une calibration [5] préalable.

C'est grâce à l'invention de Dennis Gabor [6] en 1948 que la méthode holographique de l'enregistrement de la phase fut découverte. Dans le but d'améliorer la résolution d'un microscope électronique il eut l'idée d'enregistrer une image d'interférence pour s'affranchir de l'aberration des lentilles qui limitaient le pouvoir de résolution. Ce n'est qu'autour des années 60 grâce au développement des lasers que l'holographie en lumière cohérente est née. L'interférométrie en lumière cohérente, et monochromatique par la même occasion, a vu le jour et permis de nombreuses avancées dans le domaine du contrôle non destructif et de la métrologie optique. Mais pour exploiter tous les avantages et la précision de cette méthode il fallait avoir les moyens d'analyser les données contenues dans un interférogramme. Les premières cameras vidéos et ordinateurs permirent l'acquisition et le stockage des figures de franges dans un format adéquat pour une manipulation *a posteriori*, ce qui apporta beaucoup de moyens supplémentaires à la lecture de ces interférogrammes. Cependant, la numérisation de ces franges d'interférences présentait encore de nombreuses difficultés. Définir avec précision la position du centre de ces franges nécessitait un grand nombre de points et donc des capteurs de très grande résolution. La technique de la mesure de la phase par interférométrie (PMI) [7] a permis de contourner ces difficultés en donnant la phase directement via des acquisitions d'images. Dans cette technique, diverses méthodes d'évaluation de la phase peuvent être employées. Elles sont variées et ont chacune leurs points forts et leur efficacité propre. Une des méthodes les plus utilisées actuellement est la méthode du décalage de phase, au cours de laquelle la phase optique est estimée à l'aide d'une série de figures de franges déphasées combinées à une fonction arc-tangente. Nous allons les détailler dans les chapitres suivants et montrer aussi leurs incidences dans l'investigation de la variation d'indice dans un milieu.

Cette technique par décalage de phase dans l'interféromètre peut se faire de très nombreuses façons. On peut moduler la phase par exemple à l'aide du décalage en fréquence d'une diode laser, ou bien décaler en fréquence la modulation d'une cellule acousto-optique générant un réseau de Bragg ou encore translater un réseau de diffraction à une certaine vitesse.

Pour faire varier la phase sur un des bras de l'interféromètre, on peut aussi déplacer un miroir à l'aide d'une cale piézoélectrique, incliner une lame de verre de bonne qualité optique, tourner une lame demi-onde pour déphaser une polarisation circulaire ou encore, avec une technique plus récente, piloter directement le déphasage de l'onde pixel par pixel à l'aide d'un modulateur spatial de lumière (SLM). Nous avons pu tester deux de ces méthodes dans les chapitres qui suivent, l'une à l'aide d'un « piézo », l'autre à l'aide d'un SLM.

La mesure de ce déphasage peut ensuite se départager selon deux catégories: électronique et analytique ; électroniquement, en utilisant un récepteur ponctuel pour suivre ou pour compter le nombre de franges qui défilent lorsque l'on déphase le signal ou bien analytiquement en considérant la pluralité des pixels d'une caméra et des images acquises pour analyser le déplacement des franges.

Une autre méthode analytique est la celle utilisant la transformée de Fourier d'un simple interférogramme. Elle reste une méthode très efficace. Cette technique, de moins bonne résolution car nécessitant un filtrage et un décalage du spectre des fréquences spatiales, reste en effet très utile et rapide pour les applications sujettes aux vibrations ou aux turbulences. Nous la comparerons à la méthode par décalage de phase lors de mesures dans le chapitre 3.

Une autre méthode pour mesurer un déphasage spatial consiste à analyser la déviation du front d'onde dans un système optique. Hartmann puis la méthode Hartmann-Shack [8] ont exploité ce principe pour remonter à la dérivée du front d'onde par l'intermédiaire d'une matrice de microlentilles et d'un capteur CCD. De récentes avancées technologiques ont vu le jour avec un nouveau masque de Hartmann modifié [9] commercialisé dans un analyseur de front d'onde (SID4-HR, Phasics SA, Palaiseau, France). Cet interféromètre de *shearing* à quadri-séparation du front d'onde utilise un réseau complexe

d'amplitude et de phase. Ce procédé utilisé pour l'analyse de lasers de forte puissance contribue à cartographier leur front d'onde [10]. Aussi implémenté simplement à un microscope ce dispositif permet d'accéder à la pleine résolution latérale et à une résolution axiale inférieure à 1 nm [11].

L'holographie numérique permet elle aussi une résolution axiale nanométrique en microscopie [12], elle est essentiellement basée sur un type de montage interférométrique Mach-Zehnder.

La méthode Z-scan utilisée pour l'investigation des propriétés non linéaires des matériaux fait quant à elle appel à un effet de « lentille Kerr » pour caractériser un déphasage dû à la variation d'indice non linéaire. Comme l'interférométrie, les montages ont évolué grâce à la conception de meilleurs capteurs numériques refroidis, par l'amélioration du rapport signal sur bruit, paramètre prédominant dans la détection du signal désiré. Plusieurs méthodes ont déjà été testées afin d'incorporer dans cette caractérisation de milieu non linéaire un dispositif interférométrique [13,14]. Utilisant l'un des bras d'un interféromètre de Mach-Zehnder comme sonde pour analyser les variations de phase induites dans l'échantillon grâce à la pompe. L'utilisation de la même impulsion laser pour effectuer l'opération pompe/sonde nécessite un montage compliqué et un réglage difficile. Nous étudierons dans le chapitre 3 l'apport que nous avons pu fournir au système interférométrique afin d'affiner la résolution de la phase.

Nous allons aussi par la suite proposer une nouvelle méthode permettant de gagner encore en sensibilité de détection du signal modifié spatialement en phase par rapport à la méthode aboutie D4σ-Zscan [15]. Cette méthode est basée - comme en microscopie en champs sombre - sur le filtrage de la partie non diffractée par le milieu, et ce afin d'améliorer le contraste de la détection de la variation d'indice en fonction de l'intensité incidente.

1.3.1. Systèmes à éclairage cohérent : critère de Sparrow

La lumière laser de par sa cohérence spatiale et temporelle est un outil privilégié dans toutes les techniques de mesure faisant appel aux interférences lumineuses. Néanmoins, certains inconvénients existent surtout lorsqu'un système imageur est utilisé. L'apparition de tavelure (*speckle*) peut être gênante et peut amoindrir la résolution. Le critère de Rayleigh valable pour les systèmes optiques en lumière blanche (lumière incohérente) n'est plus le même lorsque l'on considère la lumière laser. C'est pour cela qu'il faudrait mieux dans certains cas utiliser une autre source de lumière moins cohérente. Nos applications ici nécessitent l'utilisation de sources lasers pour atteindre les effets non linéaires. Pour les sources cohérentes le calcul de la limite de résolution selon C. M. Sparrow [16] (1916), correspond à $d_{min,coherent} = (0,82) \frac{\lambda}{NA}$ au lieu de (0,61) pour le critère de Rayleigh. La limite de résolution d'un système optique n'est basée que sur l'amplitude du signal et non sur la phase. Le critère de Rayleigh est souvent utile pour caractériser la résolution transverse d'un système optique et ainsi connaître la plus petite fréquence spatiale observable. Il a été démontré que l'on peut déterminer une distance séparant deux objets ponctuels grâce aux singularités des lignes de phase avec une limite de résolution bien inférieure [17].

1.3.2. Résolution axiale de la phase

La résolution axiale de la phase est le plus petit déphasage que l'on peut détecter dans un signal suivant l'axe z, axe de propagation de la lumière. Dans la littérature relative à Z-scan, ce petit déphasage détectable par notre système de mesure est parfois nommé à tort « sensibilité » ou '*sensitivity*'. Il est d'usage de transformer cette résolution en phase en une résolution définie sur le « chemin optique » $\Delta(n.l)$, exprimé en fonction de la longueur d'onde λ . En considérant par exemple une résolution de $\Delta\varphi = 20mrad$ sur la mesure du déphasage, cette transformation conduit à une résolution de $(\lambda \times 20 \times 10^{-3}) / (2\pi) \approx \lambda / 314$. La valeur Δn qui correspond à la limite inférieure que l'on peut mesurer par exemple à 532 nm pour un échantillon de 1 mm est de $\approx 1,7 \times 10^{-6}$. Pour la détection de

variations infimes de l'indice de réfraction non linéaire, cette résolution reste honnête. Néanmoins, elle devient insuffisante lorsque l'on veut mesurer des couches minces de quelques microns d'épaisseur, exhibant donc une variation infime de différence de marche. Dans la méthode Z-scan on parle le plus souvent de résolution de la phase en termes de PDR (Phase Distorsion Résolution) qui consiste à la mesure de la plus petite distorsion de phase du faisceau. La sensibilité quant à elle est la mesure de la plus grande variation du signal en sortie du système de mesure pour une différence de phase donnée $\Delta\varphi$ à l'entrée.

La dynamique de la mesure qui est le rapport de l'échelle de mesure à la résolution est aussi un paramètre important dans le choix de la méthode. De nombreux systèmes interférométriques ont l'inconvénient d'avoir une faible échelle dynamique comparée à la grande précision qu'ils procurent à la fois du fait des sauts de phase qu'il faut résoudre (déroulement de la distribution de la phase modulo 2π) et de la longueur de cohérence de la source employée.

1.4. Conclusion

Il existe, comme nous venons de le voir, de nombreux systèmes optoélectroniques pour cartographier la phase d'un front d'onde. Dans la caractérisation des propriétés non linéaires, l'enjeu est de sonder les matériaux pour en déduire leurs propriétés intrinsèques. L'intensité nécessaire à l'apparition de non-linéarités est souvent très importante et nécessite la focalisation d'un faisceau laser dans le matériau. Certains analyseurs de front d'onde exposés plus haut, et en particulier celui interférométrique à décalage latéral, n'ont pas été proposés pour cette étude mais mériteraient de par leur facilité de mise en place d'être intégrés et étudiés dans un dispositif de caractérisation d'indice non linéaire. La résolution de la mesure de la phase est un critère important pour cette mesure. Les analyseurs de front d'onde commerciaux atteignent généralement une résolution de $\lambda/80$ et restent insuffisants pour détecter de faibles non-linéarités.

Chapitre 2

Contribution de la phase à la métrologie des indices

2.1. Introduction

Connaître l'indice de réfraction linéaire d'une solution ou d'un solide peut se faire de différentes manières en mesurant : i) l'angle critique avec un réfractomètre ; ii) la déviation d'un faisceau laser en fonction de l'angle d'incidence ; iii) la transmission en longueur d'onde à l'aide d'un spectromètre ou encore iv) le déplacement des franges par une méthode interférométrique mesurant la différence de marche engendrée par l'épaisseur traversée. C'est précisément cette dernière méthode qui utilise le déphasage engendré par l'indice de réfraction du milieu. Les mesures interférométriques reposent sur un phénomène d'interférences qui code le mesurande dans la phase d'un signal périodique. La précision est bien inférieure à la longueur d'onde utilisée ce qui rend la phase importante pour la mesure d'indice de réfraction ou d'épaisseur d'un échantillon.

2.2. Indice de réfraction linéaire

Pour une onde électromagnétique incidente, l'indice de réfraction caractérise une réponse macroscopique résultant d'un phénomène microscopique de polarisation des atomes de la matière. Le champ électrique de l'onde incidente fait osciller les charges électriques du milieu, ce qui produit un nouveau champ électromagnétique possédant la même fréquence mais pas forcément la même phase.

L'indice de réfraction est donc une grandeur caractérisant les interactions entre lumière et matière. Ainsi, il est intrinsèquement dépendant des caractéristiques du milieu et de l'onde électromagnétique incidente.

Cet indice est lié à la permittivité diélectrique ϵ du milieu par la relation : $\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = n^2$ et donc à sa susceptibilité électrique χ car $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi(\omega))$. L'utilisation d'un indice complexe permet d'écrire

$$\tilde{n} = \sqrt{1 + \chi} = n' + in'' \quad (2.1)$$

où le tilde ($\tilde{}$) désigne la grandeur complexe.

Une onde plane monochromatique qui se propage suivant z dans un milieu semi-infini peut s'exprimer suivant $\tilde{E}(z, t) = E \exp(i(kz - \omega t))$ avec $k = \tilde{n} \frac{\omega}{c}$. À l'aide de l'équation (2.1) ceci revient à exprimer l'onde monochromatique en fonction d'un terme de phase et d'un terme d'atténuation :

$$\tilde{E}(z, t) = E \exp(i(n' \frac{\omega}{c} z - \omega t)) \exp(-n'' \frac{\omega}{c} z). \quad (2.2)$$

Le terme de phase permet de définir l'indice de réfraction

$$n(\omega) = \text{Re} \sqrt{1 + \chi(\omega)} \quad (2.3)$$

et le terme d'atténuation en considérant le carré du module du champ complexe

$$I = |\tilde{E}(z, t)|^2 = |E|^2 \exp(-2n'' \frac{\omega}{c} z) = |E|^2 \exp(-\alpha z) \text{ généralisé par la loi de Beer-Lambert :}$$

$$\frac{dI(z, t)}{dz} = -\alpha I(z, t). \quad (2.4)$$

On peut donc relier le coefficient d'absorption à la partie imaginaire de la susceptibilité par :

$$\alpha = 2 \frac{\omega}{c} \text{Im} \sqrt{1 + \chi(\omega)} \quad (2.5)$$

Dans le cas où $|\chi| \ll 1$ nous pouvons faire l'approximation $\sqrt{1 + \chi} \simeq 1 + \frac{1}{2}\chi$ pour définir plus simplement l'indice de réfraction et l'absorption :

$$n(\omega) = 1 + \frac{1}{2} \text{Re} \chi(\omega) \quad (2.6)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{c} \text{Im} \chi(\omega) \quad (2.7)$$

Du point de vue de la polarisation du milieu lorsqu'il est soumis à un faisceau lumineux peu intense, sa polarisation est proportionnelle au champ électrique ce qui correspond au modèle linéaire :

$$P(t) = \epsilon_0 \chi E(t) \quad (2.8)$$

2.2.1. Interférences lumineuses

La lumière n'est pas seulement considérée comme corpusculaire (photon) mais aussi comme une onde. La diffraction ainsi que les interférences peuvent être expliqués par la nature ondulatoire de la lumière. La découverte des interférences des ondes électromagnétiques et leur exploitation (Fentes de Young, Michelson...) ont permis des avancées scientifiques majeures.

Lorsque plus de deux ondes mutuellement cohérentes se rencontrent, l'intensité totale est donnée par le carré des sommes de ces amplitudes. Ce qui correspond au principe de superposition linéaire.

$$I = \left[\sum_i \vec{E}_i \right]^2 \quad (2.9)$$

Plus généralement, l'onde électromagnétique se propageant suivant un vecteur unitaire \vec{u}_i peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{E}_i = E_i e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_i)} \quad (2.10)$$

avec $\vec{k}_i = 2\pi\vec{u}_i/\lambda$. Dès lors l'intensité totale de l'interférence de deux ondes électromagnétiques ($i = 1$ ou 2) dans le vide peut s'écrire comme :

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \epsilon_0 c \left\{ \vec{E}_1 e^{i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_1)} + \vec{E}_2 e^{i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_2)} \right\} \\ &\quad \times \left\{ \vec{E}_1 e^{-i(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_1)} + \vec{E}_2 e^{-i(\vec{k}_2 \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_2)} \right\}^* \\ I &= \frac{1}{2} \epsilon_0 c \left\{ |\vec{E}_1|^2 + |\vec{E}_2|^2 + 2\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \cos \left[(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{r} + \varphi_1 - \varphi_2 \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Soit encore

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} (\vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2) \cos(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (2.12)$$

où $\alpha_i = \vec{k}_i \cdot \vec{r} + \varphi_i$ et \vec{u}_i est le vecteur unitaire de la direction de polarisation de \vec{E}_i . Le dernier terme $2\sqrt{I_1 I_2} (\vec{u}_1 \cdot \vec{u}_2) \cos(\alpha_1 - \alpha_2)$ peut être considéré comme le terme d'interférence. Il est maximum lorsque $\vec{u}_1 // \vec{u}_2$ et nul lorsque les polarisations du champ électrique sont perpendiculaires.

Par suite, pour des champs de polarisations électriques parallèles, l'intensité totale peut s'écrire :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (2.13)$$

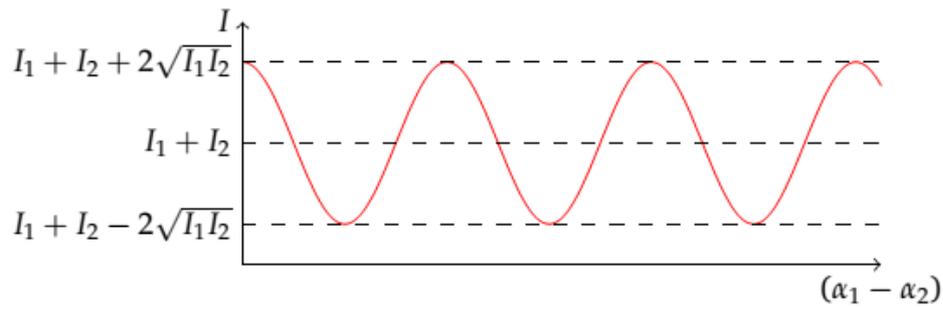


Figure 2.1 – Intensité résultante de deux faisceau d'intensité I_1 et I_2 mutuellement cohérents

Nous voyons que l'intensité dépend de la différence de phase $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ et varie entre

$$I_{\max} = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \text{ et } I_{\min} = I_1 + I_2 - 2\sqrt{I_1 I_2} .$$

Lorsque deux faisceaux cohérents se rencontrent, ils peuvent interférer en raison de leur différence de phase. Cette différence de phase provient de la différence de marche des chemins optiques parcourus, communément nommée OPD (de l'anglo-saxon Optical Path Difference):

$$\Delta(OPD) = \Delta(nl) \tag{2.14}$$

où n est l'indice de réfraction et l la longueur du chemin optique.

La phase φ s'exprime en radians et dépend directement de ce paramètre et de la longueur d'onde λ utilisée.

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta(OPD) \tag{2.15}$$

En mesurant la phase, les propriétés optiques des matériaux peuvent être précisément caractérisées. L'interférométrie est un procédé qui permet de détecter une variation de phase à l'échelle nanométrique grâce aux interférences et sert à analyser des objets biologiques comme beaucoup d'autres matériaux massifs et transparents.

2.2.2. Méthodes de mesures grâce au déphasage

Il existe beaucoup de méthodes interférométriques pour la mesure du déphasage engendré par une différence de marche. Elles sont réalisées grâce à des appareils et montages variés. Citons notamment le Michelson, le Fabry-Pérot, le Mach-Zehnder et l'interféromètre de *shearing*.

Par exemple, l'une d'elle combine un microscope confocal avec un éclairage faiblement cohérent, ce qui permet de mesurer séparément l'épaisseur et l'indice de multicouches d'une centaine de micron [18] avec une précision de 1%. Aussi, l'utilisation des interféromètres Mach-Zehnder [19], Michelson [20] ou bien de *shearing* [21] permet en faisant varier légèrement la longueur d'onde $\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \ll 1\right)$ de mesurer simultanément l'indice et l'épaisseur d'une lame transparente.

Dans la référence [19], l'échantillon est placé sur une platine de rotation dans l'un des bras de l'interféromètre. On peut déterminer l'indice de réfraction n par le comptage des franges d'interférences « N_f » qui défilent lorsque l'on fait varier θ , l'angle d'incidence du faisceau laser sur l'échantillon :

$$n = \frac{\left[(t - N_f \lambda)(1 - \cos \theta) + \frac{N_f^2 \lambda^2}{2t} \right]}{t(1 - \cos \theta) - n\lambda}, \quad (2.16)$$

avec t : épaisseur de l'échantillon ; n : indice de réfraction ; $N_f(\theta)$: nombre de franges d'interférence correspondant à l'angle θ ; λ : longueur d'onde. La précision sur la mesure de n est de l'ordre de 10^{-5} .

Une autre méthode également basée sur la dépendance angulaire du déphasage engendré par la différence de marche dans une lame cristalline utilise l'analyse des franges et le recouvrement de la phase par transformée de Fourier [22] et non plus par simple comptage de franges. Depuis de nombreuses années les méthodes de recouvrement de la phase sont plus communément employées à l'aide de caméras et de traitement d'image facilité par le calcul informatique. Nous allons exposer dans le chapitre 3 des méthodes basées essentiellement sur le décalage de phase et l'acquisition numérique d'interférogrammes pour quantifier la précision de leurs mesures.

2.3. Indice de réfraction non linéaire

2.3.1. Introduction

C'est grâce à l'avènement des lasers dans les années 60 que les phénomènes de l'optique non linéaire ont été découverts. T. Mainman, inventeur du laser, permit à P. Franken et al. [23] de faire en 1961 la découverte de la génération de seconde harmonique générée dans un matériau. Lorsque la puissance des impulsions laser atteint une certaine densité d'énergie ($\sim \text{GW}/\text{cm}^2$) les milieux traversés présentent des comportements non linéaires responsables de nombreux types de phénomènes impressionnants : nouvelles longueurs d'onde, modification de l'intensité et distorsion des faisceaux. Ce nouveau domaine a été riche en applications photoniques diverses. La conception de limiteur ou de commutateur optique ultra rapide a pu être utile dans de nombreux domaines, entre autres dans les télécommunications, le biomédical, le traitement et le stockage de l'information ou encore plus généralement les capteurs. Dans le domaine des fibres optiques, l'effet Kerr optique a permis de transporter l'information sous forme de solitons. Mais parfois cet effet de focalisation peut être néfaste et endommager les systèmes optiques surtout dans les lasers utilisés en conditions extrêmes. C'est pourquoi la connaissance précise de l'indice de réfraction non linéaire des matériaux est un enjeu crucial.

Nous avons vu que lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique peu intense le nuage électronique est perturbé de façon linéaire c'est-à-dire suivant une oscillation harmonique forcée. En revanche, dès lors que l'amplitude du champ augmente, la déformation du nuage électronique ne suit plus une variation linéaire et le phénomène devient anharmonique. Afin de suivre cette déformation, de nouvelles fréquences, génération de seconde ou troisième harmoniques, vont apparaître ainsi que d'autres phénomènes que l'on caractérise par des nouveaux tenseurs de susceptibilités non linéaires d'ordre supérieur. Ce mécanisme présent dans tous les matériaux contribue à l'apparition d'une modification de l'indice induite par et sur les faisceaux lumineux.

La polarisation du milieu ne varie donc plus linéairement par rapport au champ électrique. La polarisation est une fonction f non linéaire du champ appliqué :

$$P(t) = f(E(t)) \quad (2.17)$$

Par exemple pour un champ sinusoïdal appliqué de la forme $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, la polarisation du milieu peut s'écrire comme la somme de fonctions sinusoïdales en $n\omega t$ avec n entier :

$$P(t) = \sum P^{(n)} \cos(n\omega t) \quad (2.18)$$

Notre signal va contenir dès lors des harmoniques de la fréquence fondamentale comme $2\omega, 3\omega$, etc.

Une des conséquences de ce régime NL est que le matériau va générer de nouvelles fréquences et donc de nouvelles longueurs d'ondes rayonnées.

Un développement limité décrit mathématiquement cette fonction non linéaire :

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \epsilon_0 \chi^{(2)} EE + \epsilon_0 \chi^{(3)} EEE + \dots, \quad (2.19)$$

où ϵ_0 est la permittivité de vide. Le premier terme de susceptibilité $\chi^{(1)}$ est une grandeur sans dimension qui est de l'ordre de l'unité qui décrit les phénomènes linéaires, le deuxième terme $\chi^{(2)}$ a la dimension de l'inverse du champ électrique (m/V), qui correspond à la susceptibilité du second ordre, et le terme $\chi^{(3)}$ a la dimension de l'inverse du carré du champ dont l'unité est m^2/V^2 et correspond à la susceptibilité du troisième ordre. Comme les milieux ne sont pas forcément isotropes, ces susceptibilités sont représentées par des tenseurs suivant les différentes directions, on pourra décrire plus généralement les composantes de la polarisation par :

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j + \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (2.20)$$

On précisera que les effets liés aux non linéarités d'ordre 2 (plus généralement les effets NL d'ordres pairs) n'existent pas dans les milieux centrosymétriques tels que les molécules avec un centre de symétrie que nous étudierons. De plus nous nous intéresserons uniquement à des milieux homogènes, ce qui simplifiera fortement le phénomène de propagation dans les milieux non linéaires par rapport au cas général. Rappelons que le tenseur $\chi^{(3)}$ est un tenseur de rang 4 composé théoriquement de $3^4 = 81$ éléments qui, dans notre étude, se réduiront à seulement 3 éléments indépendants. Ce tenseur est présent dans tous les matériaux. Le tableau suivant récapitule les principaux effets des différents tenseurs de susceptibilités.

		Effets générés
$\chi^{(1)}$	Optique linéaire	Dispersion ; absorption
$\chi^{(2)}$	Optique non linéaire quadratique	Doublage de fréquence, effet Pockels
$\chi^{(3)}$	Optique non linéaire du troisième ordre	Génération de troisième harmonique, effet Kerr, auto-focalisation, absorption à deux photons, absorption saturable

Tableau 2.1 – Principaux effets des susceptibilités linéaires et non linéaires

2.3.2. Susceptibilité et effet non linéaire du troisième ordre

Considérons un milieu isotrope soumis à une onde plane de fréquence ω polarisée linéairement et se propageant suivant z , et où les effets non linéaires du troisième ordre sont les seuls présents. La polarisation du troisième ordre est donnée par la relation:

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega) = 3\epsilon_0\chi^{(3)}\mathbf{E}^3(\omega) \quad (2.21)$$

$\chi^{(3)}$ est une grandeur complexe qui décrit les effets NL du troisième ordre au niveau macroscopique et peut s'exprimer sous la forme:

$$\chi^{(3)} = \text{Re}(\chi^{(3)}) + i\text{Im}(\chi^{(3)}) \quad (2.22)$$

La polarisation totale de notre matériau dépend de la susceptibilité effective : $P(\omega) = \epsilon_0 \chi_{\text{eff}} E(\omega)$ qui, en l'absence de $\chi^{(2)}$, s'écrit :

$$\chi_{\text{eff}} = \chi^{(1)} + \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 \quad (2.23)$$

Nous pouvons définir un indice de réfraction à l'aide de la susceptibilité effective du matériau comme nous avons défini précédemment l'indice de réfraction linéaire (ici noté n_0) par :

$$n = \text{Re} \sqrt{1 + \chi_{\text{eff}}} \approx n_0 + \frac{3}{2n_0} \chi_R^{(3)} |E(\omega)|^2 \quad (2.24)$$

En considérant l'intensité I , la variation de l'indice de réfraction du milieu appelé, aussi effet Kerr optique, peut être décrite par :

$$\Delta n = n - n_0 = n_2 I \quad (2.25)$$

où n_2 est l'indice de réfraction non linéaire du troisième ordre exprimé en ($\text{m}^2 \text{W}^{-1}$) dans les unités du SI. Il est relié à la partie réelle de la susceptibilité du troisième ordre par la relation:

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \chi_{\text{Réal}}^{(3)} \quad (2.26)$$

La partie imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre est quant à elle reliée aux phénomènes d'absorption non linéaire (ANL). Elle va modifier le coefficient de transmission du matériau en fonction de l'intensité. La loi de Beer-Lambert [Eq. (2.4)] peut se généraliser à l'optique non linéaire :

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

où z est suivant l'axe de propagation de la lumière dans l'échantillon. Le coefficient β , défini en m W^{-1} dans le SI, est lié à la partie imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre par la relation suivante :

$$\beta = \frac{3\pi}{n_0^2 \epsilon_0 c \lambda} \chi_{\text{Im}}^{(3)} \quad (2.28)$$

Dans le cas d'une symétrie circulaire, en tenant compte d'un profil spatial de l'intensité $I(r, z)$ en fonction de la coordonnée radiale r , l'indice de réfraction s'écrit sous la forme

$$n(r, z) = n_0 + n_2 I(r, z), \quad (2.29)$$

où n_2 représente l'indice de réfraction non linéaire du troisième ordre [Eq. (2.26)].

Pour comprendre les phénomènes engendrés par l'effet Kerr, considérons une distribution transverse gaussienne de l'intensité du faisceau incident :

$$I(r, z) = I_{\text{max}} \exp(-r^2). \quad (2.30)$$

Lorsque ce faisceau laser intense – quelques GW cm^{-2} – traverse un milieu suffisamment non linéaire, ce dernier induit par effet Kerr une variation de phase ayant le même profil que cette répartition d'intensité, provoquant ainsi, à l'instar d'une lentille, une focalisation du faisceau. La différence de marche d'un rayon repéré radialement par le rayon r à la traversée d'une épaisseur ΔL du milieu non linéaire devient

$$\Delta OPD(r) = \Delta L \left[n_0 + n_2 I_{\text{max}} \exp(-r^2) \right]. \quad (2.31)$$

Par conséquent, les rayons paraxiaux vont subir un retard plus important que les rayons périphériques. Il va y avoir focalisation si $n_2 > 0$ ou défocalisation si $n_2 < 0$. La lumière agit sur sa propre propagation en modifiant l'indice du matériau qu'elle traverse. Ce déphasage non linéaire agit comme une lentille :

$$\Delta\varphi_{NL}(r) = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I(r)L \quad (2.32)$$

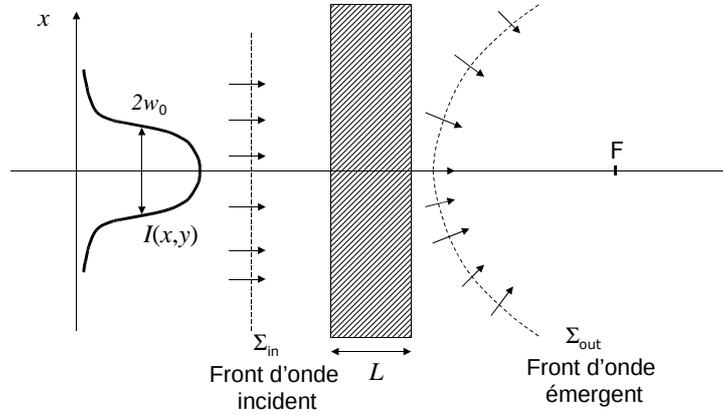


Figure 2.2 – Courbure du front d'onde par effet Kerr optique lors de la propagation d'une onde d'intensité $I(x,y)$ et de largeur $2w_0$ à travers le milieu NL d'épaisseur L . Le point F correspond au point de focalisation du front d'onde.

2.3.3. Phénomènes provoquant une variation de l'indice de réfraction

Nous avons vu que la réponse non linéaire du milieu comporte des mécanismes intrinsèques et dont le temps de réponse peut être quasi instantané (de l'ordre de la femtoseconde) lorsque celle-ci est liée à une contribution électronique. L'orientation moléculaire peut cependant jouer un rôle important dans les mécanismes non linéaires comme dans la plupart des liquides et plus particulièrement dans le CS_2 . Son indice non linéaire dans le régime picoseconde est de $3 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ à 1064 nm d'après [1]. Il sert souvent de référence dans la mesure des matériaux non linéaires.

D'autres mécanismes contribuent à la variation d'indice photo-induit dans les matériaux. Par exemple le phénomène d'électrostriction provenant de la compression du milieu par le champ électrique et donc de son changement de densité $\Delta\rho$ à partir d'une densité initiale ρ_0 , peut aussi apporter une contribution supplémentaire à l'indice non linéaire.

$$\Delta n \approx \frac{\gamma_e}{2\rho_0 n_0} \Delta \rho \quad (2.33)$$

où γ_e est la constante électrostrictive. Sa contribution est souvent moindre que la contribution électronique mais n'est pas forcément négligeable lors d'impulsions nanosecondes.

Aussi, dès lors qu'un matériau possède une bande d'absorption à la longueur d'onde incidente, une partie de cette énergie va être dissipée sous forme thermique. L'élévation de température fait varier son indice de réfraction. On observe alors une distorsion de la phase par effet thermique avec un coefficient de variation d'indice de réfraction $\frac{\delta n}{\delta T} [^{\circ}C^{-1}]$ négatif dans la plupart des liquides et des solides. On peut exprimer cette modification d'indice lors d'une augmentation de température ΔT par

$$\Delta n_{Thermique} = \left(\frac{\delta n}{\delta T} \right)_{\rho} \Delta T. \quad (2.34)$$

Elle provoque un déphasage pour une longueur d'onde λ dans un milieu d'épaisseur L :

$$\Delta \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} L \Delta n \quad (2.35)$$

Ce phénomène reste négligeable dans les matériaux non linéaires lors d'utilisation d'impulsions laser picosecondes si le taux de répétition n'est pas trop élevé ($< 10k$ Hz). Il est pourtant bien présent et utile dans certaines applications utilisant des lasers continus (CW). Une application intéressante de filtrage spatial est proposée à l'aide d'une solution à base de porphyrine pour améliorer le contraste de phase pour l'imagerie [24]. Ce filtre placé dans le plan de Fourier a l'avantage de ne pas nécessiter de centrage pour effectuer le déphasage des différentes fréquences spatiales contrairement à la méthode originelle du contraste de phase de Zernike [3]. Une autre application de cette variation d'indice consiste à utiliser la solution de porphyrine comme limiteur optique de faible seuil ($< 0,3$ mW pour un temps de réponse de

5 ms avec un laser He-Ne à 632.8 nm) sous l'effet d'une lentille thermique divergente [25] puisque le n_2 équivalent est négatif.

Nous voyons que tous ces mécanismes contribuent à une polarisation non linéaire du milieu et entraînent une variation effective de l'indice de réfraction dépendante de l'intensité incidente que l'on peut écrire :

$$n = n_0 + n_{2(eff)} I \quad (2.36)$$

Chacun de ces phénomènes possède son propre temps de réponse. Les effets engendrés dépendent aussi de la durée d'exposition au champ électromagnétique. Nous pouvons voir l'ordre de grandeur des valeurs de ces différentes contributions dans le tableau 2.2 permettant ainsi dans certain cas de les dissocier.

Mécanisme	$n_{2(eff)}$ (m^2/W)	$\chi^{(3)}$ (m^2/V^2)	Temps de réponse
Electronique	10^{-20}	10^{-22}	10^{-15}
Réorientation moléculaire	10^{-18}	10^{-20}	10^{-12}
Electrostriction	10^{-18}	10^{-20}	10^{-9}
Effet thermique	10^{-10}	10^{-12}	10^{-9}

Tableau 2.2 – Valeurs typiques de l'indice de réfraction non linéaire et du temps de réponse

2.3.4. Interprétation de la transmittance non linéaire d'ordre 3

Tout d'abord, supposons que les effets non linéaires d'ordres supérieurs à 3 sont négligeables. Cette approximation n'est valide que si les intensités incidentes restent inférieures à un certain seuil. Dans le

domaine de la picoseconde et à une fréquence de tirs ne dépassant pas le 10 Hz, les effets thermiques peuvent aussi être négligés.

Notons que, comme c'est le cas dans la plupart des méthodes de mesures en optique non linéaire, les quantités mesurées sont moyennées temporellement sur l'intervalle de temps nécessaire à la détection du signal optique. La détermination précise des coefficients non linéaires dépend de la caractérisation précise de la source laser en termes de stabilité au niveau du profil spatial, du profil temporel, énergie ou puissance dans chaque impulsion. De plus, parce que différents mécanismes répondent à des échelles de temps différentes, les mesures temporellement moyennées englobent souvent plusieurs mécanismes qui rentrent en compétition, ce qui engendre des résultats dépendant de la forme spatiotemporelle du profil.

On suppose donc ici une non-linéarité d'ordre 3 (une réponse en $\chi^{(3)}$ ultra-rapide de type électronique) et on considère des échantillons présentant :

- une absorption linéaire définie par α (m^{-1})
- une absorption non linéaire à deux photons (2PA) définie par β (m/W)
- un coefficient d'indice non linéaire défini par n_2 (m^2/W)

Lorsque le milieu non linéaire est "mince" (pas de diffraction à l'intérieur de l'échantillon), et si l'on adopte l'approximation de l'enveloppe lentement variable par rapport à la période de la longueur d'onde, le problème se simplifie considérablement et l'amplitude complexe \underline{E}_L du champ à la sortie de l'échantillon peut être écrite en fonction de celle qui se trouve à l'entrée, \underline{E} , suivant [26],

$$\underline{E}_L(r) = \underline{E}(r) e^{-\alpha L/2} \left[1 + q(r) \right]^{\left(\frac{ikn_2}{\beta} \frac{1}{2} \right)} \quad (2.37)$$

$$q(r) = \beta L_{\text{eff}} I(r) \quad \text{avec} \quad L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha \quad (2.38)$$

où r est la coordonnée radiale dans le plan transverse Oxy perpendiculaire à l'axe de propagation de la lumière Oz , L est l'épaisseur de l'échantillon, $k = 2\pi/\lambda$, où λ est la longueur d'onde, est le vecteur d'onde,

$I(r)$ représente l'intensité à l'intérieur de l'échantillon (après évaluation des pertes dues aux réflexions de Fresnel sur la première face de l'échantillon) et L_{eff} représente la longueur effective en tenant compte de l'absorption linéaire α .

Définissons la réponse du milieu non linéaire comme une transmittance \underline{T} à valeurs complexes (afin de simplifier les calculs ultérieurement) en faisant le rapport entre l'amplitude du champ à la sortie et celle à l'entrée :

$$\underline{T}(r) = T(r) \exp[i\Delta\varphi_{NL}(r)] = \frac{\underline{E}_L(r)}{\underline{E}(r)} \quad (2.39)$$

Soit $I_L(r)$ l'intensité au niveau de la face de sortie. En comparant les relations (2.39) et (2.37), il apparait que le déphasage non linéaire du faisceau et la transmittance non linéaire en amplitude peuvent être écrits sous la forme :

$$T(r) = \left[\frac{I_L(r)}{I(r)} \right]^{\frac{1}{2}} = \left\{ e^{\alpha L} [1 + q(r)] \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.40)$$

$$\Delta\varphi_{NL}(r) = \frac{kn_2}{\beta} \ln[1 + q(r)] \quad (2.41)$$

Notons à ce stade que la relation (2.43) peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{NL}(r) &= kL_{eff}n_2I(r) \frac{\ln[1 + q(r)]}{q(r)} \\ \Delta\varphi_{NL}(r) &= kL_{eff}n_2I_{eff}(r) \end{aligned} \quad (2.42)$$

où

$$I_{eff}(r) = I(r) \frac{\ln[1 + q(r)]}{q(r)} \quad (2.43)$$

La dernière égalité dans la relation (2.42) exprime physiquement le fait que le déphasage non linéaire dépend d'une intensité effective I_{eff} , réellement perçue par le milieu, compte tenu de l'absorption, linéaire (α) et non linéaire (β), par l'intermédiaire de la relation (2.43). Il est facile de vérifier analytiquement que, dans le cas particulier où l'absorption est inexistante ($\alpha = \beta = 0$), la relation (2.43) se réduit à $I_{eff}(r) = I(r)$.

2.4. Techniques de mesures du déphasage non linéaire

De nombreuses techniques ont été utilisées pour la caractérisation de la réponse non linéaire du troisième ordre : mélange quatre ondes [27, 28], ellipsométrie Kerr [29], interférométrie non linéaire résolue dans le temps [30, 31], filtrage non linéaire par imagerie $4f$ [32] [33], méthode d'imagerie de lumière diffractée SLIM [34], Z-scan [1], etc. La technique Z-scan est la plus largement utilisée par la communauté traitant de l'optique non linéaire. Elle a l'avantage d'être simple à installer (du moins sur le papier), et d'avoir (dans certaines conditions expérimentales) une bonne sensibilité. Un autre atout de cette méthode est la simplicité des formules à appliquer pour obtenir la variation d'indice non linéaire et la variation de l'absorption non linéaire à partir des données expérimentales sans avoir besoin de faire un lourd traitement numérique. Cependant, il faut reconnaître que cette méthode, ainsi que toutes les autres, sont sensibles à tous les mécanismes en optique non linéaire qui donnent lieu à un changement d'indice et/ou d'absorption. Par suite, déterminer le processus physique caché et responsable des données relevées n'est pas toujours très aisé. Il est souvent nécessaire de faire une série d'expériences en modifiant certains paramètres : durée d'impulsion, longueur d'onde, géométries focales, etc., de façon à lever l'indétermination sur les mécanismes physiques sous-jacents.

Parmi les méthodes adaptées à la mesure d'un déphasage NL photo induit, nous allons décrire brièvement les techniques de mesure suivantes en renvoyant le lecteur aux références citées pour plus de détails:

- Mélange quatre ondes
- Méthodes interférométriques
- Méthode par distorsion de faisceau

2.4.1. Mélange quatre ondes

La méthode du mélange quatre ondes permet d'étudier avec précision tous les termes du tenseur de susceptibilité non linéaire du troisième ordre grâce à l'interaction de plusieurs ondes à des pulsations différentes. Cette méthode fut la première employée. Elle est issue des expérimentations de Maker et Terhune [35] en 1965 et repose sur l'étude spectrale des pulsations des ondes mélangées. En fonction de la configuration de la technique employée en mode dégénéré (DFWM) il est possible de remonter à tous les éléments qui composent le tenseur de susceptibilité d'un cristal à symétrie cubique. L'inconvénient de cette méthode est néanmoins la nécessité d'avoir un matériau de référence pour calibrer la mesure de n_2 . Nous n'aborderons pas en détail cette méthode non seulement parce son montage n'est pas des plus simple mais surtout parce qu'elle ne permet pas de remonter directement à l'indice non linéaire de façon absolue, c'est à dire en ne décrivant que l'effet Kerr. On ne peut pas séparer dans le signal mesuré l'absorption de la réfraction non linéaire. Malgré une simplification de cette méthode de mélange quatre ondes dégénérés étudié récemment dans un montage $4f$ Z-scan [36] au laboratoire nous n'avons pas trouvé utile, pour les mêmes raisons, d'approfondir cette technique qui donne un signal mixte.

2.4.2. Méthode interférométrique

Quelques méthodes interférométriques ont été employées pour la mesure de la variation d'indice photo-induit dans un matériau non linéaire. De type Michelson [37, 38] ou bien Mach-Zehnder [13], ces méthodes reposent sur le principe d'interférence à deux faisceaux par division d'amplitude. La configuration Mach-Zehnder est préconisée car elle a l'avantage de n'effectuer qu'une seule traversée de l'échantillon. Les configurations possibles d'un tel montage peuvent ensuite différer sur la façon d'engendrer et de lire les non-linéarités dans l'échantillon, soit à l'aide d'un faisceau unique utilisé comme pompe et sonde, soit en configuration pompe – sonde avec deux faisceaux distincts issus d'une même source.

Au sein du laboratoire, une technique de mesure de susceptibilité du troisième ordre a été élaborée à l'aide d'un montage Mach-Zehnder [13] type pompe-sonde décrit en Figure 2.3. L'excitation lumineuse y est fournie par un laser Nd-YAG à modes bloqués délivrant des impulsions de 30 picosecondes à la longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm ou $\lambda = 532$ nm. La fréquence maximum des impulsions est de 1 Hz. L'intensité à l'entrée peut être modulée à l'aide d'une lame $\lambda/2$ et d'un prisme de Glan-Taylor (ne figurant pas sur la figure) et ceci pour conserver une polarisation rectiligne des faisceaux utilisés dans le montage.

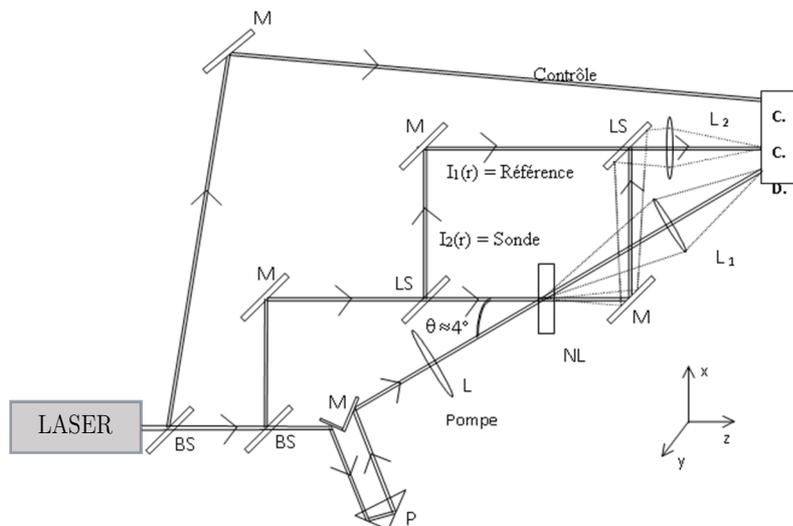


Figure 2.3 – Montage expérimental utilisant un Mach-Zehnder pour la mesure des non linéarités. M: miroirs; NL: milieu non linéaire; L_i : lentilles; LS: lames semi-transparentes; BS : lame séparatrice; P: prisme.

À l'entrée du montage, une première lame séparatrice prélève une partie du faisceau pour calculer de façon précise l'intensité dans le matériau et pour normaliser les acquisitions. La deuxième séparatrice transmet la pompe de forte intensité et en réfléchit 10% environ pour alimenter le Mach-Zehnder. La pompe et la sonde sont spatialement superposées dans le milieu NL sous un angle suffisamment petit (typiquement, 4°). La taille du faisceau pompe est de $120 \mu\text{m}$ et la sonde de 8 mm de diamètre. La présence d'une ligne à retard à l'aide du prisme P permet d'ajuster le recouvrement temporel de la pompe avec la sonde à l'entrée du matériau. À l'entrée de l'échantillon, dans le plan focal de la lentille L (typiquement, une focale $f = 20 \text{ cm}$), l'intensité pic peut atteindre 10^{16} W/m^2 . Sa valeur est ajustée en fonction de la non linéarité de l'échantillon (10^{12} - 10^{13} W/m^2 pour 1 mm de CS_2 ce qui correspond à un déphasage non linéaire maximum compris entre 35 et 350 mrad lorsque $\lambda = 0,532 \mu\text{m}$). Les paramètres géométriques du Mach-Zehnder sont ajustés ainsi que les focales de L_1 et L_2 de façon à acquérir les images données par ces lentilles avec le même grossissement $G = 2$. De cette façon, il est possible de comparer directement l'image donnée par L_1 de la pompe et les images des non-linéarités calculées à partir de l'altération dans le champ des franges en sortie de l'interféromètre et ceci avec la même échelle.

Plaçons-nous dans la situation de la figure 2.3. Le premier bras du Mach-Zehnder est utilisé comme référence. Soit $I_1[r(x, y)]$ l'intensité de ce faisceau référence. Le second bras est utilisé comme

faisceau sonde, son intensité est notée $I_2(\mathbf{r})$. Le milieu non linéaire (NL) est éclairé avec une pompe focalisée (à l'aide de la lentille L). À la sortie du système, la figure d'interférence $I_{NL}(x, y)$ est enregistrée sur la caméra CCD placée dans le plan Oxy. Théoriquement cette intensité est donnée par la relation suivante :

$$I_{NL}(x, y) = I_1(x, y) + I_2(x, y)T(x, y)^2 + 2T(x, y)\sqrt{I_1 I_2} \cos[\varphi_L + \varphi_{NL}(x, y)] \quad (2.44)$$

Physiquement, une altération des franges se produit localement dans une petite région de la figure d'interférence où se produit l'impact du faisceau pompe. Ces altérations locales sont une combinaison d'un déplacement local des franges dû au déphasage non linéaire ($\varphi_{NL}(x, y)$) et d'une modification locale dans la visibilité des franges attribuée à l'absorption non linéaire (liée à $T(x, y)$). Tout le problème revient à extraire de la relation précédente l'information correspondante aux non-linéarités : $T(x, y)$ et $\varphi_{NL}(x, y)$. La méthode employée pour cela utilise la transformée de Fourier spatiale (FT) de la figure d'interférence I_{NL} [Eq. (2.44)] pour extraire \underline{T} .

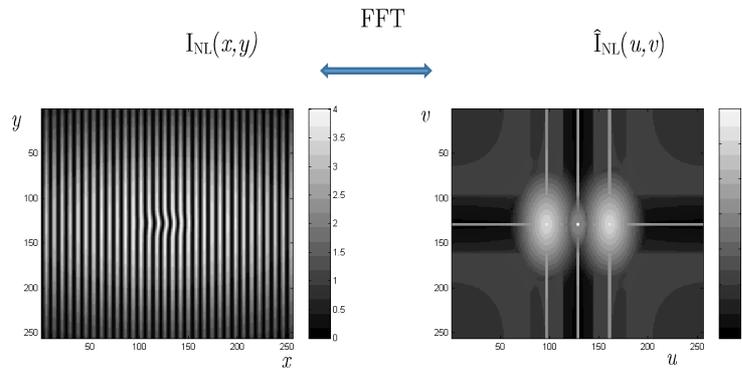


Figure 2.4 – Interférogramme $I_{NL}(x, y)$ et sa représentation spectrale $\hat{I}_{NL}(u, v)$

Dans la figure 2.4 ci-dessus à gauche, on peut voir la simulation de la déformation locale des franges dans le cas où $(\varphi_{NL})_{\text{Max}} = \pi/2$ ($n_2 > 0$, $\alpha = \beta = 0$). Le faisceau incident est gaussien. Il est considéré deux fois plus large dans la direction de x. À droite, dans cette même figure, se trouve l'intensité spectrale de la figure d'interférence précédente. Le logarithme à base 10 de \hat{I}_{NL} permet de mieux contraster les trois

régions où le spectre est différent de zéro. En effet la région centrale représente le fond continu dans l'image (fréquence spatiale nulle) et n'a aucun intérêt pour la suite. Les deux autres régions symétriques, situées à la fréquence spatiale $\pm u_0$ (inversement proportionnelle à l'interfrange i et représentant la TF de la fonction cosinus issue des interférences entre les deux bras du Mach-Zehnder), contiennent l'information sur les non-linéarités induites. En considérant la partie du spectre autour de u_0 et en effectuant la transformée de Fourier inverse sur cette partie uniquement, il est possible théoriquement de trouver l'expression :

$$\sqrt{I_1 I_2} \cdot \underline{T}(x, y) \quad (2.45)$$

où les fonctions recherchées $T(x, y)$ et $\varphi_{NL}(x, y)$ qui représentent le module et l'argument de \underline{T} sont extraites de l'intensité de la figure d'interférence $I_{NL}(x, y)$. Voici ci-dessous, illustré sur la figure 2.5, le déphasage non linéaire extrait de la figure d'interférence donnée en exemple figure 2.4 :

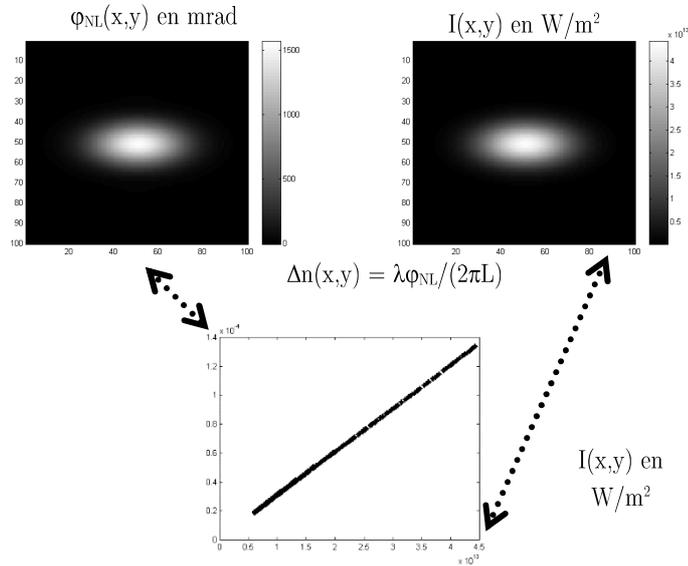


Figure 2.5 – En haut à gauche : répartition spatiale du déphasage non linéaire après traitement d'images. En haut à droite : intensité incidente. En bas : variation de l'indice non linéaire en fonction de l'intensité ($\lambda=0,5 \mu m$, $L=1 \text{ mm}$). La pente de cette droite mesure directement le coefficient n_2 ($n_2 = 3 \times 10^{-18} m^2 W^{-1}$).

On voit que, dans cet exemple idéal, la variation d'indice non linéaire est tout à fait linéaire par rapport à l'intensité et ceci quel que soit le point (x, y) que l'on considère dans les images de la figure 2.5.

En pratique, la mesure de n_2 est donnée par la pente de la droite des moindres carrés considérée sur le nuage de points obtenus expérimentalement.

2.4.3. Méthode de mesure par la distorsion du faisceau

C'est l'étude de la déformation d'un faisceau intense en sortie d'un milieu non linéaire. Également nommée effet Kerr optique, elle a trouvé de nombreuses applications permettant par exemple pour limiter la puissance d'un faisceau en provoquant son élargissement [39]. Cette propriété a été exploitée pour la mesure de l'indice non linéaire avec la méthode Z-scan. Rappelons que cette dernière est basée sur la déformation du faisceau en champ lointain. Plus particulièrement, elle consiste à déplacer l'échantillon autour du point de focalisation pour observer les modifications de son comportement dues à l'apparition d'un indice non linéaire. À l'origine de cette méthode, la sensibilité sur la mesure de la variation du chemin optique était de l'ordre de $\lambda/250$.

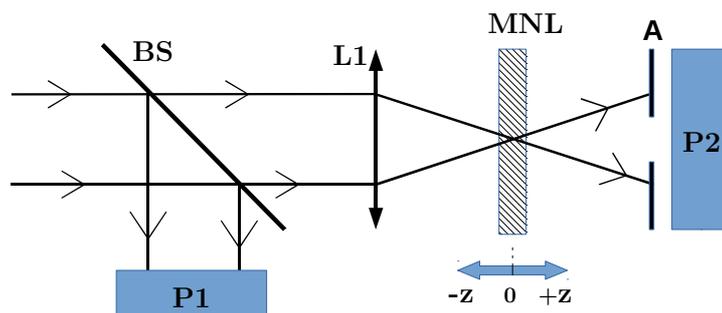


Figure 2.6 – Montage expérimental original Z-scan; BS: lame séparatrice; L1: lentille; P1 et P2: photodétecteurs; MNL: milieu non linéaire; A: ouverture finie.

Le montage simplifié de la figure 2.1 montre une lame séparatrice (BS) qui prélève une partie du faisceau incident sur une première photodiode (P1) pour mesurer l'intensité du faisceau, l'autre partie du faisceau est focalisée par une lentille (L1) dans le milieu non linéaire. En déplaçant l'échantillon le long de l'axe de propagation z on mesure pour chaque position l'énergie transmise normalisée (E_2/E_1). La présence ou non du diaphragme (A) permet de mesurer soit l'indice de réfraction non linéaire, soit le coefficient d'absorption. L'effet NL observé dépend du profil spatial du faisceau et de l'intensité du faisceau laser, donc de la position de l'échantillon (d'épaisseur généralement égale à 1 mm) par rapport

au foyer de la lentille. En s'appuyant sur le fait qu'un faisceau à l'entrée est le plus souvent Gaussien, le signal transmis voit son amplitude et sa phase modifiées par la variation photo-induite dans le milieu. La réponse caractéristique de cet effet en présence d'un diaphragme (A) est représentée par la courbe de transmission normalisée (voir figure 2.7).

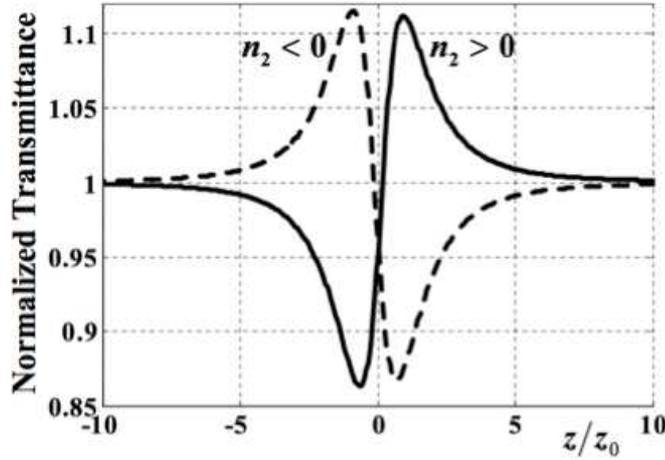


Figure 2.7 – Transmittance normalisée du montage Z-scan pour $n_2 > 0$ (ligne pleine) et $n_2 < 0$ (ligne pointillée).

La trace de cette transmittance est caractérisée par un minimum suivi d'un maximum pour une non-linéarité positive et par un maximum suivi d'un minimum pour une non-linéarité négative, donnant ainsi le signe de l'indice n_2 . Sheik-Bahae et al. [1] ont montré qu'un paramètre expérimental utile était le ΔT_{pv} qui correspond à la différence entre maximum et le minimum dans cette courbe. Il permet d'une façon simple de déterminer n_2 pour un déphasage $|\Delta\phi| < \pi$ par la formule :

$$\Delta T_{pv} = 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta\phi_0| \quad (2.46)$$

avec S la transmittance linéaire de l'ouverture du diaphragme A

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{\omega_a^2}\right), \quad (2.47)$$

r_a , le rayon de l'ouverture A et ω_a , le col du faisceau au niveau de A (*beam waist*)

$$|\Delta\varphi_0| = kL_{eff}I_0n_2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)L_{eff}I_0n_2 \quad (2.48)$$

où I_0 est l'intensité pic central au foyer à $z = 0$.

Donc si nous pouvons mesurer ΔT_{pv} à 1% près, dans le cas où $S \approx 0$, le déphasage non linéaire relatif est de 25 mrad. Cela correspond à une différence de chemin optique de $\Delta(nL)=\lambda/250$, ce qui rend cette méthode très sensible. La sensibilité de la méthode est définie comme le rapport entre le plus petit changement de transmission et le déphasage non linéaire induit $\Delta\varphi$, elle serait alors de 0.406.

Mais la mesure d'une si faible variation est critique lorsque la qualité optique des échantillons est insuffisante, l'influence de la "propreté" spatiale du faisceau laser est aussi un critère important. C'est pour cela qu'une mesure en régime linéaire est soustraite à cette mesure Z-scan pour en déduire ces défauts intrinsèques. D'autre part afin d'assurer une linéarité entre ΔT_{pv} et $|\Delta\varphi_0|$ il est nécessaire de tenir compte d'un facteur de moyenne afin de rendre compte de l'enveloppe temporelle de l'impulsion. Par exemple pour une impulsion de forme Gaussienne, on a $\langle\Delta\varphi_0\rangle = \Delta\varphi_0/\sqrt{2}$.

La configuration de Z-scan en présence du diaphragme nous permet de remonter à l'indice de réfraction non linéaire à partir de $\Delta\varphi_0$ (configuration Closed Aperture que l'on notera CA) dans le cas d'une épaisseur d'échantillon faible devant la longueur de Rayleigh du faisceau incident et pour une valeur de déphasage ne dépassant pas $\pi/2$ (d'après les simulations faites dans [1]).

En présence d'une absorption NL à 2PA ($\beta \neq 0$) il faut en tenir compte dans le déphasage NL [Eq. (2.42)]. La courbe de transmission CA de Z-scan est modifiée comme le montre la courbe en trait plein dans la figure 2.8. Le pic de transmission va diminuer et le creux va augmenter. Dans ce cas il faut mesurer séparément l'absorption, puis la réfraction NL. Pour ce faire, il est proposé dans [1] de faire la mesure sans le diaphragme afin de prendre en considération tout le faisceau transmis et obtenir le signal caractéristique « Open Aperture » (OA) (trait en pointillé) qui ne sera plus sensible à la réfraction non linéaire. À partir de ces deux courbes de Z-scan ($S = 1$ et $S < 1$), il est possible de mesurer l'indice de

réfraction non linéaire en divisant la courbe CA par celle OA des Z-scans. La mesure du ΔT_{pv} est ainsi relative au seul effet réfractif comme le montre la courbe résultante de la division en trait de la figure 2.8.

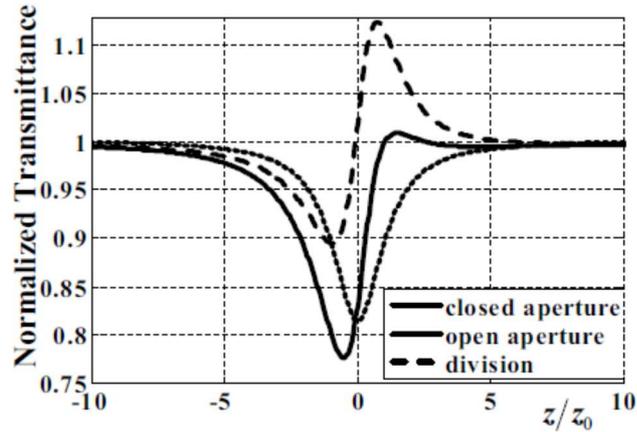


Figure 2.8 – Courbe de transmission de la méthode Z-scan en CA ($S=0.4$) en trait plein, le OA Z-scan ($S=1$) en tirets et la courbe en pointillés obtenue par la division du CA avec le OA.

2.4.4. Variantes de la technique Z-scan

Depuis l'apparition de la méthode Z-scan, de nombreuses méthodes alternatives ont vu le jour. Certaines utilisent différents types de profil du faisceau à l'entrée du montage (type "top hat") [40], d'autres suggèrent la mesure du diamètre du faisceau en sortie (D4 σ Z-scan)[15] ou bien la méthode Baryscan [41] qui utilise un détecteur de position couplé à une lame de rasoir coupant le faisceau de sortie en deux, ce qui permet de rendre compte des non linéarités.

Une des toutes premières techniques permettant d'accroître la sensibilité de la mesure fut proposée par l'équipe de E. W. Van Stryland avec son Eclipsed-Z-scan [42]. En obstruant la partie centrale de la lumière transmise en champ lointain par un disque il est possible d'accroître le contraste de la diffraction non linéaire au niveau des ailes du profil de l'intensité qui est gaussien. En utilisant la même analyse que pour la méthode Z-scan la sensibilité est accrue et la relation linéaire liant le ΔT_{pv} et $|\Delta \varphi_0|$ devient:

$$\Delta T_{pv} = 0.68(1 - S)^{-0.44} |\Delta \varphi_0| \quad (2.49)$$

Il est montré dans [42] que dans certaines conditions expérimentales, telles que $|\Delta \varphi_0| < 0.2$ et $0.98 < S < 0.995$, le EZ-scan est capable de détecter une distorsion du front d'onde de $\lambda/10^4$. C'est dire que, pour un film d'épaisseur $L \approx \lambda$, la variation d'indice mesurable est de l'ordre de $\Delta n \approx 10^{-4}$, ce qui est tout à fait suffisant pour la caractérisation des effets non linéaires dans les couches minces. Néanmoins, il n'a jamais été reporté de mesures faites sur les films à l'aide de cette méthode, même par l'équipe qui était à l'origine de cette technique. En effet la sensibilité élevée contribue à augmenter le bruit ce qui rend la méthode peu fiable.

Un autre procédé intéressant consiste en l'utilisation d'un faisceau dont la répartition spatiale est uniforme. Souhaité gaussien, le profil laser de mode TEM₀₀ n'est pas toujours atteint et il est donc plus pratique d'étaler le faisceau et de ne prendre qu'une partie homogène à l'aide d'un diaphragme. Ce procédé, nommé "Top Hat" [40] est très pratique pour modifier facilement la distance Rayleigh au niveau de la région de focalisation en modifiant le diamètre du diaphragme d . Un tel faisceau focalisé par une lentille de distance focale f va produire une tâche d'Airy de rayon $1.22\lambda f/d$. En choisissant le col du faisceau (*waist*) correspondant à $\omega_0 = \lambda f/d$, ceci donne une longueur de Rayleigh $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$ au foyer. La répartition de l'amplitude au niveau de la tâche d'Airy s'écrit :

$$E(r, z = 0) \propto \frac{2J_1(\pi r/\omega_0)}{\pi r/\omega_0}. \quad (2.50)$$

Autour du foyer le long de l'axe z , selon la diffraction de Fresnel, on peut écrire :

$$E(r, z) \propto \frac{2J_1(\pi r/\omega_0)}{\pi r/\omega_0} \otimes \frac{\exp(i\pi r^2/\lambda z)}{\lambda z} \quad (2.51)$$

où J_1 est la fonction de Bessel du premier ordre, \otimes désigne le produit de convolution et r la coordonnée polaire.

Le champ électrique est normalisé de façon à exprimer l'intensité comme $I(r, z) = |E(r, z)|^2$.

À la sortie de l'échantillon, en considérant que la longueur de Rayleigh est plus grande que son épaisseur, nous pouvons définir la distribution du champ électrique:

$$E_e(r, z) = E(r, z) \exp(-\alpha L/2) \exp\left[ikn_2 L_{eff} I(r, z)\right] \quad (2.52)$$

En considérant loin de l'échantillon la distance du diaphragme de sortie (où est placé le photo détecteur), la transformée de Fourier de $E_e(r, z)$ nous renseigne sur le champ lointain à considérer en raison de la diffraction à l'infini.

Dans le cas d'un tel éclairage, les auteurs de [40] montrent que la relation qui lie le déphasage au ΔT_{pv} n'est plus linéaire mais correspond à:

$$|\Delta\varphi_0| = 2.7 \tanh^{-1} \left[\frac{\Delta T_{pv}}{2.8(1-S)^{1.14}} \right] \quad (2.53)$$

et que la sensibilité obtenue avec ce faisceau en "top-hat" est de l'ordre de 2.5 fois supérieure à celle obtenue avec un faisceau Gaussien.

Une différente approche du Z-scan appelé I-scan a été proposée par B. Taheri et al. [43] pour éviter de déplacer l'échantillon pendant la mesure. Ce déplacement peut être source d'erreurs. Cette méthode propose donc de faire varier l'intensité du faisceau incident. Elle est préconisée pour les matériaux inhomogènes ou ayant des défauts car le même endroit de l'échantillon sera exposé à la différence de la méthode Z-scan où l'échantillon interagit tout au long de son parcours sur une surface plus ou moins grande, pouvant ainsi faire apparaître des défauts faussant la mesure.

En 2012, la méthode Dual-arm Z-scan [44] a permis d'atteindre une forte sensibilité. Grâce à cette technique, de petites non-linéarités de solutés peuvent être extraites à partir des grands signaux dus au solvant en effectuant des balayages simultanés à l'aide de deux bras identiques sur deux échantillons,

l'un contenant le solvant et l'autre la solution. L'erreur d'ajustement dans la détermination de la non-linéarité du soluté est réduite car les fluctuations de l'intensité sont les mêmes dans les deux bras et les mesures sont donc corrélées entre le solvant et la solution.

En 2013, la même équipe a publié à propos d'un montage pompe-sonde [45] permettant de résoudre temporellement une réfraction non linéaire ultrarapide par la mesure de la déflexion du faisceau sonde induit par le faisceau pompe. La configuration pompe-sonde permet de réaliser l'étude en fonction de la polarisation. Ceci a abouti à séparer la réponse non linéaire du CS_2 en une réponse non linéaire quasi-instantanée isotropique et une réponse bien connue de réorientation moléculaire beaucoup plus lente.

Une autre méthode récente (en 2015) intitulée NER (Nonlinear Ellipse Rotation) [46] propose de mesurer deux échantillons simultanément dont un sert de référence. L'utilisation d'une courte distance focale entraîne une distance de Rayleigh plus courte que l'épaisseur de l'échantillon et permet alors d'explorer deux échantillons placés en série dans un même passage (scan). De cette façon, il est possible de simultanément sonder une référence et un échantillon inconnu et d'améliorer significativement la détermination relative de la réfraction non linéaire.

Enfin une dernière méthode propose d'analyser les images prises latéralement, du faisceau laser se propageant le long de suspensions liquides hautement diffusantes (SLIM) [34]. Ce qui montre un avantage particulier et complémentaire par rapport à une technique Z-scan qui n'est pas appropriée à la caractérisation de milieux diffusants.

En ce qui concerne les plus récentes améliorations de la résolution de la phase (PDR : Phase Distorsion Résolution) il faut retenir les méthodes $D4\sigma$ Z-scan [15], mesurant à l'aide d'une caméra le diamètre du faisceau en sortie, Dual-arm Z-scan [44], permettant de détecter un déphasage NL du front d'onde de $\lambda/1000$, et enfin la mesure de déflexion de faisceau (pompe-sonde) [45] pouvant atteindre selon certaines interprétations $\lambda/20\ 000$.

Par ailleurs, des études [47, 48] ont montré que, dans les spécimens fragiles, une multitude de tirs laser, même à faible intensité, peut conduire à une ablation de la matière lorsque l'échantillon est proche

du plan focal de la lentille. Ce phénomène d'ablation se manifeste pourtant par une signature Z-scan similaire à une non-linéarité réfractive en raison de la diffraction du faisceau sur le creux qu'il est en train de former. Une altération photochimique du spécimen a pu également être observée [49]. Il peut en résulter une valeur mesurée très différente de celle qu'on obtient quand le spécimen testé n'est pas altéré. Dans ce cas une mesure supplémentaire de l'échantillon est nécessaire pour mettre en évidence ou non ces détériorations.

Nous voyons que le déphasage mesuré par la technique Z-scan est proportionnel à l'épaisseur de l'échantillon qui, dans le cas de couches minces, est très faible. Sans devoir augmenter l'intensité au risque de détériorations, la méthode dérivée Dark-field Z-scan [2] a permis d'accroître notablement la sensibilité. Nous détaillerons dans le chapitre 4 cette nouvelle méthode qui se trouve encore mieux adaptée au milieu absorbant.

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons d'abord présenté la contribution de la phase dans la caractérisation des indices des matériaux. Ensuite, nous avons abordé les nombreuses techniques permettant la caractérisation de milieu non linéaire. La technique Z-scan la plus communément employée a l'avantage, par rapport aux mélange quatre ondes, de donner la valeur algébrique des coefficients non linéaires, que ce soit pour la partie réelle de la susceptibilité d'ordre 3 et pour sa partie imaginaire. Cette technique nécessite un certain nombre de tirs laser dans l'échantillon (typiquement une centaine) avant d'obtenir les coefficients recherchés. Le montage d'imagerie $4f$ employé dans la méthode D4 σ Z-scan a l'avantage d'être peu sensible aux variations d'intensité et de pointé laser et permet des mesures précises de l'intensité grâce au capteur CCD utilisant une simulation théorique simplifiée basée sur l'optique de Fourier. Pouvant bénéficier des avantages de la technique "top hat" elle reste ouverte à de nombreuses possibilités de par la flexibilité du traitement d'images. La bonne qualité optique des échantillons est bien sûr exigée.

Nous avons ensuite détaillé la méthode interférométrique, dont l'avantage principal réside dans le fait que la résolution spatiale obtenue nous permet d'avoir une mesure de n_2 avec un seul tir laser dans le milieu. Le risque de dommages dans l'échantillon est extrêmement limité et le contrôle de la mesure est plus aisé. L'interférométrie est un outil intéressant et permet une sensibilité comparable au Z-scan. Cependant, elle nécessite un montage plus délicat qui est hélas davantage sensible aux instabilités du dispositif. C'est pourquoi nous allons, dans le chapitre suivant, détailler certaines améliorations pouvant être apportées à la mesure par différentes techniques de recouvrement de la phase.

Chapitre 3

Mesure de la phase en interférométrie

3.1. Introduction

La caractérisation de la phase et de l'amplitude d'une onde dans un milieu est, comme nous l'avons mentionné précédemment, fondamentale dans de nombreuses applications scientifiques. L'utilisation d'une technique non invasive telle que l'interférométrie nous permet à l'aide de figures d'interférences d'extraire l'information spatiale de la phase.

De nombreux montages interférométriques de types différents utilisent des acquisitions d'images tels que l'interféromètre de Twyman-Green permettant de cartographier le gradient d'indice à la sortie d'un guide d'onde [50]. La référence [51] décrit un interféromètre à deux fronts d'ondes permettant de mesurer les aberrations de composant optique. Par ailleurs, un autre type d'interféromètre dit de '*shearing*' utilise la diffraction sur un SLM pour déterminer l'amplitude complexe d'un front d'onde [52]. L'interféromètre de Michelson a aussi été utilisé pour mesurer le signe de l'indice non linéaire du polydiacétylène (PTS) [37]. Enfin, l'interféromètre Mach-Zehnder (MZ) a permis de mesurer la distorsion de lentilles axicon, ou de mesurer les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire de cristaux uniaxes [53, 22].

L'interféromètre MZ combiné à une caméra CCD pour l'acquisition d'images a été proposé par G. Boudebs pour la mesure de la susceptibilité du troisième ordre [13]. Par cette méthode pompe/sonde, décrite en détail dans les références [13, 14], il est possible de résoudre spatialement le profil de la variation de phase ainsi que celui de l'absorption non linéaire à l'aide d'un seul tir laser dans le matériau. Un des principaux avantages de cette méthode est de n'utiliser qu'un seul tir laser dans le milieu et ainsi de diminuer les risques d'ablation, de destruction, ou de modification physico-chimique photo-induite

dans les matériaux fragiles. Cette méthode permet d'obtenir une information résolue spatialement en comparant pixel par pixel chacun des profils obtenus avec celui de l'onde pompe incidente. En appliquant la méthode utilisant la transformée de Fourier de franges déformées on peut résoudre spatialement la phase. Un autre avantage est de pouvoir déterminer la réponse temporelle du matériau en retardant progressivement l'arrivée de la pompe par rapport à la sonde.

Afin d'améliorer la résolution spatiale de ce procédé et plus particulièrement dans un MZ nous avons étudié les différentes façons pour y aboutir. Par souci de commodité, nous avons utilisé un laser continu afin d'améliorer la cartographie du déphasage. Le but de cette recherche restait de déterminer le plus finement possible une variation de phase dans un matériau transparent. Il était prévu par la même occasion d'apporter un outil suffisamment précis pour la caractérisation de la propagation de solitons à l'aide d'une cartographie de la phase à la sortie d'un milieu non linéaire. Ce sujet a été partiellement traité dans la thèse de M. Valentin Besse [54] alors qu'il était doctorant au LPhiA.

3.2. Résolution spatiale de la phase dans un montage Mach-Zehnder

3.2.1. Dispositif expérimental

Dans le montage Mach-Zehnder utilisé ici pour caractériser un objet de phase (PO), nous avons employé un modulateur spatial de lumière (SLM) pour effectuer des décalages de phase sur un des bras de l'interféromètre [55]. Ce dispositif MZ utilise un laser He-Ne à 632.8nm comme source cohérente (voir figure 1a). La première lentille et le trou de filtrage joue le rôle de filtre spatial afin de nettoyer le faisceau. Celui-ci est ensuite collimaté à l'aide d'une deuxième lentille puis divisé en un faisceau test qui traverse l'objet de phase (PO) à analyser et un faisceau de référence. Ce dernier arrive sur un miroir qui est remplacé par le SLM de façon à induire le décalage de phase entre les différentes acquisitions. Le SLM est constitué de cristaux liquides devant un écran réfléchissant (LCOS: Liquid Crystal On Silicon). Le pas des pixels est de 8 μm avec un total de 1920x1080. Il est optimisé pour donner un déphasage supérieur à 2π dans le visible avec un maximum de 3.7π à $\lambda = 632 \text{ nm}$. Piloté par une interface

logicielle, il permet via une carte graphique de transposer facilement une matrice de niveau de gris en une matrice en niveau de phase. Une caméra CCD 1388×1038 pixels (6.45 μm taille du pixel) est placée en sortie du MZ. La dernière lentille est placée à deux fois sa distance focale f de l'objet de phase (PO) pour former une image des franges sur le capteur CCD situé lui aussi à $2f$. Mais il est possible d'avoir un plus fort grandissement en déplaçant la lentille convenablement afin d'accroître la résolution spatiale.

L'objet de phase (PO), est une lame à faces parallèles, transparente, sur laquelle une couche diélectrique circulaire a été déposée par évaporation (d'un rayon $L_p = 0.5 \text{ mm}$) (figure 1b). Ce disque à une épaisseur et un indice de réfraction qui retarde la phase de l'onde incidente de π radians par rapport à sa surface extérieure pour une longueur d'onde de 1064 nm. Le PO sert d'objet test, il a été utilisé précédemment dans un montage $4f$ pour la mesure d'indices non linéaires [56]. Théoriquement dans notre expérience, le décalage de phase est d'environ : $632\pi/1064 = 1.8 \text{ rad}$.

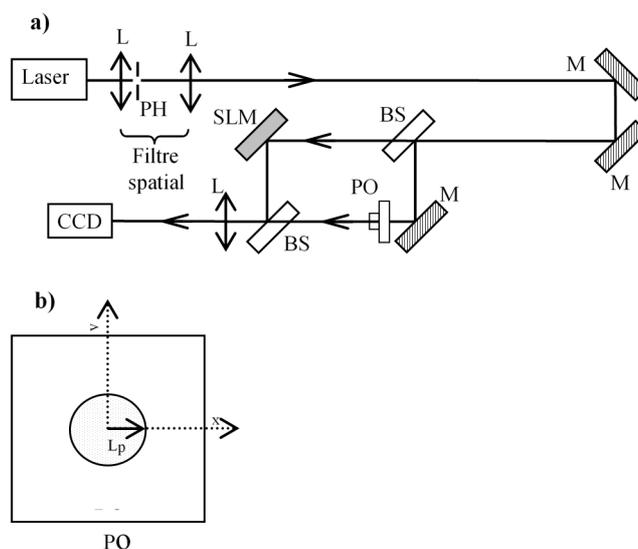


Figure 3.1– a) Dispositif expérimental. PO: objet de phase ; L: lentille; M: miroir; BS: séparatrice ; PH : trou de filtrage ; SLM: modulateur spatial ; b) Schéma du PO, objet de phase circulaire.

3.2.2. Méthode par transformée de Fourier (FTM):

Dans la référence [57] était proposé le concept d'une méthode d'analyse par transformation de Fourier de figure de franges pour la topographie de la phase. Ce fut la naissance de l'interférométrie assistée par ordinateur. Les auteurs avaient conçu un profilomètre [58] sans contact faisant appel initialement à l'algorithme de transformée rapide de Fourier ('Fast Fourier Transform' ; FFT) à une dimension, qui a ensuite évolué à l'aide de la FFT2 portant sur deux dimensions à la résolution spatiale deux dimensions. L'une des plus importantes propriétés de cette technique est que la transformée de Fourier est une opération globale prenant en compte tous les points dans le champ. Cette méthode a l'avantage de réduire le bruit dans le profil de la phase obtenue, mais hélas au détriment de la résolution spatiale. Cette propriété sera vérifiée ci-après à l'aide de nos résultats.

Expérimentalement, il est aisé d'obtenir un certain nombre de franges rectilignes. D'un point de vue optimal, et en tenant compte du critère d'échantillonnage de Shannon, la taille des franges doit être quatre fois plus large que le pixel afin de résoudre la frange dans son ensemble. La figure d'interférence peut s'écrire sous la forme

$$I(x, y) = a(x, y) + b(x, y) \cos[\Delta\varphi(x, y) + 2\pi f_0 x], \quad (3.1)$$

où $a(x, y)$ et $b(x, y)$ représentent le fond continu et l'amplitude des franges (visibilité), respectivement, $\Delta\varphi(x, y)$ est le profil de phase à déterminer et f_0 représente la fréquence spatiale de l'interfrange dans la figure d'interférence. Pour comprendre quel mode opératoire utilise cette méthode nous pouvons réécrire cette équation sous forme complexe :

$$I(x, y) = a(x, y) + c(x, y) \exp(2j\pi f_0 x) + c^*(x, y) \exp(-2j\pi f_0 x), \quad (3.2)$$

où nous définissons $c(x, y) = b(x, y) \exp[i\Delta\varphi(x, y)]/2$ et c^* son complexe conjugué.

Ensuite, nous appliquons la transformée de Fourier à l'équation (3.2)

$$\tilde{I}(f_x, f_y) = \tilde{A}(f_x, f_y) + \tilde{C}(f_x - f_0, f_y) + \tilde{C}^*(f_x + f_0, f_y), \quad (3.3)$$

où $\tilde{A}(f_x, f_y) = TF[a(x, y)]$ et $\tilde{C}(f_x, f_y) = TF[c(x, y)]$; f_x, f_y sont les fréquences spatiales dans la direction x et y , respectivement. On a donc un spectre \tilde{I} qui est non nul autour de trois régions : \tilde{A} , la partie centrale qui correspond au fond continu, et deux autres parties symétriquement localisées à $\pm f_0$, correspondant aux fréquences spatiales de la fonction cosinus. Nous devons donc choisir convenablement f_0 . Cette fréquence spatiale doit être suffisamment grande pour éviter un recouvrement de composantes spectrales dans l'équation (3.3) et suffisamment petite pour qu'une frange couvre au moins 4 pixels du CCD. À ces conditions et en utilisant une fenêtre rectangulaire centrée sur f_0 , on peut extraire \tilde{C} de \tilde{I} . Ensuite, en plaçant la zone extraite dans une matrice de même dimension que le spectre de départ et en translatant \tilde{C} au centre de cette matrice (l'origine), nous procédons à la transformée de Fourier inverse, ce qui donne :

$$c(x, y) = \frac{1}{2}b(x, y)\exp[j\Delta\varphi(x, y)]. \quad (3.4)$$

Cela nous permet de déduire la phase optique à l'aide de l'égalité :

$$\Delta\varphi(x, y) = \arctan \left\{ \frac{\text{Im}[c(x, y)]}{\text{Re}[c(x, y)]} \right\}. \quad (3.5)$$

On utilise la fonction '*unwrap*' de Matlab pour ôter les discontinuités de sauts de phase tous les 2π et obtenir une fonction continue. Pour une longueur d'onde λ donnée, il est possible d'exprimer la distribution en hauteur $h(x, y)$ si l'indice de réfraction du milieu est connu :

$$h(x, y) = \frac{\lambda \Delta \varphi(x, y)}{2\pi(n-1)}. \quad (3.6)$$

3.2.3. Méthode par décalages de phase : PSM

Un des avantages de la méthode du ‘*Phase Shift Measurement*’ (PSM) que nous allons aborder dans ce paragraphe est d’obtenir une meilleure résolution spatiale : le nombre de points mesurés équivaut au nombre de pixels du capteur de la caméra. De plus, la puissance de calcul informatique permet de nos jours d’utiliser la méthode des moindres carrés [59] pour le traitement numérique de nombreux interférogrammes en temps réel. En pratique il convient d’acquérir n interférogrammes avec n décalages de phases différentes produites par le SLM.

En s’affranchissant de la dépendance temporelle nous pouvons exprimer chaque $n^{\text{ème}}$ interférogramme acquis par la caméra suivant

$$I_n(x, y) = a(x, y) + b(x, y) \cos[\Delta \varphi(x, y) + \varphi_n], \quad (3.7)$$

où (x, y) est un point arbitraire dans la figure d’interférence, $n=1,2,\dots,N$ est un entier, φ_n est le décalage de phase introduit par le SLM et $\Delta \varphi(x, y)$ est le profil de phase à déterminer. De cette simple expression qui contient trois inconnues $a(x, y)$, $b(x, y)$ et $\Delta \varphi(x, y)$, il nous faut au moins trois équations afin de trouver la solution [60]. Pour des questions de facilité d’écriture, les variables (x, y) seront omises.

Grâce à une identité trigonométrique conventionnelle, l’équation (3.7) peut être écrite :

$$I_n = a_0 + a_1 \cos(\varphi_n) + a_2 \sin(\varphi_n) \quad (3.8)$$

Les inconnues deviennent $a_0 = a$, $a_1 = b \cos(\Delta \varphi)$ et $a_2 = b \sin(\Delta \varphi)$. Les interférogrammes I_{en} acquis expérimentalement doivent minimiser la racine carrée de la différence suivante :

$$\mathcal{E} = \sum_{n=1}^N \left| I_{en} - \left[a_0 + a_1 \cos(\varphi_n) + a_2 \sin(\varphi_n) \right] \right|^2 \quad (3.9)$$

\mathcal{E} est minimum lorsque ses dérivées partielles par rapport à a_0 , a_1 et a_2 sont égales à zéro :

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a_0} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a_1} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial a_2} = 0 \quad (3.10)$$

Les trois équations linaires issues de (3.10) peuvent s'écrire à l'aide de la notation matricielle suivante :

$$A(\varphi_n) X = B(I_{en}, \varphi_n) \quad (3.11)$$

$$\text{où } X = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}, \quad A(\varphi_n) = \begin{pmatrix} N & \sum_{n=1}^N \cos(\varphi_n) & \sum_{n=1}^N \sin(\varphi_n) \\ \sum_{n=1}^N \cos(\varphi_n) & \sum_{n=1}^N \cos^2(\varphi_n) & \sum_{n=1}^N \cos(\varphi_n) \sin(\varphi_n) \\ \sum_{n=1}^N \sin(\varphi_n) & \sum_{n=1}^N \cos(\varphi_n) \sin(\varphi_n) & \sum_{n=1}^N \sin^2(\varphi_n) \end{pmatrix}$$

$$B(I_{en}, \varphi_n) = \begin{pmatrix} \sum_{n=1}^N I_{en} \\ \sum_{n=1}^N I_{en} \cos(\varphi_n) \\ \sum_{n=1}^N I_{en} \sin(\varphi_n) \end{pmatrix}$$

et

En inversant la matrice du système, nous pouvons trouver une solution pour $X = A^{-1}(\varphi_n) B(I_{en}, \varphi_n)$, de laquelle nous calculons le profil de la phase :

$$\Delta\varphi = \arctan\left(\frac{a_2}{a_1}\right) \quad (3.12)$$

En choisissant convenablement le décalage de phase comme dans la méthode Carré [59]

$\varphi_n = (n-1)\varphi = 2(n-1)\pi/N$, la matrice A devient diagonale et le profil de phase se définit par :

$$\Delta\varphi = \arctan \left(\frac{\sum_{n=1}^N I_{en} \sin[(n-1)\varphi]}{\sum_{n=1}^N I_{en} \cos[(n-1)\varphi]} \right) \quad (3.13)$$

De nombreuses solutions ont été développées pour extraire analytiquement l'expression de $\Delta\varphi$, la distribution de la phase déduite de la mesure de l'intensité dans les images.

La méthode Carré [59], utilise trois [61] ou quatre décalages [62]. Elle est bien connue et fréquemment utilisée en pratique. Nous montrons ici le résultat analytique pour la méthode à quatre décalages :

$$\Delta\varphi = \arctan \left(\frac{I_4 - I_2}{I_1 - I_3} \right) \quad (3.14)$$

Des décalages de phase égaux à $\pi/2$ sont nécessaires et un défaut de calibrage du SLM est une source d'erreur sur la mesure de la phase [63] finale. Dans le paragraphe qui suit une méthode appropriée de calibration individuelle à chaque acquisition est proposée afin de déterminer la valeur effective de $\varphi_n \approx \pi/2$ et donc de réduire les erreurs provenant des méthodes usuelles.

3.3. Calibration du décalage de phase et procédure de mesure

Le SLM génère un décalage de phase qui n'est pas linéaire en fonction du niveau de gris appliqué aux pixels (voir figure 2a). Il est préférable de calibrer le système pour chaque mesure PSM. Pour cette raison, nous avons développé un algorithme de mesure du déplacement des franges quel que soit le déphasage φ_n appliqué. En principe, le dispositif est aligné de façon à obtenir des franges rectilignes sur la caméra. Afin de déterminer précisément l'interfrange i , nous devons connaître sa position précise. Il

faut donc ajuster (« fitter ») la partie supérieure d'une frange claire à l'aide d'une fonction polynomiale quadratique. Une représentation du profil est affichée sur la première acquisition suivant un axe Δ de direction perpendiculaire aux franges. En déterminant deux positions extrémales $x_i \equiv x_1$ et x_f qui sont séparées de n_0 franges sombres on calcule : $i = |x_f - x_i|/n_0$. La première position (x_1) sert de référence pour les autres φ_n à déterminer. Après nous prenons l'acquisition $n-1$ suivante définissant l'interférogramme de l'équation (3.1) qui est donné pour un décalage de phase φ_n . En pointant de nouveau le sommet de la frange, pour fitter sa partie haute qui a été décalée, nous pouvons facilement déterminer x_2 la nouvelle position maximale où $\varphi_2 = 2\pi(x_2 - x_1)/i$. Cette opération est répétée pour chaque acquisition restante, définissant ainsi les valeurs de φ_n (voir figure 2b) prises aléatoirement pour couvrir l'intervalle entre 0 et 2π . Notons que nous pouvons effectuer cette calibration une fois pour toutes comme le montre la figure (3.2a), où nous traçons le décalage de phase normalisé par rapport aux niveaux de gris du SLM (correspondant à 256 niveaux) qui est généré par le logiciel. Nous avons préféré définir précisément le décalage de phase pour chaque acquisition car le SLM est sensible à différents paramètres tel que la polarisation de la lumière, la longueur d'onde ainsi qu'aux vibrations de la table optique.

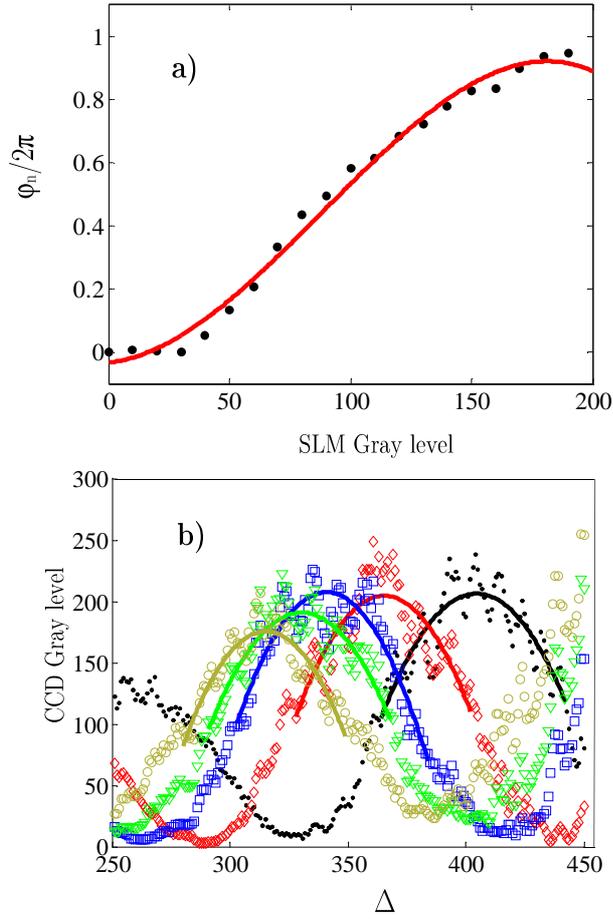


Figure 3.2 – a) Calibration du SLM : rapport du déphasage obtenu en fonction du niveau de gris du SLM ; b) profil de cinq franges expérimentales (points, losanges, carrés, triangles, cercles) indiquant différents décalages de phase du SLM. Les valeurs des décalages de phase sont calculées en utilisant la différence entre leurs maximums obtenus par interpolation quadratique (lignes pleines). Δ est l'axe perpendiculaire aux franges montré dans la figure 3.3.

La matrice $A(\varphi_n)$ [Eq. (3.11)] s'écrit alors automatiquement à partir des valeurs calculées précédemment, s'inverse et la solution X peut être obtenue rapidement. L'équation (3.12) est calculé et les valeurs obtenues sont comprises entre $-\pi$ et $+\pi$. Pour cette raison un déroulement de la phase est nécessaire pour lever l'indétermination sur la phase afin d'obtenir une continuité de la fonction trouvée. A ce stade de l'analyse une fonction de correction en temps réel peut être utile. Nous pouvons voir sur la figure 3.3 un des interférogrammes montrant que plusieurs points singuliers peuvent apparaître à cause de poussières sur l'objet de phase. En pointant ces discontinuités, nous pouvons appliquer une fonction

de convolution locale à l'aide d'une fenêtre rectangulaire sur chacun des points de l'interférogramme qui présentent une discontinuité, ce qui permet de lisser les intensités enregistrées. La largeur de cette fenêtre est choisie arbitrairement par l'utilisateur mais, en règle générale, deux pixels suffisent pour obtenir des bons résultats et éliminer ainsi toutes les singularités. Dans la figure 3.3 on montre Δ , l'axe perpendiculaire aux franges nécessaire à l'obtention du pas de la phase.

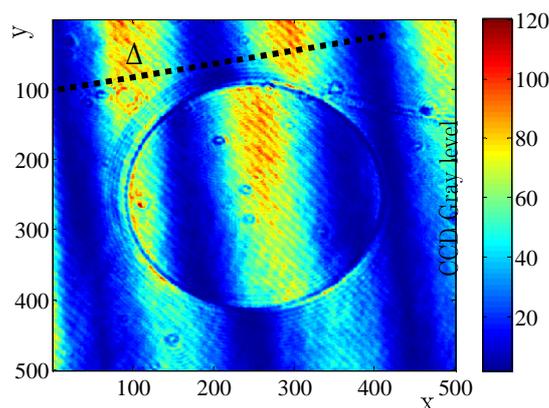


Figure 3.3 – Image du motif de franges montrant le déphasage à travers un objet de phase transparent. La ligne en pointillée dans le coin en haut à gauche représente l'axe Δ choisit par l'expérimentateur perpendiculairement aux franges pour la calibration *in situ* et pour la mesure de l'écart des franges. L'échelle verticale à droite correspond à la valeur de niveau de gris du CCD.

L'image de l'objet de phase obtenue après traitement numérique pour les N franges de la figure (ici $N=5$) est montrée dans la figure 3.4a. Une fois la phase déroulée (par la fonction `unwrap` dans Matlab), nous obtenons une variation quasi linéaire du fond continu de la phase -5 (coin bas gauche) à $+15$ rad (coin haut droit) sur laquelle apparaît l'objet de phase. La variation linéaire représentée par un plan de base est la conséquence d'un alignement rectiligne des franges. Dans la figure 3.4b est représenté l'ajustement (*fit*) linéaire du plan de base obtenu en enlevant une fenêtre rectangulaire comprenant l'objet de phase PO. La distribution de phase $\Delta\varphi$ est la différence entre l'original de la phase déroulée de la figure 3.4a et le plan de base de la figure 3.4b. Dans la figure 3.4c nous voyons ce qui résulte de la présence de PO, la distribution locale de la phase, après soustraction. Finalement dans la figure 3.4d le profil central du précédent résultat est affiché selon la direction des x . On note que la valeur moyenne trouvé de $\Delta\varphi$ correspond à la valeur attendue (1.8 rad), ce qui valide notre application numérique.

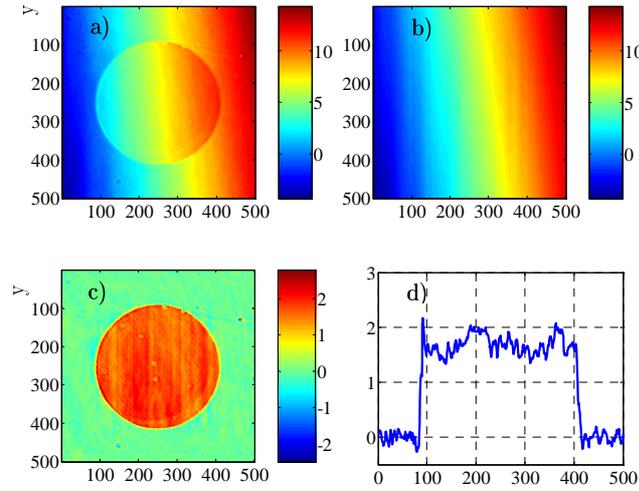


Figure 3.4 – a) Image de l’objet de phase obtenue après traitement numérique des N motifs de franges (ici $N=5$) ;
 b) Image du plan de base de phase obtenue après un *fit* linéaire du restant de phase obtenu et après avoir enlevé une fenêtre rectangulaire contenant l’objet circulaire PO ;
 c) résultat obtenu de la différence de phase obtenu en a) et en b) ; l’échelle verticale indique la phase en radians ;
 d) distribution centrale de la phase $\Delta\varphi$ dans PO dans la direction des x .

3.3.1. Mesure par transformée de Fourier (FTM)

Théoriquement, une seule image est nécessaire pour retrouver la distribution spatiale de PO mais, en pratique, plusieurs images sont utilisées. Tout d’abord, la figure d’interférence est enregistrée avec et sans l’objet de phase (PO). La figure 3.5a montre la figure d’interférence avec PO où l’on distingue une nette déviation des franges rectiligne au bord du cercle. Ensuite, les images du bras test et de la référence sont acquises séparément. Ces figures sont nécessaires pour la normalisation de l’interférogramme et retirer le fond en effectuant ainsi un filtrage spatial dans le domaine de Fourier. L’équation (3.1) conduit simplement à :

$$\cos[\Delta\varphi(x, y) + 2\pi f_0 x] = \frac{I(x, y) - [I_{ref}(x, y) + I_{test}(x, y)]}{2\sqrt{I_{ref} \cdot I_{test}}} \quad (3.15)$$

où $I_{ref}(x, y) + I_{test}(x, y) = a(x, y)$, $b(x, y) = 2\sqrt{I_{ref}(x, y) \cdot I_{test}(x, y)}$, I_{ref} est l'image du bras de référence seul et I_{test} est l'image du bras test avec l'objet de phase. Pour trouver $\Delta\varphi(x, y)$, on applique la transformée de Fourier rapide (FFT) au résultat de l'opération donnée par l'équation (3.15). En utilisant une fenêtre rectangulaire centrée en f_0 nous déterminons la valeur incluse dans le spectre du signal complexe. Ensuite le spectre est centré dans une matrice de zéro ayant une dimension identique à la figure d'interférence initiale. La figure 3.5b représente la valeur absolue en logarithme de base 10 correspondant au spectre des franges de la figure 3.5a. On peut voir que le terme central représentant le fond est négligeable. Ainsi l'un des avantages ici est d'empêcher le recouvrement des zones autour de $\pm f_0$, fréquence spatiale de l'écartement des franges et du pic central (non visible ici en raison de la normalisation correspondant à l'équation (3.15)). Notons que le logarithme est utilisé pour augmenter la visibilité des basses fréquences dans le spectre. Après translation à l'origine dans la matrice de zéro, on trouve la phase par transformée de Fourier inverse de la partie appropriée sélectionnée dans le spectre. Le même procédé est appliqué avec l'interférogramme de référence (sans PO) afin d'obtenir l'image du plan de base de la phase dû à l'alignement du montage MZ en franges rectilignes (physiquement pour déduire f_0). Finalement nous devons évaluer le rapport entre ces deux opérations pour extraire et caractériser l'objet de phase (voir figure 3.5c). Une coupe centrale de la distribution de phase $\Delta\varphi$ le long de la direction des x est montrée (voir figure 3.5d) où nous obtenons la valeur moyenne de la marche de phase autour de 1.8 rad comme attendu précédemment.

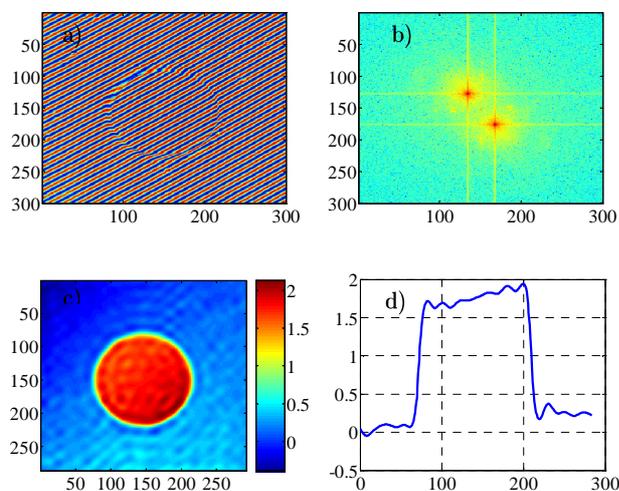


Figure 3.5 – a) Image acquise du motif d’interférence où la déviation brutale des franges linéaires indique la présence du bord de PO; b) logarithme base 10 de la valeur absolue du spectre des franges de a); c) résolution de la phase par transformée de Fourier inverse d’une partie convenablement sélectionnée dans le spectre translaté à l’origine ; l’échelle verticale indique la phase en radians; d) coupe centrale de la distribution de phase $\Delta\varphi$ dans PO dans la direction des x .

3.3.2. Résolution spatiale de la phase

En comparant les résultats de la distribution de phase des figures 3.4c et 3.5c, il est évident que la résolution spatiale est meilleure par la méthode PSM relativement à la FTM. Le filtrage spatial de cette dernière méthode est responsable de cette dégradation.

En revanche avec la méthode PSM, nous voyons des poussières sur l’objet de phase (voir figure 3.4c). Le déroulement de ces discontinuités peut être gênant mais l’emploi d’une correction par convolution en temps réel est une bonne solution surtout lorsque ces discontinuités n’affectent pas tous les détails dans l’image finale. L’aspect général de la résolution de la phase est plus convaincant.

3.4. Utilisation d'un objectif de microscope Mirau :

Un autre inconvénient majeur de la méthode pompe/sonde de la référence [13] réside dans sa faible résolution spatiale à cause de la petite taille inhérente au faisceau pompe focalisé dans le matériau. Pour accroître le grandissement transversal de notre dispositif et pour obtenir une meilleure résolution spatiale de l'analyse du milieu nous nous sommes tournés vers la microscopie.

La transposition d'interféromètres en microscopie nécessite toutefois du matériel très spécifique. La plupart des schémas d'interféromètres-imageur (Mach-Zehnder, Michelson, Frabry-Pérot, etc.) peuvent être utilisés mais seuls deux dispositifs peu onéreux et facilement adaptables à des microscopes commerciaux ordinaires existent : l'objectif de Mirau et le contraste interférentiel différentiel Nomarski.

Ici nous avons utilisé un objectif interférométrique Mirau Nikon 10X/0.30 DI et une source laser continue à 532nm (voir figure 3.6). Un tel objectif s'utilise en épiscopie (c'est-à-dire par réflexion). La lumière injectée est focalisée par l'objectif puis séparée en deux ondes par la lame semi-réfléchissante. Les deux faisceaux se réfléchissent, sur l'échantillon pour l'un, sur le miroir de référence pour l'autre, puis sont recombinaés par la lame séparatrice. Ce qui conduit à observer des franges d'égale épaisseur superposées à l'image de l'objet. Pour des raisons d'encombrement, afin de placer la séparatrice, l'objectif possède une grande frontale. De ce fait les objectifs Mirau ont souvent des ouvertures numériques relativement faibles ($NA < \sim 0.30$). Ceci conduit à une latitude axiale de mise au point (de l'ordre de $\lambda/NA \sim 2-6 \mu\text{m}$) très supérieure au déplacement nécessaire pour modifier sensiblement les franges (un déplacement axial de $\lambda/2$ change la phase de 2π radians). Le mouvement fin de mise au point du microscope déplace donc fortement les franges dans le champ alors même que la netteté de l'objet évolue peu. Une très légère inclinaison entre le substrat et le miroir de référence suffit à obtenir des franges rectilignes. Ces franges matérialisent des courbes d'iso-déphasage plus ou moins caractéristiques de l'indice de l'échantillon à étudier, ce qui donne accès à une cartographie de haute précision ayant par ailleurs une résolution latérale correspondant au pouvoir de résolution de l'objectif de microscope.

Pour démontrer la faisabilité de l'installation proposée et pour vérifier l'efficacité de la méthode de reconstruction de la phase, nous avons d'abord effectué l'imagerie de pixels transparents (n'agissant que sur la phase) de notre modulateur spatiale de lumière (SLM) réfléchissant (Holoeye Pluto NIR2). Électroniquement asservi et donnant la possibilité d'induire un déphasage contrôlé, il nous a permis de quantifier la résolution spatiale effective de notre système interférométrique. Le montage est aligné afin d'obtenir des franges rectilignes pour un objet de surface plane. Un tel interférogramme peut être analysé par toutes les techniques classiques utilisées en contrôle interférométrique d'objet macroscopiques. Ayant comparé deux méthodes, l'une par glissement de phase (*'phase shift'*), l'autre par transformée de Fourier dans le montage Mach Zehnder précédent, nous avons opté pour la méthode du décalage de phase à l'aide d'un actuateur piézoélectrique monté sur l'objectif de microscope pour obtenir la meilleure résolution. Celui-ci permet d'induire un mouvement axial contrôlé du bloc objectif + lame semi-réfléchissante + miroir de référence par rapport à la surface de l'échantillon à étudier.

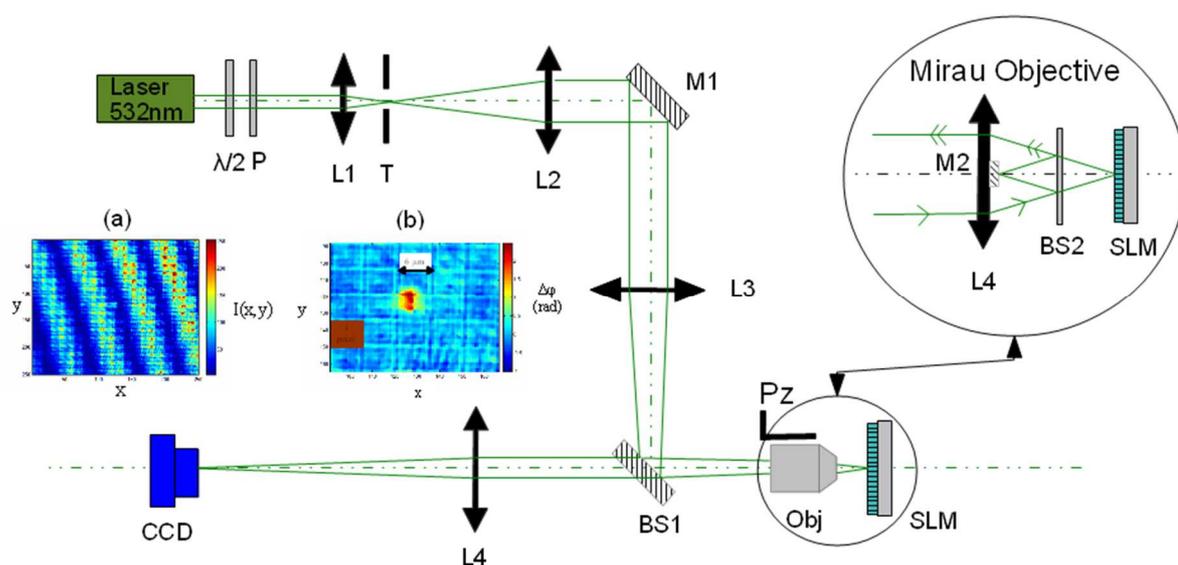


Figure 3.6 – Montage expérimental Li: lentilles; M: miroirs; BS: Séparatrice; T: trou de filtrage SLM: modulateur spatial Holoeye(1920x1080); CCD: caméra Stingray (1388x1038 pixels) P: polariseur; $\lambda/2$: lame demi-onde; Pz: Monture piezo. a) Acquisition d'un interférogramme, b) Résolution spatiale de la phase d'un pixel du SLM.

Il nous faut au moins trois interférogrammes pour obtenir le recouvrement spatial de l'objet de phase mesuré. Ils diffèrent par le décalage de phase obtenu en déplaçant à l'aide d'un actuateur piézo l'objectif

Mirau. Ce qui nous donne accès à une cartographie en «relief » d'une grande précision (de l'ordre de $\lambda/20$) avec une résolution transverse ($\sim 1 \mu\text{m}^2$) correspondant à la puissance de l'objectif de microscope (10X). Le but ultime est de déterminer d'une façon non invasive les variations de phase d'une onde à travers un milieu non linéaire avec une résolution spatiale élevée. L'implémentation de ce dispositif n'a hélas pas été possible avec un laser impulsionnel pouvant générer des effets non linéaires pour plusieurs raisons. La lame semi réfléchissante à l'intérieur de l'objectif commercial n'aurait certainement pas supporté le flux laser alors nécessaire pour générer des non-linéarités et de plus nous ne disposions pas d'un accès simple au laser impulsionnel.

3.5. Conclusion

La méthode interférométrique élaborée depuis plusieurs années au laboratoire permet la détection et la mesure de coefficients non linéaires, mais elle est de résolution spatiale trop insuffisante pour cartographier un déphasage non linéaire à la sortie d'un milieu tel que celui nécessaire pour l'analyse de la propagation de solitons spatiaux ou de vortex. Notre méthode par variations de phase permet un gain en résolution comparée à la méthode par transformée de Fourier et permet donc d'améliorer sensiblement cette technique. D'autre part l'emploi d'un objectif de microscope interférométrique est une solution intéressante pour augmenter la résolution latérale à l'aide de son grossissement commercial. L'inconvénient ici demeure l'utilisation délicate d'un laser impulsionnel pour la tenue au flux des différents composants optiques mais aussi la difficulté de réglage du fait de la courte longueur de cohérence de notre laser pico seconde ($\approx 3 \text{ mm}$) dans le cas d'un montage pompe/sonde. Une autre méthode, plus invasive parce que nécessitant plus de tir laser dans le matériau mais plus appropriée pour l'utilisation de laser impulsionnel de puissance, est la mesure de la distorsion du faisceau par l'effet Kerr optique que nous allons étudier dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Mesure de la phase par distorsion du faisceau (par diffraction)

4.1. Introduction

Après avoir vu dans le chapitre précédent des méthodes interférométriques permettant une mesure plutôt cartographique de la phase, nous allons nous intéresser maintenant aux méthodes analysant la diffraction induite par les non linéarités du milieu. Nous allons exposer les dernières techniques de mesure à un seul faisceau basé sur la variation de l'indice photo-induit sous l'influence d'un champ électromagnétique intense. Pour cela nous nous basons sur des mesures expérimentales réalisées au laboratoire ces dernières années. Nous allons voir que certaines améliorations nous ont permis de mesurer des non-linéarités d'ordres supérieurs et aussi de détecter des non-linéarités difficiles à discerner dans les solutions absorbantes. La connaissance de ces paramètres reste un atout majeur pour différentes applications dans les domaines de la recherche qui nécessitent des mesures toujours plus précises. Basées sur la méthode Z-scan, très connue et utilisée depuis les années 90, les méthodes d'imagerie permettent une avancée considérable dans la mesure et le rapport signal sur bruit (S/B) permettant d'accroître la précision, la reproductibilité et la fiabilité de la mesure des coefficients NL.

4.2. Méthode $D4\sigma$ Z-scan dans un montage $4f$:

Notre laboratoire étudie depuis 1996 [32, 64] un système $4f$ -imageur afin d'améliorer les mesures engendrées par effet Kerr dans un montage Z-scan. Placé sur une platine de translation au milieu d'un montage $4f$, l'échantillon est caractérisé non plus à l'aide d'une photodiode mais plus précisément à l'aide d'une caméra CCD imageant le faisceau à la sortie du montage après la traversée du milieu non linéaire. Le milieu placé dans le plan de Fourier de la première lentille agit comme un filtre spatial et modifie le profil d'intensité de l'image obtenue. Ce système imageur a permis d'optimiser la sensibilité de la méthode Z-scan [65, 66, 67] tout en maximisant le S/B.

L'analyse du profil en intensité de l'image filtrée par le milieu non linéaire placé au foyer du montage imageur $4f$ de la figure 4.1 permet d'en caractériser les non-linéarités.

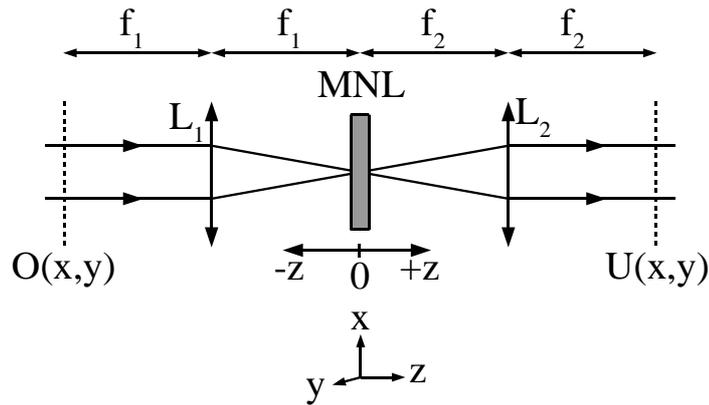


Figure 4.1 –Schéma du système imageur afocal. L_1 et L_2 correspondent aux lentilles de distance focale f_1 et f_2 . MNL désigne le milieu non linéaire. $O(x,y)$ est un objet situé dans le plan focal objet de la lentille L_1 et $U(x,y)$ est l'amplitude du champ dans le plan image de L_2 .

En faisant varier la position de l'échantillon comme dans la technique Z-scan et en comparant les données expérimentales et les valeurs numériques simulées nous pouvons mesurer les non-linéarités. On suppose que le champ électrique défini dans le plan objet est Gaussien de la forme

$$E(x,y) = E_0 \exp\left[-\frac{(x^2 + y^2)}{\omega_c^2}\right] \quad (4.1)$$

où ω_e est le beam-waist du faisceau à l'entrée du montage. Le spectre spatial dans le plan de Fourier est défini suivant ces fréquences spatiales u et v :

$$S(u, v) = TF[E(x, y)] = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} E(x, y) \exp[-i2\pi(ux + vy)] dx dy. \quad (4.2)$$

Pour propager le spectre $S(u, v)$ sur une distance z' , la fonction de transfert $H(u, v, z')$ est appliquée :

$$H(u, v, z') = \exp\left[\frac{i2\pi z' \sqrt{1 - (\lambda u)^2 - (\lambda v)^2}}{\lambda}\right] \quad (4.3)$$

Ensuite, la transformée de Fourier inverse permet d'obtenir l'amplitude du champ en z' : $E(x, y, z') = TF^{-1}[S(u, v)H(u, v, z')]$. Afin de tenir compte de la lentille L_1 de focale f_1 il est nécessaire de tenir compte de la transformation de phase $t_{L_1}(x, y)$ liée à l'épaisseur de la lentille

$$t_{L_1}(x, y) = \exp\left[\frac{i\pi(x^2 + y^2)}{\lambda f_1}\right] \quad (4.4)$$

La première propagation se fait sur une distance $z' = f_1$. On tient compte de t_{L_1} . Ensuite, on propage le faisceau jusqu'à la position z où se trouve le milieu non linéaire en appliquant H avec $z' = f_1 + z$. Nous considérons alors le milieu non linéaire d'épaisseur L présentant une absorption linéaire α , une absorption à deux photons β et une réfraction non linéaire du troisième ordre relative à n_2 comme nous l'avons vu dans le paragraphe 3.4 du chapitre 2. La transmission du milieu est enfin décrite par l'équation (2.39) ce qui permet d'obtenir l'amplitude du spectre spatial du faisceau après le milieu d'épaisseur L (considéré mince):

$$S_L(u, v, z) = S(u, v, z) T(u, v, z) \quad (4.5)$$

On obtient l'amplitude du faisceau $U(x, y)$ dans le plan image en appliquant une fois de plus la fonction de propagation jusqu'à la lentille L_2 de focale f_2 en appliquant la fonction de transfert à la distance

$z' = f_2 - z$ et ensuite jusqu'au plan image avec $z' = f_2$. Il faut bien sûr tenir compte de la transformation de phase induite par la lentille L_2 . Il suffit par la suite d'appliquer à cette image un simple fenêtrage numérique afin d'intégrer la totalité ou une partie du faisceau dans le calcul de l'intensité transmise pour le calcul des profils OA ou CA Z-scan.

Le système imageur $4f$ permet donc de calculer numériquement la propagation du faisceau du plan objet de la lentille L_1 jusqu'au plan image de L_2 et de comparer efficacement les mesures expérimentales pour trouver les coefficients non linéaires. Ce calcul est rapide du fait de l'utilisation de l'algorithme FFT de Matlab. Comme cela a été mentionné, l'optimisation du système a permis d'avoir un meilleur rapport S/B et d'accroître la sensibilité. Il a été possible pour des échantillons de bonne qualité optique d'atteindre un rapport S/B=3 avec une sensibilité de l'ordre de $\lambda/1000$, soit une sensibilité trois fois plus forte que celle du Z-scan classique.

Les possibilités multiples offertes par le traitement d'images ont permis d'aboutir à la technique D4 σ -Z-scan [15]. Il est actuellement possible, grâce à la mesure de la variation du diamètre du faisceau imagé, de mesurer le déphasage non linéaire engendré par l'échantillon. Cette technique permet de s'affranchir de la division des tracés Z-scan (OA/CA) en mesurant la variation du rayon du faisceau en fonction de la position z de l'échantillon. Le rayon du faisceau est défini selon la norme ISO comme étant égal à deux fois l'écart type σ relatif à la distribution en intensité $I(x,y)$. L'acquisition d'image par une caméra permet la mesure précise de ce diamètre. Le calcul du rayon suivant l'axe des x est donné par :

$$\omega_x(z) = 2 \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z)(x - \bar{x}(z))^2 dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z) dx dy}} \quad (4.6)$$

et suivant y :

$$\omega_y(z) = 2 \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z)(y - \bar{y}(z))^2 dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z) dx dy}} \quad (4.7)$$

Dans le cas d'une ellipticité faible, on se ramène à un modèle circulaire en définissant :

$$\omega(z) = \frac{\omega_x(z) + \omega_y(z)}{2} . \quad (4.8)$$

Dans ces formules, $\bar{x}(z)$ et $\bar{y}(z)$ sont les coordonnées du centre de gravité du faisceau ( quivalent au calcul du moment d'ordre 1 du profil de l'intensité)

$$\bar{x}(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) x dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) dx dy} \quad (4.9)$$

$$\bar{y}(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) y dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) dx dy} . \quad (4.10)$$

Comme pour la méthode classique, nous procédons à deux scans le long de l'axe z , l'un en régime linéaire - qui permet de calculer $\omega_L(z)$ - et l'autre en régime non linéaire ($\omega_{NL}(z)$). On établit alors la variation relative du rayon du faisceau (BWRV : *Beam Waist Relative Variation*) d'après la formule :

$$\Delta \omega = \frac{\omega_{NL} - \omega_L}{\omega_L} \quad (4.11)$$

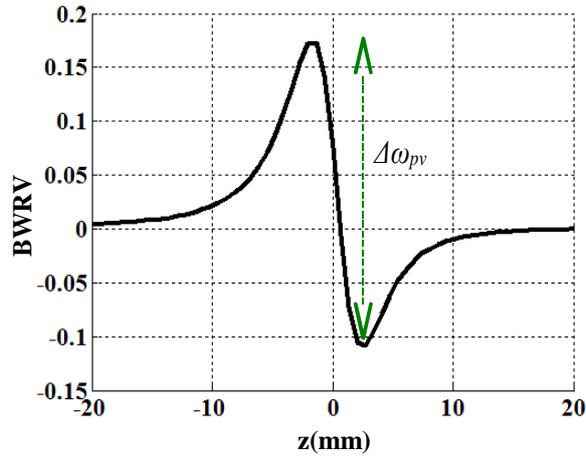


Figure 4.1 – Courbe de la variation relative du rayon du faisceau (BWRV) en fonction de la position z de l'échantillon, $\Delta\omega_{pv}$ correspond à la variation entre le maximum (pic) et le minimum (vallée) de la courbe.

La figure 4.1 ci-dessus montre la simulation d'une courbe de BWRV obtenue pour un faisceau gaussien avec les paramètres $\varphi_{NL0}^{eff} = 0.8$ et $q_0 = 0.58$ après propagation dans le système imageur à travers le milieu non linéaire. Il a été déterminé numériquement que la variation $\Delta\omega_{pv}$, différence entre le maximum du signal et son minimum, varie linéairement en fonction du déphasage effectif au foyer φ_{NL0}^{eff} :

$$\Delta\omega_{pv} = 0.34 \times \varphi_{NL0}^{eff} \quad (4.12)$$

Cette formule permet de calculer φ_{NL0}^{eff} et d'accéder à n_2 une fois que l'on connaît l'intensité. La relation (4.12) reste valide même pour des milieux avec une absorption relativement forte comme le montre la simulation représentée dans la figure 4.2 ci-dessous avec un coefficient $q_0=0.58$.

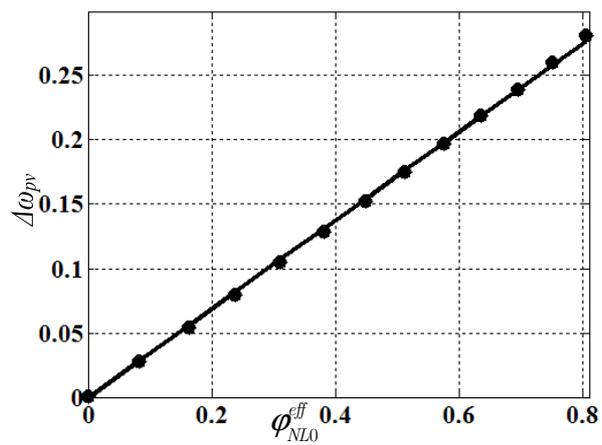


Figure 4.2 – Variation linéaire de $\Delta\omega_{pv}$ en fonction du déphasage effectif ϕ_{NLO}^{eff} pour $q_0=0.58$.

4.2.1. Principe et montage expérimental :

Nous allons détailler dans ce qui suit le montage utilisé au laboratoire pour la mesure de l'indice et du coefficient d'absorption non linéaire.

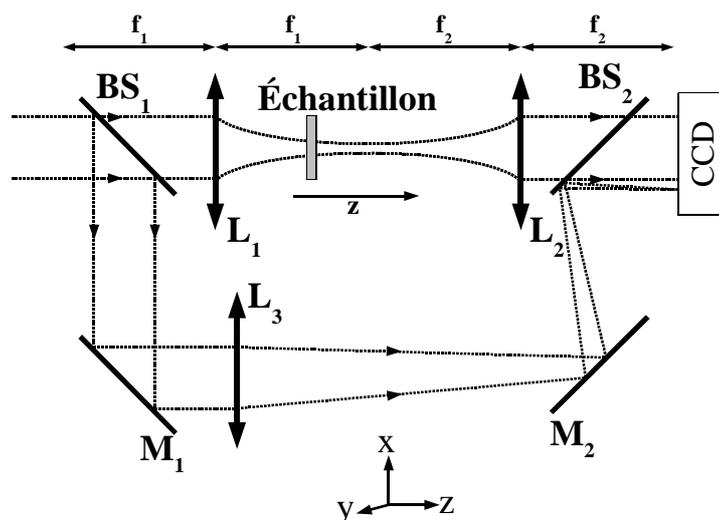


Figure 4.3 – Schéma du système 4f pour les mesures Z-scan et D4σ.

L'échantillon est déplacé le long de l'axe z autour du foyer de la lentille L_1 , L_2 désigne une lentille, BS1 et BS2 désignent les lames séparatrices, M_1 et M_2 désignent les miroirs.

Nous avons à notre disposition un laser Nd:YAG délivrant des impulsions à $\lambda=1064$ nm d'une durée de 17 ps à la fréquence de répétition de 10 Hz. Nous pouvons utiliser aussi la seconde harmonique à $\lambda=532$ nm d'une durée de 12 ps ou bien la troisième harmonique à $\lambda=355$ nm d'une durée de 10 ps.

Nous avons décrit précédemment le montage Z-scan qui est intégré dans un système 4f composé de deux lentilles convergentes (L_1 et L_2) de même distance focale (200 mm). L'image à la sortie du montage est acquise par une caméra CCD refroidie. Notre nouvelle caméra RETIGA 6000 de chez Q IMAGING est refroidie à 0°C au lieu de -30°C pour la précédente de chez Hamamatsu. De plus, elle a une meilleure résolution spatiale et son capteur monochrome possède 2750×2200 (6.05 MP) pixels mesurant chacun $4.54 \mu\text{m}^2$ et échantillonnés sur 14 bits.

L'utilisation d'une caméra permet de remplacer avantageusement l'ouverture circulaire physique pour la mesure du CA Z-scan. Au niveau du traitement numérique des acquisitions, un filtre circulaire (qui peut avoir une taille variable) peut être appliqué aux images. Il est aussi possible à partir des mêmes données expérimentales brutes (images non filtrées) d'obtenir le profil de l'OA Z-scan relative à la mesure de l'absorption non linéaire sans utiliser un autre détecteur. Cela simplifie la procédure de mesures et améliore le rapport S/B. De surcroît, une voie de référence est présente pour contrôler et corriger l'intensité de chaque impulsion due aux fluctuations lasers. Pour cela, une partie en bordure du capteur de la caméra y sera dédiée. Ce montage est pratique car il permet un enregistrement simultané de l'onde transmise et de la référence dans chaque image, facilité par un post-traitement numérique. Ce montage d'imagerie, grâce à la méthode D4 σ -Z-scan, a l'avantage d'être insensible aux instabilités de pointé des impulsions laser car il n'utilise pas de diaphragme physique comme pour le Z-scan classique. Enfin, l'intensité incidente du faisceau est ajustée par un système composé d'un polariseur et d'une lame demi-onde placé à l'entrée du montage expérimental. Pour illustrer l'efficacité de cette technique nous allons présenter certaines caractérisations de différents composants.

Il est important de noter que l'allure des courbes des BMRV en fonction de z est inversée par rapport à la méthode Z-scan classique. Le BWRV va mesurer un accroissement du diamètre du faisceau là où le profil Z-scan mesurera une diminution de l'intensité à travers l'ouverture et inversement. Par ailleurs, il a été montré dans [15] que le fait de faire la mesure sur l'ensemble des pixels [Eqs. (4.6) et (4.7)] de la caméra plutôt que sur un nombre réduit (lors du CA Z-scan classique) permet logiquement d'avoir un meilleur rapport S/B.

4.2.2. Exemples de caractérisations de matériaux non linéaires

La méthode D4 σ Z-scan a permis depuis de nombreuses années au laboratoire la caractérisation d'une grande variété de matériaux ainsi que l'étude de nombreux effets non linéaires. De l'étude des verres chalcogénures [68] à celle des verres dopés en nanoparticules [69] en passant par les molécules métallo-

organiques et les solvants comme le Toluène [70] ou l'eau [89], la mesure du n_2 reste un enjeu primordial pour la connaissance des propriétés des matériaux. Afin d'étudier l'efficacité de la technique D4 σ Z-scan nous nous sommes intéressés ici à détailler les résultats du travail effectué en commun avec la doctorante Meherzia Chniti [71]. Son sujet porté sur l'étude des différentes propriétés optiques non linéaires du troisième ordre de molécules organiques à base de porphyrine incorporant différents métaux. Les macromolécules de Pphs jouent déjà un rôle crucial dans différents procédés naturels tel que la photosynthèse et le transport d'oxygène dans les cellules. L'incorporation de métal pour ces organométalliques s'est avérée intéressante dans de nombreux systèmes photoniques par leurs effets NL et en particulier leur absorption à deux photons (A2P/TPA). Le stockage optique, la commutation ultrarapide par effet Kerr ou encore le domaine de la thérapie médicale pour le diagnostic et le traitement du cancer utilisent leurs propriétés photosensibles. Plus spécifiquement, ces matériaux sont bio compatibles et peuvent être utilisés comme chromophores dans l'imagerie optique non linéaire pour la microscopie biomédicale [72]. D'autres utilisations prometteuses ont aussi été démontrées : cellules solaires [73] ou modification des propriétés non linéaires de nanomatériaux pour la conception de filtres optiques, afin de développer des protections pour des systèmes optroniques ou pour les yeux contre les agressions laser [74]. Toutes les Pphs ont des structures π -conjuguées et en général manifestent une forte absorption ainsi qu'un fort indice non linéaire. Possédant en particulier une forte réponse NL, ces métalloporphyrines ont aussi trouvé leurs utilisations comme limiteur ou commutateur optique [75, 76] dans différents régimes impulsionnels. En plus de leur structure conjugagée, le transfert de charge du métal au ligand ou bien du ligand au métal entraîne une délocalisation électronique interne qui améliore l'hyperpolarisabilité moléculaire [77]. Leur capacité de présenter une forte réponse NL en un temps plus ou moins court, de la nano à la femto seconde, rend les Pphs particulièrement attractives pour la photonique. C'est pourquoi la caractérisation de leurs propriétés en optique NL et l'identification des variations de celles-ci en fonction du métal incorporé permet l'optimisation de ces composés pour des applications optiques.

La structure chimique des porphyrines utilisées apparait dans la 1ère colonne de la figure 4.4. Ces matériaux procurés chez Sigma Aldrich sont des composés hétérocycliques ; ce sont des poudres de couleur pourpre foncée qui se dissolvent dans des solvants organiques non polaires tels que le chlorobenzène, le chloroforme ou le toluène. Le plus souvent, ils sont centrosymétriques (présence d'un centre d'inversion). Dans ce cas, ces matériaux ne présentent pas de réponse NL du deuxième ordre : $\chi^{(2)} = 0$. Quatre concentrations de chaque composé ont été préparées. Le solvant utilisé était le chlorobenzène. Une concentration mère de l'ordre de 10^{-3} M fut préparée à partir de la pesée d'une quantité de 6 mg du produit dilué dans 10 ml de chlorobenzène.

Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre de type Perkin Elmer Lambda 19 UV/VIS/NIR et mesurés en solution dans une cuvette de 1 mm. Les propriétés d'absorption électronique de ces deux composés ont été étudiées dans la gamme spectrale entre 300 nm et 1100 nm à une température ambiante. Une forte bande d'absorption appelé bande de Soret est située aux alentours de 420 nm. Pour préciser la métrologie de cette étude nous ne considérons ici que les mesures expérimentales obtenues à la longueur d'onde unique de 532nm ; pour de plus amples résultats, consulter les articles co-écrits [78, 79]. Pour cette longueur d'onde, nous ne nous basons que sur les bandes d'absorption Q moins intenses détaillées dans les relevés de spectre de la deuxième colonne de la figure 4.4. Les lignes verticales vertes indiquent la longueur d'onde d'excitation considérée comme monochromatique utilisée pour la mesure. Ces bandes sont attribuées à des transitions associées au système π - π conjugué ; elles permettent aux deux composés de présenter une forte délocalisation électronique responsable de leurs réponses en ONL à cette longueur d'onde.

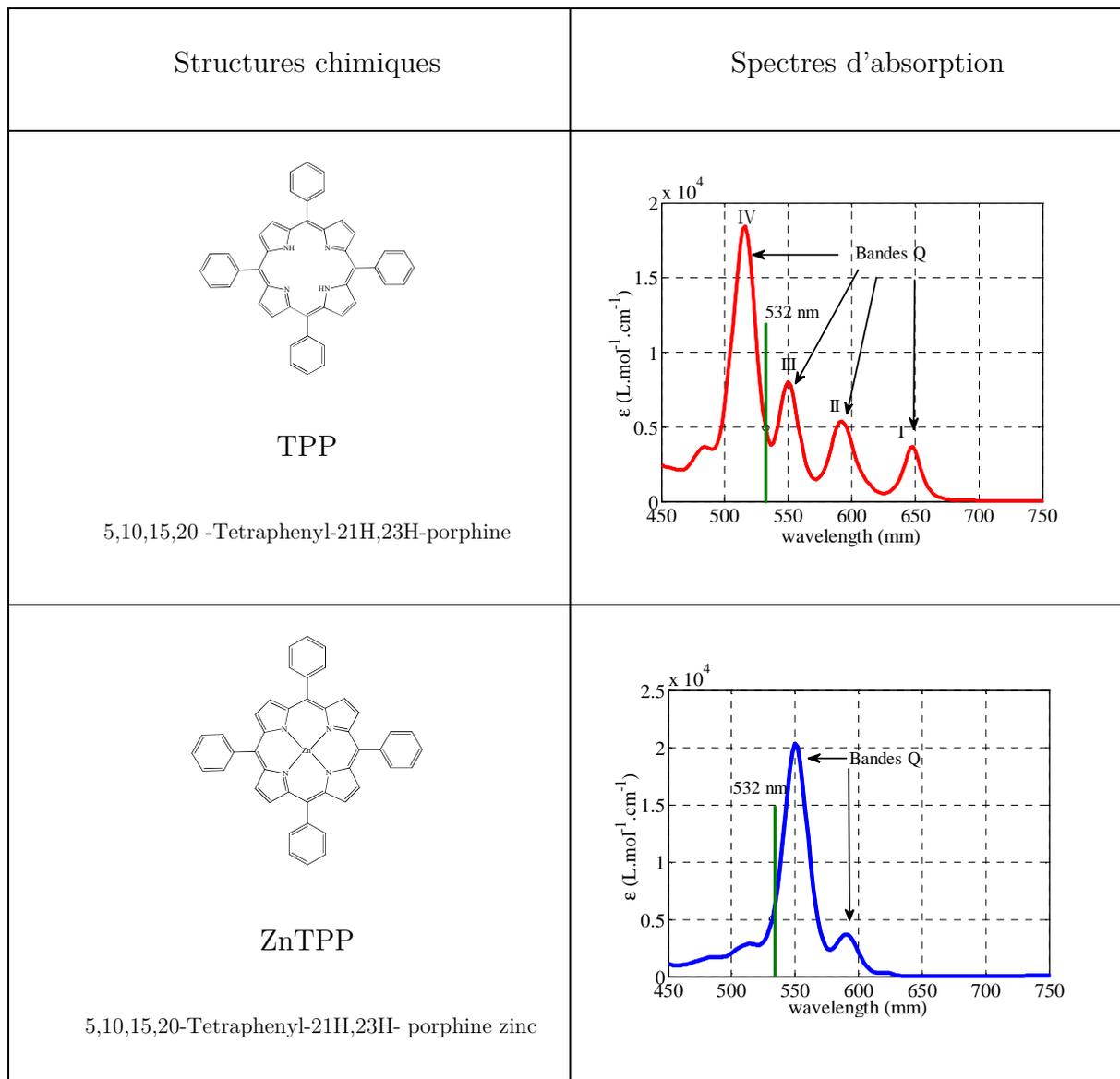


Figure 4.4 – Structures chimiques du TPP et du ZnTPP (colonne de gauche) et leurs spectres d'absorption (colonne de droite) pour une concentration $C = 10^{-3}M$.

Nous voyons que le spectre d'absorption de ces deux molécules autour de 532 nm n'a pas tout à fait la même disposition ni le même nombre de bandes en présence du Zinc. En effet, la bande III (voir figure) apparaît plus intense en présence de l'atome central Zn au cœur de la molécule, en même temps qu'une diminution de la bande IV est observable de façon très significative.

La figure 4.4 ci-dessous illustre la réponse NL de ces deux composés à différentes intensités pour une concentration de $10^{-3}M$ ($L=1$ mm), pour le TPP caractérisé par une absorption linéaire $\alpha=1126$ m^{-1} et pour le ZnTPP $\alpha=1048$ m^{-1} .

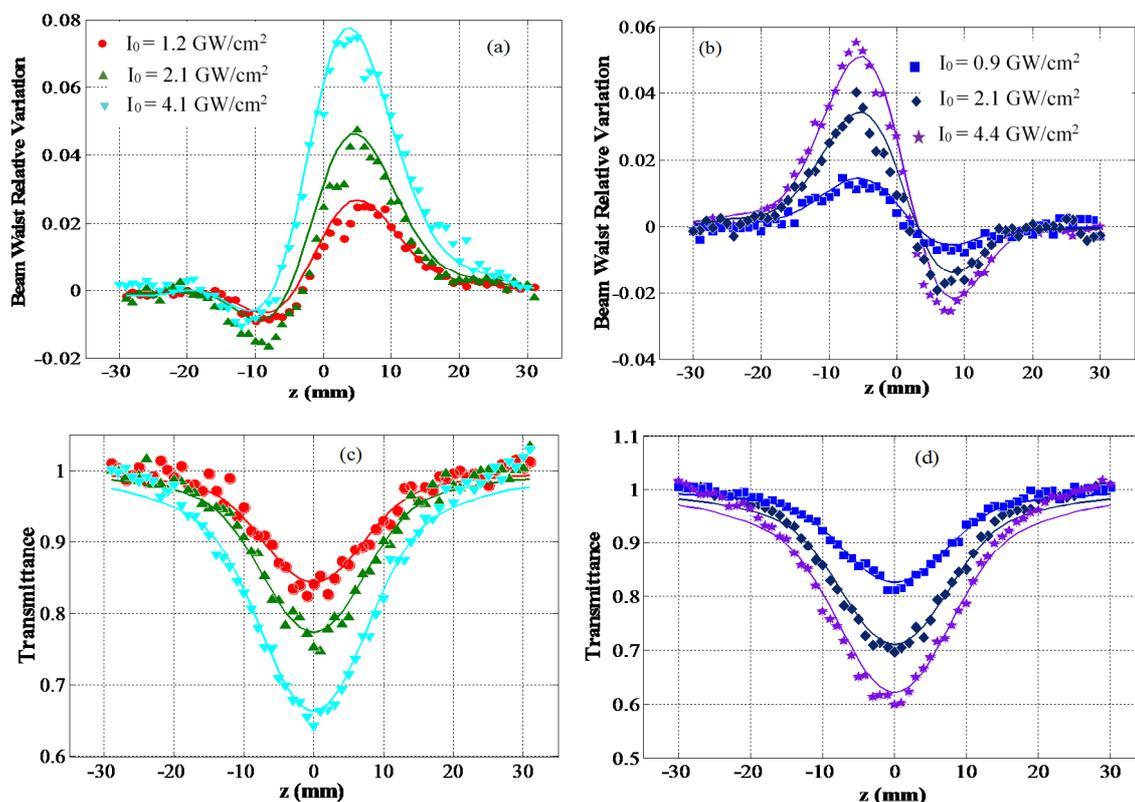


Figure 4.4 – BWRV en fonction de z pour le TPP (a) et pour le ZnTPP (b) à différentes intensités.

Le tracé OA Z-scan caractérisant l'ANL pour le TPP (c) et pour le ZnTPP (d).

Les lignes pleines correspondent au *fit* théorique utilisant l'équation (2.39).

Les résultats de la figure 4.4 (a) et (b) montrent un changement de signe de la réfraction non linéaire par l'inversion des courbes dû à la présence de zinc au cœur de la porphyrine libre. Ceci peut révéler l'aspect spécifique de la position de la longueur d'onde d'excitation par rapport au côté Stokes (pour le TPP) ou anti-Stokes (pour le ZnTPP) de la bande d'absorption la plus significative.

Les figures 4.4 (c) et (d) présentent le comportement de l'absorption NL (transmission normalisée en fonction de z) des deux composés dans les mêmes conditions expérimentales. Par exemple pour une intensité $I_0 = 2.1$ GW/cm^2 , le *fit* mesure un coefficient d'absorption non linéaire

$\beta = (5.5 \pm 0.8) \text{ cm} / \text{GW}$ pour le TPP et un coefficient $\beta = (7.8 \pm 1.0) \text{ cm} / \text{GW}$ pour le ZnTPP.

On observe ainsi que le ZnTPP est le matériau avec la plus forte absorption NL.

Nous pouvons déduire des tracés obtenues à l'aide du BWRV à 532nm pour les solutions de Pphs une absorption saturable inverse (RSA) et un indice de réfraction non linéaire négatif pour le TPP et positif pour le ZnTPP à une concentration de 10^{-3}M comme le montre le tableau 4.1 ci-dessous avec les valeurs mesurées de n_2 et de β .

Par ailleurs, les mesures ayant été faites pour différentes concentrations dans une solution de chlorobenzène, il est primordial de pouvoir discerner l'effet spécifique du solvant à l'aide de notre méthode de mesure afin d'en tenir compte ou pas. Des acquisitions expérimentales ont été effectuées sur le chlorobenzène seul à des intensités convenables, donnant un signal suffisant (rapport S/B supérieur à 3); ce solvant présente une réponse NL faible. À 532 nm avec une intensité de $I_0 = 4,1 \text{ GW}/\text{cm}^2$, le chlorobenzène présente un $n_2 = (0,34 \pm 0.05) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ et un coefficient d'A2P négligeable $\beta < 0.04 \text{ cm}/\text{GW}$. L'incertitude absolue sur la mesure de n_2 est donnée par une limite supérieure déterminée par les différentes incertitudes sur la mesure de L, de α et de I_0 , mais aussi en tenant compte des fluctuations de la courbe en régime linéaire (en prenant en compte les points se trouvant sur les ailes de la transmittance lorsque l'échantillon est relativement éloigné du plan focal).

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de α , de n_2 et de β en fonction de la concentration pour une intensité de $2.1 \text{ GW}/\text{cm}^2$. On peut noter qu'à faible concentration la valeur du n_2 se rapproche de la valeur mesurée du solvant pur aux incertitudes de mesures près.

	Concentration ($\times 10^{-3}\text{M}$)	α (cm^{-1})	σ_0 (10^{-17} cm^2)	I_0 (GW/cm^2)	$n_2 \times 10^{-18}$ (m^2/W)	β (cm/GW)	σ_2 (GM)
TPP	1	11.2	1.8	2.1	-2.7 ± 0.5	5.5 ± 0.8	3.4×10^5
	0.48	5.45	1.8		-0.9 ± 0.3	2.8 ± 0.4	3.6×10^5
	0.24	2.7	1.8		-0.26 ± 0.4	1.3 ± 0.3	3.4×10^5
	0.12	1.4	1.9		0.19 ± 0.1	0.7 ± 0.2	3.6×10^5
ZnTPP	0.94	10.4	1.8	2.1	1.7 ± 0.3	7.8 ± 0.1	5.1×10^5
	0.47	5.3	1.8		0.9 ± 0.2	4.0 ± 0.5	5.3×10^5
	0.23	2.7	1.9		0.6 ± 0.1	2.0 ± 0.3	5.4×10^5
	0.11	1.1	1.6		0.5 ± 0.1	1.0 ± 0.1	5.6×10^5

Tableau 4.1 – Paramètres linéaire et NL du TPP et du ZnTPP (avec différentes concentrations) à 532 nm.
 α_{532} est le coefficient d'absorption linéaire, n_2 est l'indice de réfraction NL, β est le coefficient d'ANL,
 I_0 est l'intensité incidente et σ_2 est la section efficace d'A2P (TPA) en GM.

La section efficace d'absorption de l'état fondamental σ_0 est calculée avec $\sigma_0 \left(cm^2 \right) = \frac{\alpha}{N}$ où N est le nombre d'atomes par cm^3 , avec α l'absorption linéaire calculé à partir de la concentration. La section efficace d'absorption à deux photons est calculée à partir du coefficient d'absorption à deux photons en utilisant la relation $\sigma_2 \left(cm^4 \cdot s \cdot photon^{-1} \right) = 10^3 h \nu \beta / N_A C$, où N_A est le nombre d'Avogadro, C est la concentration des porphyrines, h est la constante de Planck et ν est la fréquence du faisceau incident. La section efficace d'absorption à deux photons σ_2 est donnée en GM ; rappelons que $1 GM = 10^{-50} cm^4 s photon^{-1}$.

L'incorporation d'un métal au sein de la molécule modifie la structure électronique de la molécule et modifie les propriétés ONL des porphyrines. L'étude de ces changements donne accès pour ces matériaux à de nombreuses applications en photonique. Par exemple le ZnTPP peut être employé judicieusement comme filtre spatial dans un microscope à contraste de phase [24], celui-ci ne nécessitant aucun alignement du fait de l'auto-centrage de son déphasage photo-induit. Il est aussi utilisé comme limiteur optique de bas seuil [25, 80] de par son importante section efficace d'absorption à deux photons (σ_2) [81]. Plus généralement, c'est un bon candidat pour un matériau en optique non linéaire, notamment de type organique. De plus nos mesures nous permettent de constater, dans la dernière colonne du tableau 4.1, que le coefficient σ_2 est indépendant de la concentration puisque, effectivement, c'est une caractéristique propre du matériau. Ce phénomène rencontré dans les porphyrines a été attribué au RSA et a été signalé pour la première fois par Blau et al. en 1985 [82] en utilisant un laser pulsé à 80 ps et à 532 nm. Blau a étudié les tétraphénylporphyrines dissoutes dans le toluène (TPP, ZnTPP et CoTPP) en se basant sur un modèle théorique à 5 niveaux (voir figure 4.5) décrit par celui de Jablonski [83, 84]. En mesurant la transmission en fonction de l'intensité, il a montré que la section efficace d'absorption des états excités singulet σ_S et triplet σ_T est plus grande que la section efficace d'absorption de l'état fondamental σ_0 .

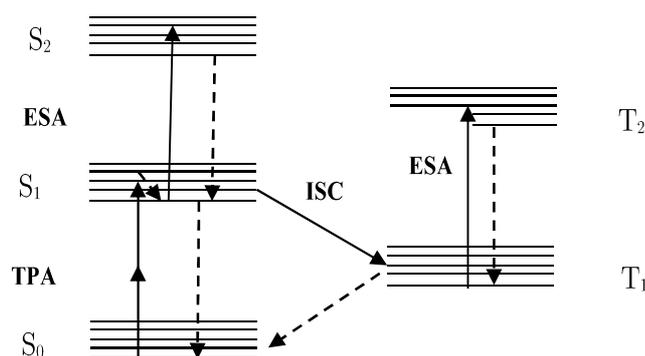


Figure 4.5 – Diagramme d'énergie à cinq niveaux montrant l'absorption à deux photons (TPA) et l'absorption des états excités (ESA).

Dans la figure 4.5, S₀, S₁, S₂, T₁ et T₂ représentent respectivement les états singulets et triplets et chaque état contient un certain nombre de niveaux de vibration. La molécule exposée à une impulsion laser en régime picoseconde peut être excitée de l'état fondamental S₀ jusqu'à l'état excité singulet S₁ par l'absorption de deux photons simultanément (TPA: *two photons absorption*). Cette transition de S₀ à S₁ est dominante. Ensuite, la molécule passe d'un état déjà excité à un état supérieur d'excitation (de S₁ à S₂ et/ou de T₁ à T₂). De S₁, un transfert d'électrons se produit vers T₁ par un croisement inter-système (ISC: *intersystem crossing*) d'où une transition vers T₂ possible, majoritairement en régime nanoseconde (effet thermique). Finalement, il est démontré [85] qu'en régime picoseconde le modèle peut être simplifié aux trois niveaux S.

Les flèches en pointillés correspondent à une relaxation non radiative de S₂ vers S₁, une fluorescence de S₁ vers S₀ et une phosphorescence de T₁ vers S₀. Toutes ces transitions dépendent des durées de vie des états excités des molécules, de la section efficace d'absorption non linéaire et de la durée d'impulsion du laser.

La méthode du BWRV s'est révélée très efficace pour mesurer avec précision les propriétés non linéaires du troisième ordre de ces composés. Malgré tout, nous avons rencontré un problème pour effectuer certaines mesures à 355nm (non reportées ici). En raison de la valeur très importante du coefficient d'absorption linéaire ($\alpha = 4221 \text{ m}^{-1}$) de la solution de TPP à la concentration de 10^{-3} M , les

acquisitions en régime linéaire, donc à faible intensité, n'ont pu être réalisées. On constate une forte absorption NL même en régime linéaire à cette concentration. Les acquisitions ont seulement été possibles à partir d'une concentration de $C_2 = 0.48 \times 10^{-3} \text{M}$ avec une intensité incidente $I_0 = 4 \text{ GW/cm}^2$. Dans le paragraphe 4.3 nous détaillerons une méthode qui nous a permis de contourner ce désagrément en nous affranchissant de l'absorption du milieu par la diminution du seuil d'intensité de détection du déphasage non linéaire grâce à un système plus sensible dénommé DFZ-scan [2].

4.2.3. Ordres non linéaires supérieurs : eau, toluène

La caractérisation d'ordres élevés des non-linéarités optique (HON: high-order nonlinéarities) permettrait de mieux comprendre certains phénomènes tel que la filamentation, la génération du super continuum ou la formation de solitons. L'investigation nécessite pour ce faire de très fortes intensités laser pour mettre en évidence, par exemple, la saturation de l'effet Kerr. Aussi bien dans les solides que dans les liquides, de nombreuses hypothèses ont permis d'expliquer ces phénomènes. Valentin Besse a mesuré durant sa thèse l'indice non linéaire du disulfure de carbone (CS_2) jusqu'au cinquième ordre afin d'étudier la dynamique de la filamentation et en déduire un modèle théorique [86]. La méthode D4σ-Zscan a permis d'étudier l'effet Kerr dans ce matériau et d'en extraire les non-linéarités cubique et quintique propre au $\chi^{(3)}$ et $\chi^{(5)}$. Pour compléter cette investigation nous avons étudié les mêmes caractéristiques pour d'autres solvants tels que l'eau [89] et le Toluène [70]. Rappelons que dans le cas d'échantillons supposés minces nous pouvons considérer que l'intensité lumineuse et la phase vont satisfaire les équations :

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha I - \beta I^2 - \gamma I^3 \quad (4.13)$$

$$\frac{d\varphi}{dz'} = k(n_2 I + n_4 I^2) \quad (4.14)$$

avec $k=2\pi/\lambda$, le module du vecteur d'onde, et λ , la longueur d'onde. Ces équations correspondent à l'évolution de l'intensité et du déphasage non linéaire en fonction de la distance z' dans le matériau d'une épaisseur L inférieure à la longueur de Rayleigh du faisceau focalisé. Elles sont résolues à l'aide de la méthode numérique d'inversion de Newton, et les solutions sont obtenues même en présence de n_2 , n_4 , d'A2P et d'A3P. Ces équations ont permis de trouver le troisième et le cinquième ordre de la susceptibilité du CS₂ [92]. Pour le cas particulier de l'eau, avec $\alpha = \beta = 0$ dans les conditions définies par $[I(z' = 0) = I_0; I(z' = L) = I_L]$, les solutions sont données par les équations

$$\Delta\varphi = \frac{-k}{\gamma} \left[n_2 \frac{I_L - I_0}{I_L I_0} + n_4 \ln \left(\frac{I_L}{I_0} \right) \right], \quad (4.15)$$

$$I_L = I_0 (1 + 2\gamma I_0^2 L)^{-1/2}, \quad (4.16)$$

où γ est le coefficient d'absorption à trois photons (3PA). Comme nous l'avons vu, cette mesure effectuée avec la méthode D4σ-Z-scan est une mesure absolue ; elle n'a pas besoin d'une calibration à l'aide d'un matériau de référence. La principale incertitude provient de la mesure exacte de l'énergie de l'impulsion laser à l'aide d'un joulemètre. Par ailleurs, la contribution de la cuve contenant l'eau doit être prise en compte en considérant le déphasage total $\Delta\varphi_{tot} = \Delta\varphi_c + \Delta\varphi_w$ pour le calcul de l'indice NL effectif de l'eau, avec c pour la cuve et w pour l'eau :

$$n_{2w} = \left[\left(\lambda \Delta\varphi_{tot} / 2\pi I_0 \right) - n_{2c} L_c \right] / L_w \quad (4.17)$$

La figure 4.6(a) montre le relevé du BWRV en fonction de la position z pour la cuve de quartz de 2.46 mm d'épaisseur totale de verre et remplie de 2 mm d'eau. Cette cuve a été exposée à une intensité $I_0 = 290 \text{ GWcm}^{-2}$. La ligne rouge est le *fit* qui permet de déterminer $n_2 = (8.1 \pm 1.6) \times 10^{-21} \text{ m}^2 \text{W}^{-1}$ pour la cuve vide. La ligne en pointillés est celle du *fit* qui donne $n_2 = (9.6 \pm 2.4) \times 10^{-21} \text{ m}^2 \text{W}^{-1}$, $n_4 = (7.4 \pm 2.2) \times 10^{-36} \text{ m}^4 \text{W}^{-2}$ et $\gamma = (4.0 \pm 1.1) \times 10^{-29} \text{ m}^3 \text{W}^{-2}$

Comme dans la figure 4.6(b), la valeur de γ est obtenue par la transmittance de l'OA Z-scan normalisée pour l'eau (cercles pleins). Nous voyons que l'absorption NL de la cuve de quartz seule (cercles vides rouges) est faible comparée à celle de l'eau.

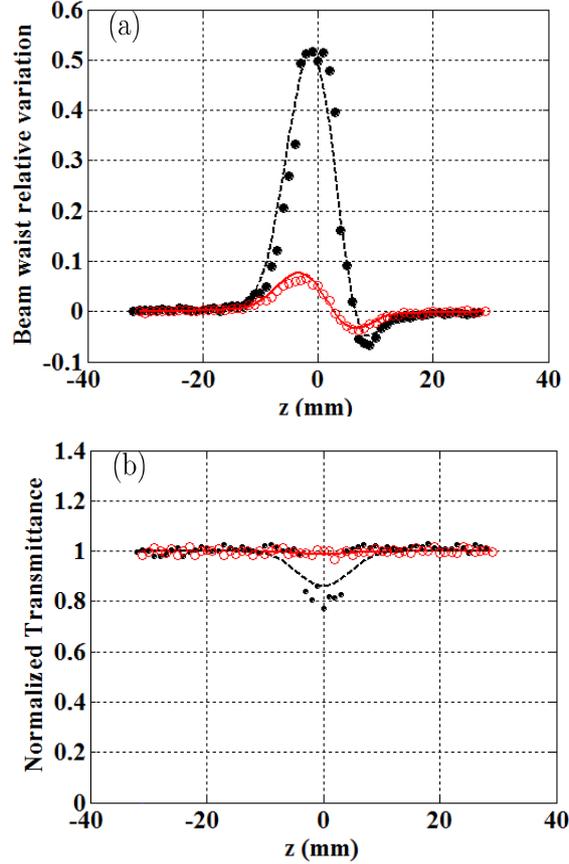


Figure 4.6 – Mesures pour une cuve de quartz de 2.46 mm d'épaisseur remplie de 2 mm d'eau à 532 nm avec $I_0 = 290 \text{ GW cm}^{-2}$. Les cercles pleins représentent les valeurs obtenus avec l'eau; les cercles vides (rouge) représentent les valeurs obtenus avec la cuve vide. (a) BWRV en fonction de la position z ; (b) transmittance de l'OA Z-scan normalisée. Les lignes pleines et pointillés correspondent à l'interpolation (*fit*).

Pour considérer la variation du coefficient de réfraction NL effective nous avons procédé à des mesures à différentes intensités laser. La figure 4.7 montre les valeurs de n_{2eff} en fonction de l'intensité I_0 . Les droites en bleu et en pointillés verts correspondent au *fit* de ces valeurs en considérant :

$$n_{2eff} = n_2 + n_4 I_0 \quad (4.18)$$

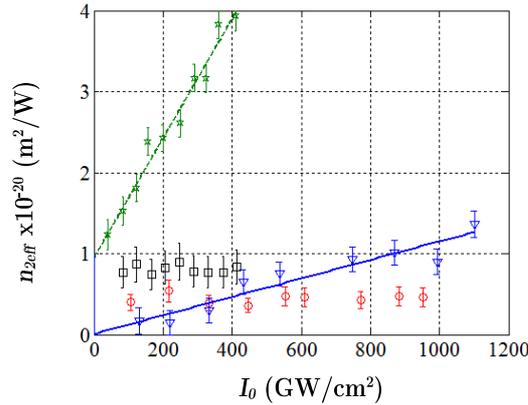


Figure 4.7 – Mesures correspondant au n_{2eff} en fonction de l'intensité I_0 . Les valeurs pour la cuve vide sont représentées en carrés (cercles) pour 532nm (1064nm). Les valeurs mesurées pour seulement l'eau sont en étoiles vertes (triangles bleu) pour 532nm (1064nm). La droite verte (bleu) correspond au fit pour 532nm (1064nm).

Les résultats obtenus ici peuvent être interprétés en considérant que la réponse non linéaire de l'eau exposé à une forte intensité laser est due au phénomène d'auto focalisation (SF), d'absorption multi (MPA) photonique ou à l'effondrement laser (LIB). La plupart du temps, ces trois phénomènes rentrent en compétition et l'effet prédominant dépend de l'intensité et de la longueur d'onde du laser utilisé. Comme décrit dans la référence [87], à forte intensité laser de nombreuses molécules se trouvent ionisées et forment un plasma qui serait responsable du n_{2eff} . En conséquence, si la contribution des molécules ionisées était importante, la pente des droites caractéristiques du n_{2eff} en fonction de l'intensité changerait en raison de la non-linéarité négative du plasma. Or la pente positive observée pour les deux longueurs d'ondes montre une réponse NL prédominante pour l'absorption multi photonique (MPA). Ce qui est vérifié par la courbe de l'OA Z-scan de la figure 4.6 qui a été supposée due à une absorption à trois photons (3PA) compte tenu du maximum possible de non linéarités multiphotoniques dont nous disposons théoriquement pour faire le *fit* [solution des Eqs. (4.15) et (4.16)]. Finalement nous observons le même phénomène que pour le CS_2 [92] mais n'avons malgré tout pas pu observer un effet de saturation de l'indice de réfraction NL, faute de puissance disponible par notre laser d'expérimentation. Ces résultats ont montré qu'à une puissance laser intermédiaire précédant la filamentation, la réponse non linéaire de l'eau est dominée plutôt par des molécules non ionisées décrivant une variation linéaire de l'indice effectif en fonction de l'intensité. La densité de molécules ionisées, dans la gamme des intensités utilisées, ne

permet pas de saturer la réponse non linéaire dans cette cuve de 2 mm d'eau. En revanche, la filamentation a tout de même été observée dans une cuve de 5 cm à des puissances disponibles de notre laser (1064nm, 7 mJ, 17 ps).

L'étude du Toluène [70] à l'aide de la méthode D4 σ -Z-scan a permis de mettre en évidence une saturation de l'indice de réfraction non linéaire due à l'apparition d'un plasma et à l'apparition simultanée de pertes dans le matériau. Nous avons aussi obtenu une variation linéaire de l'indice effectif jusqu'à une intensité limite.

4.3. Méthode Dark-Field Z-scan :

En dépit de l'efficacité de la méthode D4 σ -Z-scan, une absorption non linéaire importante, qui va de pair avec l'apparition d'un fort indice non linéaire, masque souvent le déphasage non linéaire photo-induit. Nous avons eu l'idée de mettre au point une autre méthode d'imagerie permettant de caractériser plus sensiblement l'indice de réfraction non linéaire. Celle-ci, référencée comme DFZ-scan [2], est basée sur le principe de la microscopie en champ sombre, qui permet de renforcer le contraste des non linéarités. La microscopie en champ sombre conduit à une image à fond sombre dans laquelle l'observation des petites structures se distingue plus clairement. En présence d'une non linéarité du 3^{ème} ordre, ce phénomène augmente le contraste de l'énergie NL diffractée. Ce contraste est obtenu en obstruant les rayons directs du faisceau incident afin de supprimer leur contribution à la formation de l'image finale. On peut ainsi obtenir des images du déphasage induit, spatialement résolus, sans que cela nécessite la mise en place d'une technique interférométrique complexe [13]. Le gain en sensibilité et les avantages intrinsèques de cette méthode vont être spécifiés plus loin. En nous aidant de la simulation employée pour la méthode du montage 4f-Z-scan classique nous avons pu adapter le programme pour le faire correspondre au montage de la figure 4.8 afin d'étudier l'influence des différents paramètres qui composent ce système.

Nous allons d'abord détailler les acquisitions expérimentales qui ont permis de comparer la sensibilité de cette méthode à la méthode D4 σ -Zscan préalablement employée.

4.3.1. Principe de la mesure et théorie :

Le principe repose sur l'utilisation d'un éclairage annulaire et d'une image agrandie du plan focal où le matériau NL est déplacé, fournissant ainsi un nouveau signal caractéristique mesuré. La configuration utilisée pour mettre en œuvre DFZ-scan est présentée dans la figure 4.8.

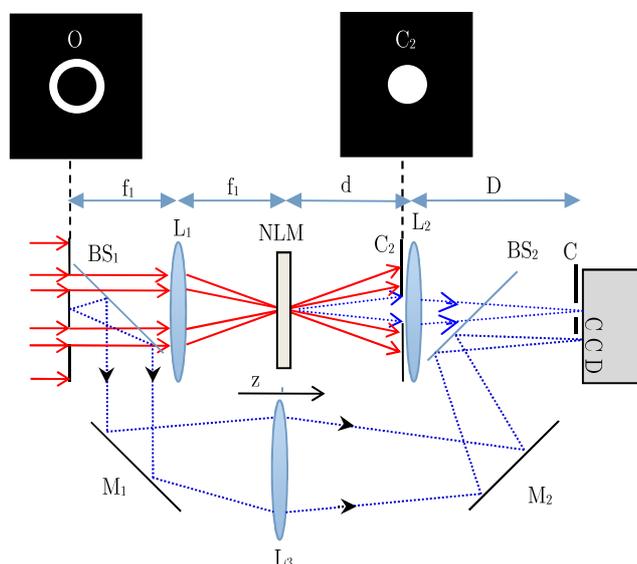


Figure 4.8 : Système imageur Z-scan en champ sombre (DFZ-scan). L'échantillon (NLM) est scanné le long de la direction du faisceau autour du plan focal. Les légendes correspondent à : éclairage annulaire (O), ouvertures circulaires (C, C₂), lentilles (L₁, L₂ et L₃), séparatrices (BS₁ et BS₂) et miroirs (M₁ et M₂).

Ce système est composé de deux sous-systèmes : le premier à l'aide d'une lentille L₁ (20 cm de distance focale) est utilisé pour focaliser un éclairage annulaire, obtenu à travers l'objet $O(x,y)$, dans l'échantillon à la position z du plan focal ; le second sous-système est utilisé pour obtenir une image agrandie du plan focal sur le capteur CCD. Ce second système, imageur, est composé d'une lentille L₂ (10 cm de focale) positionnée de façon à obtenir un grandissement de 5.4 X : en ajustant la distance d entre le plan focal de L₁ et L₂ à 12 cm et la distance D entre L₂ et le CCD à 60 cm. Nous avons ensuite fixé au centre de L₂ une ouverture circulaire (C₂) telle que son diamètre bloque les rayons directs provenant de l'éclairage

annulaire. L'échantillon (NLM) est placé sur une translation et déplacé le long de la direction du faisceau (axe z) autour du foyer. Pour chaque pas du moteur (1 mm), une image est enregistrée par la caméra. Un deuxième bras sert à contrôler les fluctuations d'énergie des impulsions du laser (à l'aide de la lentille L_3). Lors du déplacement de l'échantillon, l'auto-diffraction sur la structure du déphasage NL induit (et/ou de l'absorption) génère une modification de la transmission du faisceau. Une partie de ce faisceau (en traits pointillés dans la figure 4.8) passe à travers le diaphragme centré sur L_2 : C_2 agit comme un filtre spatial bloquant la lumière directe (traits rouges dans la figure 4.8), ce qui empêche les rayons directs d'atteindre le CCD. Ainsi, cela permet d'obtenir une image relativement sombre en l'absence de non linéarités. Dans notre expérimentation l'échantillon est déplacé le long de z (l'axe optique) afin de faire varier l'intensité dans le matériau non linéaire. Lorsque l'intensité est suffisamment élevée, l'auto-diffraction de la lumière sur la structure induite par la modulation de phase est imagée à l'aide de la lentille L_2 . La mesure de la variation de la lumière diffractée dans le plan image permet la détection d'un signal caractéristique des non linéarités.

Du point de vue théorique, tout le système est décrit par le biais du formalisme de l'optique de Fourier [88]. Le principe général est le même que celui décrit dans [15], [89] et [65], mais nous devons tenir compte de l'objet annulaire et des positions différentes de L_2 par rapport au plans conjugués. Afin de modéliser la propagation du faisceau et rester cohérent avec nous-mêmes, considérons $E(x,y)$ comme l'amplitude du champ à l'entrée du montage où x et y sont les coordonnées spatiales. À la sortie de l'ouverture annulaire, le champ est décrit comme : $O(x,y)=E(x,y)t_1(x,y)$ où $t_1(x,y)$ est la transmission de cette ouverture. Cette transmission peut être calculée à partir de la différence de deux fonctions cercles de diamètres différents, mais nous avons préféré la définir plus précisément à partir de l'image réelle enregistrée par le système $4f$ (précédemment décrit). Le spectre spatial de cet objet est donné par la TF

$$S(u,v) = \tilde{\mathcal{F}} [O(x,y)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} O(x,y) \exp[-j2\pi(ux + vy)] dx dy, \quad (4.19)$$

où $\tilde{\mathcal{F}}$ est l'opération de la transformée de Fourier, u et v sont les fréquences spatiales normalisées.

En général, le champ est propagé sur une distance quelconque z' , en prenant en compte la fonction de transfert du phénomène de propagation de l'onde dans le vide $H(u, v) = \exp\left(j2\pi z' \sqrt{1 - (\lambda u)^2 - (\lambda v)^2} / \lambda\right)$. L'amplitude du champ à z' est ensuite obtenue en calculant la transformée de Fourier inverse : $E'(x, y, z') = \tilde{\mathcal{F}}^{-1}\left[S(u, v)H(u, v)\right]$. Pour calculer le faisceau en sortie après le passage par une lentille de distance focale f , nous appliquons la transformation relative à la variation de l'épaisseur traversée dans la lentille de focale f : $t_L(x, y) = \exp\left[-j\pi(x^2 + y^2) / \lambda f\right]$.

Dans le montage de la figure 4.8, la première propagation est effectuée sur la distance $z' = f_1$ du plan objet à L_1 . Ensuite nous propageons le faisceau jusqu'à l'échantillon situé à la position z en utilisant $z' = f_1 + z$ dans H (la fonction de transfert optique). Puis, la réponse non linéaire du matériau (Eq. 4.20 plus loin) est prise en compte avant de continuer la propagation avec le même formalisme jusqu'au plan image de L_2 en considérant : $z' = d - z$ avant la lentille L_2 de focale f_2 et $z' = D$ après celle-ci. Comme pour les mesures effectuées dans le D4 σ Z-scan nous assumons une non linéarité du troisième ordre et un milieu NL d'épaisseur L .

4.3.2. Détails expérimentaux et simulation numérique :

Avant de commencer l'expérience du DFZ-scan nous avons utilisé la méthode $4f$ [33], qui était correctement alignée pour obtenir un grandissement de $1\times$, pour caractériser précisément en régime linéaire le profil du faisceau annulaire (figure 4.9). L'image de cet objet annulaire « fait maison » est enregistrée dans l'ordinateur afin de tenir compte le moment voulu du profil réel de l'objet et aussi de mesurer sa taille afin d'ajuster au mieux le diamètre du trou de filtrage C_2 . Les dimensions de l'objet annulaire sont égales à 0.73 mm pour la valeur moyenne de R_i , le rayon intérieur du disque, et à 1.58 mm pour le rayon extérieur R_e (figure 4.9). Ces valeurs peuvent être considérées dans la simulation afin de définir analytiquement l'objet :

$$O(x, y) = \text{circ}\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{R_e}\right) - \text{circ}\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{R_i}\right). \quad (4.20)$$

La fonction $\text{circ}(r/R)$ est définie égale à 1 lorsque le rayon $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ est inférieur ou égal à R et 0 ailleurs.

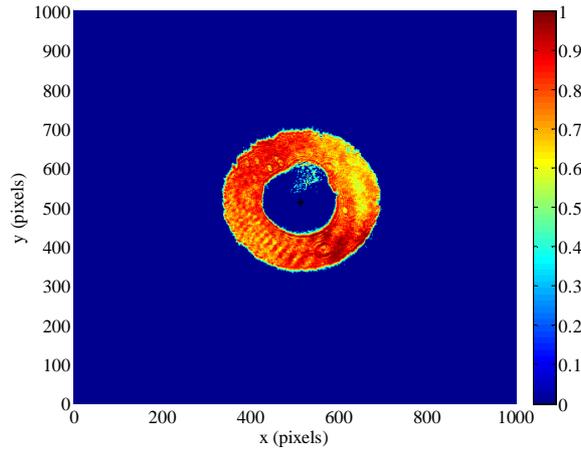


Figure 4.9 – Image réelle de l'objet annulaire utilisé pour illuminer le matériau NL $[t_i(x, y)]$. Cette image est obtenue en utilisant le montage 4f [33].

Les expériences ont été réalisées avec une lame de verre en silice fondue de 3,6 mm d'épaisseur. La silice est un matériau connu pour être difficile à mesurer du fait de son faible coefficient n_2 ($\sim 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$).

L'acquisition a été effectuée à l'aide d'un laser Nd :YAG polarisé rectilignement à 532 nm (12 ps, FWHM durée d'impulsion) avec un taux de répétition de 10 Hz. Afin de limiter le bruit thermique attribuable au courant d'obscurité, nous avons utilisé une caméra CCD (14 bits) dotée d'un refroidisseur thermique stabilisé à 0 °C. L'ouverture circulaire placée au centre la lentille L_2 (figure (4.6)) avait un rayon de 0.25 mm (imposé par le diamètre du forêt le plus petit disponible). Ce diamètre a été choisi légèrement plus petit que la valeur théorique donnée par le tracé des rayons pour bloquer le faisceau direct : $r_c = dR_i/f \approx 0.44 \text{ mm}$.

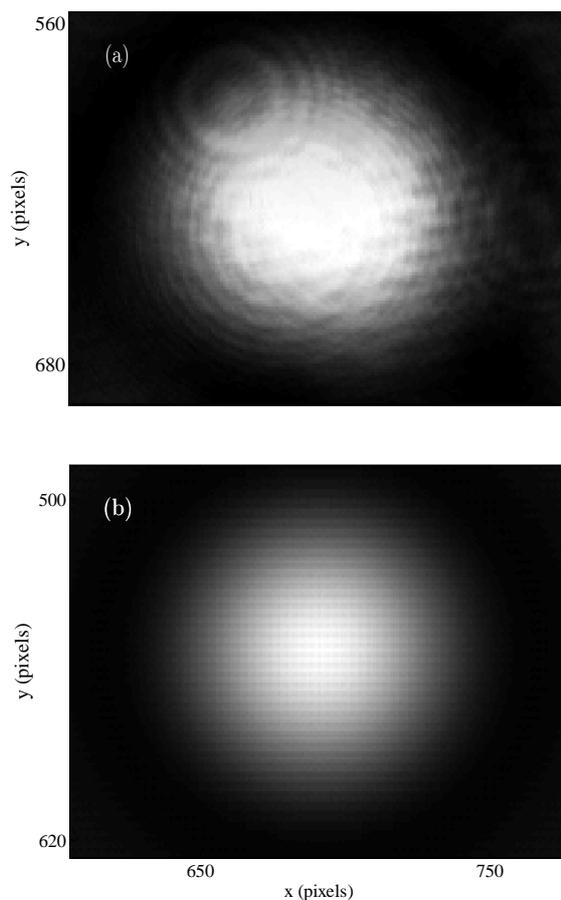


Figure 4.10 – Image de la lumière diffractée en régime NL lorsque le milieu NL est situé à $z = 0$. (a) Acquisition expérimentale, (b) Simulation numérique.

La figure (4.10) montre la comparaison entre le résultat de la simulation (b) utilisant le protocole détaillé dans le paragraphe 4.3.1 de ce chapitre et l'image expérimentale (a) obtenue dans les mêmes conditions (à $z = 0$).

L'accord qualitatif est très bon, les images sont quasiment identiques et présentent la même taille.

Pour chaque mesure, deux séries d'acquisitions sont effectuées. La première est en régime NL et la deuxième en réduisant l'intensité laser pour se placer en régime linéaire. Cela est nécessaire afin de retirer des mesures NL la diffraction et/ou les imperfections dus à l'inhomogénéité de l'échantillon. Nous effectuons toujours un scan de -30 mm à $+30$ mm avec un pas de 1 mm. Ainsi, pour chaque scan, enregistrons-nous 61 images sur le disque dur de l'ordinateur. Après avoir tenu compte du faisceau de

référence pour corriger les fluctuations en énergie, nous intégrons spatialement sur tous les pixels de l'image diffractée (comme celle de la figure 4.10) pour calculer l'énergie totale transmise.

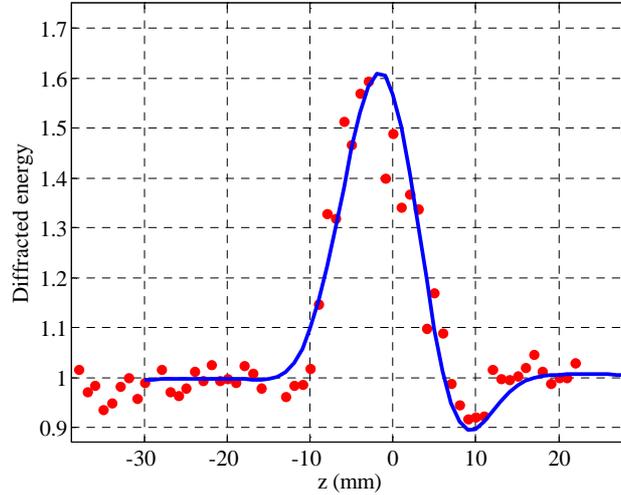


Figure 4.11 – Énergie diffractée dans le plan image en fonction de la position z du matériau NL obtenu avec une lame de silice de 3.6mm d'épaisseur.

La figure 4.11 montre le signal de l'énergie diffractée (points rouge) par rapport à z la position du matériau NL ainsi que la simulation numérique (ligne bleu). La normalisation est effectuée en tenant compte de la diffraction en régime linéaire donnant un signal égal à 1 lorsque le matériau NL est loin du foyer. En calibrant l'intensité incidente dans le plan focal et en tenant compte de la valeur du n_2 du CS_2 donnée par [1], nous avons déterminé les paramètres suivants : $I_0 = 55 \text{ GW/cm}^2$, $\Delta\varphi_0 = 0.68 \text{ rad}$ ce qui a abouti à $n_{2(\text{silice})} = 3 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$. La simulation numérique obtenue avec ces paramètres est représentée conjointement avec les données expérimentales. Notons le très bon accord entre la simulation et l'acquisition expérimentale. Un maximum est suivi par un minimum pour l'auto focalisation positive indiquant la capacité de déterminer le signe de la non-linéarité. Bien sûr, un n_2 négatif se traduira par une trace opposée du Z-scan caractérisé par un minimum suivi d'un maximum. Afin d'obtenir une relation simple donnant le déphasage NL en fonction du signal, nous nous sommes servis de la simulation numérique (voir figure 4.12). En utilisant les mêmes paramètres que précédemment et en faisant varier le déphasage NL induit nous avons calculé l'énergie diffractée dans le plan image en fonction de z .

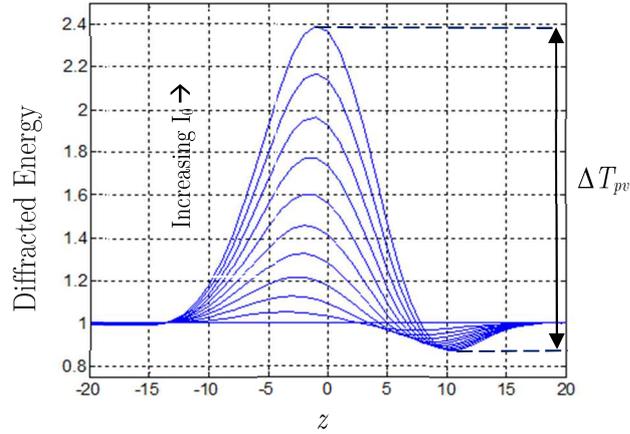


Figure 4.12 – Énergie diffractée en fonction de z pour des intensités croissantes. ΔT_{pv} (flèche vertical) montre la différence entre le maximum et le minimum pour une simulation donnée du DFZ-scan.

En outre, l'énergie diffractée dans le régime NL est normalisée par rapport à celle obtenue dans le régime linéaire. On peut voir que le signal augmente évidemment avec l'intensité incidente, mais plus précisément, c'est le ΔT_{pv} , la différence entre le maximum et le minimum qui pourrait être utilisée pour la mesure comme pour le Z-scan classique. L'étude de ΔT_{pv} en fonction du déphasage non linéaire montre une dépendance quadratique (voir figure 4.13). L'ajustement quadratique de cette dépendance (courbe bleu en pointillés) nous a donné la relation suivante valide entre 0 et 1,5 rad :

$$\Delta T_{pv} = \Delta \varphi_0 \times (0.64 \times \Delta \varphi_0 + 0.61).$$

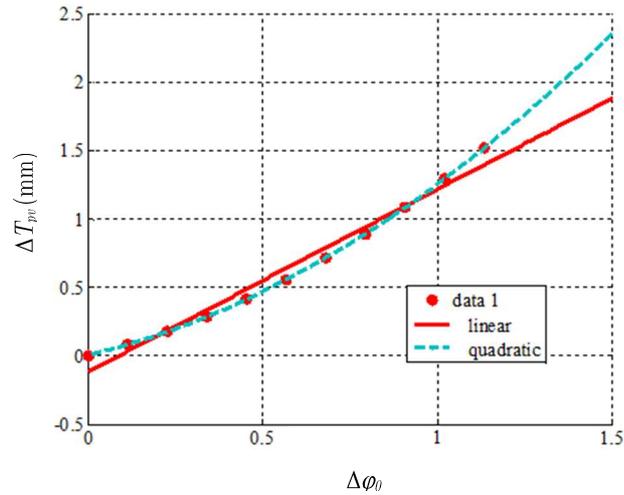


Figure 4.13 – Variation de ΔT_{pv} en fonction de $\Delta\varphi_0$ et *fit* quadratique (pointillé bleu) et linéaire (trait rouge) des résultats de la simulation numérique.

Cette dernière relation nous permet de déterminer précisément $\Delta\varphi_0$ en mesurant ΔT_{pv} afin de déterminer les coefficients NL. Mais une relation linéaire plus simple est préférable. Elle pourrait être obtenue en effectuant un ajustement linéaire (ligne rouge) qui permet d'estimer ce déphasage dans l'intervalle utile où les mesures sont généralement effectuées. Ainsi, entre 0,2 et 1,3 rad, obtient-on l'expression suivante: $\Delta T_{pv} = 1.3 \times \Delta\varphi_0 - 0.12$. D'après la définition de la sensibilité donnée dans [1] ($sensibilité = d\Delta T_{pv} / d\Delta\varphi_0$), cette nouvelle méthode est estimée à 3,2 fois plus sensible que celle de la méthode Z-scan initial car la relation équivalente ($\Delta T_{pv} = 0.41 \times \Delta\varphi_0$) présente une pente plus faible. En outre nous avons comparé expérimentalement le signal obtenu dans le figure 4.11 avec celui obtenu par Z-scan classique en utilisant le même échantillon dans les mêmes conditions expérimentales mais avec des intensités légèrement différentes (12 ps, 532 nm, polarisation rectiligne). La figure 4.14 montre le signal CA Z-scan obtenu à 26 GWcm^{-2} avec une transmission linéaire de l'ouverture égale à 33%.

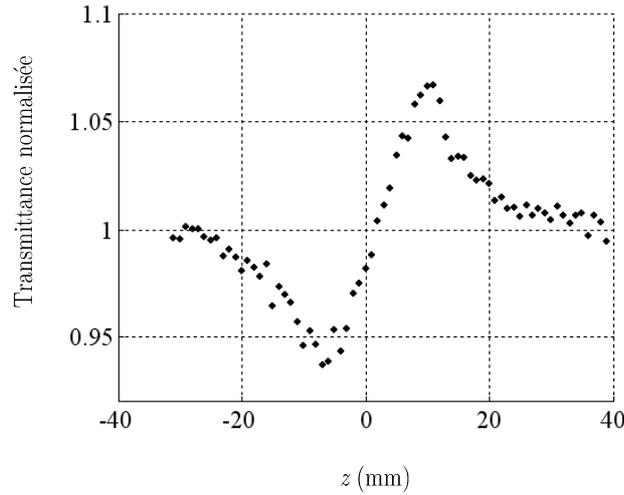


Figure 4.14 – Profil Z-scan de la réfraction non linéaire correspondant à une lame de SiO_2 de 3.6 mm d'épaisseur pour une intensité de 26 GWcm^{-2} avec une transmission linéaire de l'ouverture fermée égal à 33%.

En comparant le signal obtenu à 55 GWcm^{-2} dans la figure 4.9 ($\Delta T_{pv} = 0.7$) et le signal obtenu ici figure 4.12 ($\Delta T_{pv} = 0.14$) avec environ la moitié de l'intensité, nous trouvons que le gain en sensibilité est approximativement égal à $(26 \times 0.7) / (55 \times 0.14) \approx 2.3$. Cette valeur est proche de la valeur théorique de 3,3 calculée précédemment. Plus précisément, la raison pour laquelle les deux valeurs diffèrent vient du fait que la sensibilité tient compte d'une transmission linéaire du CA de 33% au lieu d'un CA Z-scan théorique à $\approx 0\%$. Le gain qui serait obtenu avec une ouverture totalement fermée idéale devrait être de $2.3 / (1 - 0.33) = 3.4$. Ceci valide notre calcul théorique de la sensibilité démontrant donc un gain d'environ un facteur 3.

Les bénéfices et possibilités de cette technique sont nombreux. Les simulations numériques montrent qu'il est possible d'obtenir un signal dont la réponse est essentiellement due à la réfraction NL quel que soit l'absorption NL (voir figure 4.15). En faisant la simulation numérique, en utilisant les mêmes paramètres que ceux utilisés dans la figure 4.11 et en ajoutant une absorption NL relativement élevée ($q_0 = 1.9$), nous obtenons approximativement le même signal. Une application de cette propriété est exposée au paragraphe suivant afin de caractériser des matériaux NL fortement absorbants comme ceux

à base de porphyrine dans le but d'améliorer la fiabilité des mesures de la réfraction NL [78]. De plus, l'image donnée sur le CCD lorsque l'échantillon est dans le plan focal est étroitement liée à l'extension spatiale du déphasage induit dans l'échantillon. Cette image nous permet de mesurer la taille du faisceau de sortie avec un grossissement approprié et de prévenir l'effondrement du faisceau lorsque l'opérateur constate une forte variation de cette taille. Il faut ajouter que, lorsque des ordres supérieurs de mesures NL doivent être déterminés, c'est plus pratique pour ajuster le diamètre du faisceau et / ou l'énergie incidente afin d'empêcher la filamentation. En effet, celle-ci empêche l'obtention de mesures fiables. Si on ne tient pas compte de l'effondrement du faisceau dans le milieu, l'intensité varie au cours de la propagation dans l'échantillon et ne peut plus être considérée comme constante [15].

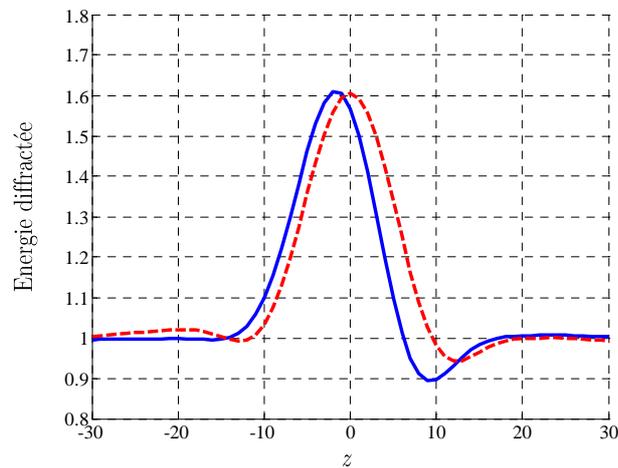


Figure 4.15 – Comparaison de l'énergie diffractée dans le plan image suivant z avec ou sans ANL.

La ligne en bleu est calculée pour $\Delta\varphi_0 = 0.68$ (en l'absence d'absorption NL : $q_0 = 0$; même paramètres que dans la figure 4.10). La ligne en pointillée est calculée lorsque l'absorption NL est présente ($q_0 = 1.9$). Notons que le signal est quasiment identique dans les deux cas.

Enfin, il est concevable que cette technique puisse être appliquée un jour dans un microscope à fond noir classique illuminé par un faisceau laser adapté pour caractériser des couches minces placées sur une platine XYZ piézoélectrique. En ce qui concerne ses inconvénients, la méthode reste sensible à la stabilité du « pointé » du faisceau laser en raison des ouvertures fixes utilisées dans l'expérience. Par ailleurs, les mesures d'absorption NL ne sont pas mesurables directement ; il faut insérer une séparatrice pour dévier une partie de la lumière sur une autre voie. Pour résumer, le résultat de la faisabilité est très encourageant

puisque nous validons avec succès cette technique avec de la silice fondue. En outre, les résultats théoriques du calcul numérique sont en très bon accord avec les données expérimentales et démontrent un gain en sensibilité égal à trois fois celui du Z-scan traditionnel. Cette technique d'imagerie est avantageuse en présence d'un matériau hautement NL et permet aussi de prévenir l'effondrement du faisceau lors de la mesure de coefficients d'ordres élevés car elle est plus sensible et nécessite donc une intensité moindre.

4.3.3. Applications pour des milieux absorbants

La réfraction NL du TPP et du ZnTPP (Sigma-Aldrich) est étudiée ici grâce à la méthode de Dark-Field Z-scan. Nous montrons ici que nous pouvons ainsi déterminer le signe et l'amplitude de l'indice non linéaire de solutions de porphyrines en présence d'absorptions non linéaires importantes dues aux concentrations élevées. Sachant qu'il est difficile de déterminer l'indice non linéaire de matériaux présentant une forte absorption, ceci expliquerait en partie les résultats particulièrement disparates dans la littérature sur les valeurs des coefficients NL des molécules organiques [90]. La présente étude nous a permis de confirmer les valeurs de n_2 référencées dans [71, 78].

Comme nous l'avons signalé précédemment, la mesure de la réfraction NL est d'autant moins facile que l'absorption NL augmente, jusqu'à être quasiment impossible à déterminer à partir du signal expérimental. C'est pourquoi la plupart des études déjà faites sur ces matériaux s'intéressent uniquement au phénomène d'absorption NL (telle que l'absorption saturable inverse, l'absorption saturable, l'absorption à deux photons). Pourtant, les intérêts des effets de focalisation ou de défocalisation sont importants pour de nombreuses applications [91] des molécules organiques.

Il a été montré que la méthode $D4\sigma$ [15] permet de calculer le premier et le second ordre de la distribution d'intensité du faisceau transmis sur le capteur CCD placé à la sortie du montage $4f$. Cette méthode nous a permis de mesurer n_2 et β en fonction de l'intensité incidente pour les quatre

concentrations préparées. Le *fit* des résultats a montré une variation linéaire caractérisant les deux coefficients NL en fonction de α , l'absorption linéaire, comme le montre la figure 4.16.

$$n_2 = (-2.8 \times 10^{-21} \alpha + 4 \times 10^{-19}) \text{ m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ et } \beta = (7.6 \times 10^{-14} \alpha + 1.8 \times 10^{-12}) \text{ m W}^{-1} \quad (4.21)$$

pour TPP, alors que pour ZnTPP la relation est :

$$n_2 = (1.6 \times 10^{-21} \alpha + 2.3 \times 10^{-19}) \text{ m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ et } \beta = (1.4 \times 10^{-13} \alpha + 4 \times 10^{-12}) \text{ m W}^{-1} \quad (4.22)$$

où α est exprimé en m^{-1} . Notons qu'à très faible concentration ($\alpha \sim 0$), la valeur positive de n_2 dans les deux cas correspond à l'indice NL du chlorobenzène pure (à l'incertitude expérimentale près). La même chose est valable pour ANL. En utilisant la même méthode, nous avons trouvé, indépendamment de ces équations pour le solvant seul, un $n_2 = (0.35 \pm 0.05) \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ et $\beta < 0.4 \text{ cm GW}^{-1}$ pour $I_0 = 8.5 \text{ GW cm}^{-2}$, ce qui est en accord avec les relations (4.21) et (4.22).

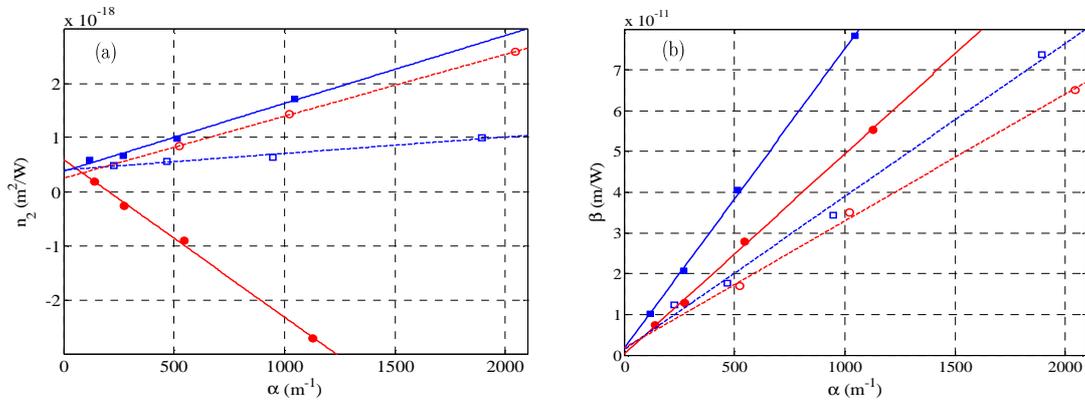


Figure 4.16 – (a) Valeurs de n_2 en fonction du coefficient d'absorption linéaire et, (b), valeurs de β en fonction du coefficient d'absorption linéaire pour le ZnTPP : (bleu) carrés vides pour l'UV (355 nm), carrés pleins pour le vert (532 nm) et pour le TPP : (rouge) cercles vides pour l'UV (355 nm), cercles pleins pour le vert (532 nm).

4.3.4. Résultats et discussion

Afin de confirmer que la mesure expérimentale de la réfraction non linéaire à l'aide du montage DFZ-scan est possible en présence d'un matériau à forte absorption non linéaire. Les mesures ont été réalisées à 532 nm dans une cuve de 1mm d'épaisseur remplie de solution à forte concentration (autour de 10^{-3} M) donc caractérisée par une absorption NL relativement forte.

La figure 4.17 montre les résultats de ces mesures ainsi que les *fits* respectifs permettant d'obtenir les mesures.

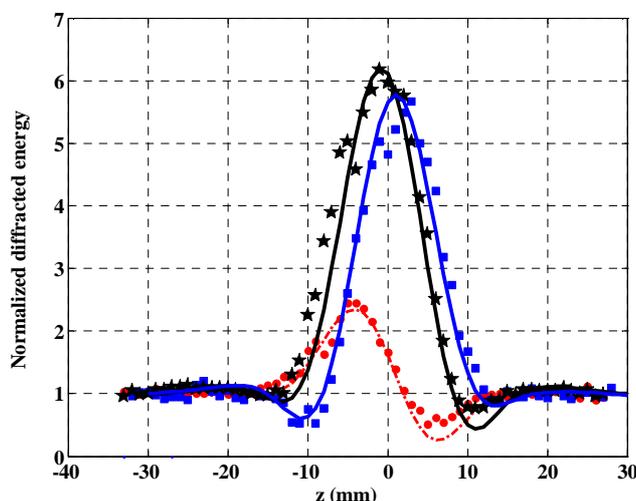


Figure 4.17 – Comparaison de l'énergie diffractée en fonction de la position z de l'échantillon utilisant une cuve de 1 mm de CS_2 (rouge), TPP (bleu) carrés pleins, ZnTPP (noir) étoiles. Les lignes représentent les simulations numériques (*fits*) correspondantes.

De manière à comparer les résultats obtenus avec ces composés nous avons testé aussi le CS_2 dans les mêmes conditions (1 mm d'épaisseur et même intensité). Les données expérimentales du CS_2 sont représentées sur la figure 4.15 à l'aide des cercles pleins (rouges) pour $I_0=1.5 \text{ GWcm}^{-2}$ et la ligne pointillée correspondant au *fit* a donné $n_2 = 1.3 \times 10^{-18} \text{ m}^2\text{W}^{-1}$ pour la mesure. Cette valeur est tout à fait conforme à celle obtenue dans notre laboratoire, de façon absolue, dans la référence [92] à 532 nm. Notons qu'un maximum suivi d'un minimum correspond bien à une variation positive de la non linéarité, ce qui est le cas dans le CS_2 .

Pour calculer les profils théoriques de la figure 4.17, les coefficients NL des composés ont été calculés après avoir mesuré l'absorption linéaire de chacune des solutions de concentrations inconnues à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Nous avons obtenu : $\alpha_{TPP} = 1403\text{m}^{-1}$, $\alpha_{\text{ZnTPP}} = 889\text{m}^{-1}$ ce qui devrait donner des coefficients NL estimés à l'aide des équations (4.21) et (4.22) : $n_2 = -3.5 \times 10^{-18}\text{m}^2\text{W}^{-1}$; $\beta = 10.8 \text{ cm GW}^{-1}$ pour le TPP et $n_2 = 1.7 \times 10^{-18}\text{m}^2\text{W}^{-1}$; $\beta = 12.0 \text{ cm GW}^{-1}$ pour le ZnTPP. Ce qui est important à relever ici, c'est que nous avons un bon accord entre les simulations numériques données avec ces coefficients NL et les mesures expérimentales pour les deux composés aussi bien pour une valeur positive que négative de n_2 (voir Fig. 4.17). Ceci valide l'efficacité de cette technique DFZ-scan pour tous types de matériaux avec ou sans absorption (CS_2). Par ailleurs, la mesure de l'absorption linéaire des solutions nous a permis de connaître précisément la concentration des solutions étudiées : $C_{\text{TPP}} = 1.18 \cdot 10^{-3}\text{M}$ et $C_{\text{ZnTPP}} = 0.82 \cdot 10^{-3}\text{M}$. En outre, les paramètres caractérisant le déphasage non linéaire et l'absorption pour ces composés à l'intensité considérée sont respectivement : $\Delta\varphi_0 = -0.23$ et $q_0 = 0.83$ pour le TPP; $\Delta\varphi_0 = 0.13$ et $q_0 = 1.14$ pour le ZnTPP. Dans les deux cas, l'absorption non linéaire est très importante ; vraisemblablement, une grande partie du signal est principalement due à l'ANL. Par ailleurs, le sommet (pic) après le creux (vallée) du profil du DFZ-scan indique que le TPP présente un indice de réfraction non linéaire négatif entraînant une défocalisation et, inversement pour le ZnTPP, un effet de focalisation (sommet avant le creux).

Une question reste néanmoins en suspens : quelles sont les différentes contributions relatives à la réfraction non linéaire et celles dues à l'absorption non linéaire dans le signal apparent? Pour le savoir, nous avons effectué différentes simulations faisant intervenir, comme dans la plupart des matériaux, moins d'absorption NL mais plus de réfraction NL, comme par exemple dans le cas des chalcogénures [93] dans la zone de transparence de ces verres.

Pour ce faire, nous avons considéré les paramètres NL égaux : $|\Delta\varphi_0| = 0.5$ et $q_0 = 0.5$. La figure 4.18 montre les résultats de la simulation pour un signal comprenant de l'absorption NL (en bleu) noté (R-)+(A) lorsque le déphasage est négatif, et (R+)+(A) lorsque le déphasage est positif. Ces profils

doivent être comparés à ceux obtenus sans absorption NL (en rouge) noté (R-) pour un déphasage négatif, et (R+) pour un déphasage positif. La ligne en pointillée (en noir) notée (A) est obtenue lorsqu'il n'y a que de l'absorption NL sans aucun déphasage. Dans ce cas le maximum se situe exactement au foyer ($z=0$). Les deux contributions (relatives à la réfraction et à l'absorption) sont bien présentes dans le signal final mais nous pouvons constater que la contribution de la réfraction NL reste prédominante. Le signal dû à la réfraction NL est 2.5 fois plus grand que celui qui est dû à l'absorption NL.

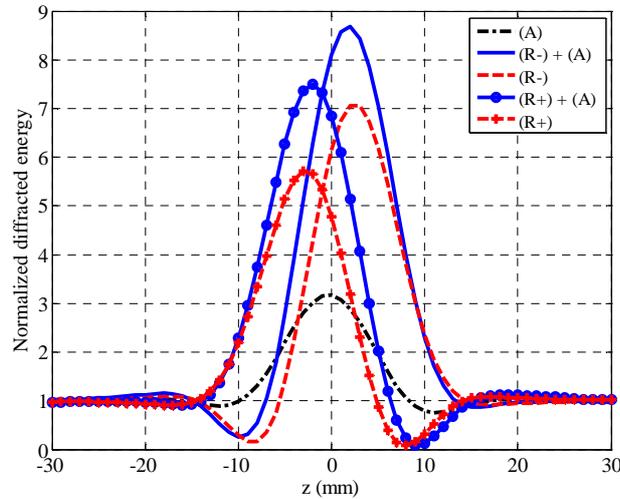


Figure 4.18 – Comparaison de l'énergie diffractée normalisée en fonction de la position z de l'échantillon pour un déphasage NL négatif et positif ($\Delta\varphi_0 = \pm 0.5$). (A) représente l'absorption NL seul, (R+) et (R-) représentent la réfraction NL positive et négative, (R+)+(A) et (R-)+(A) représentent le signal comprenant de la réfraction NL positive ou négative avec de l'absorption NL.

Le signal ΔT_{pv} , (la différence entre le sommet et le creux) de la signature d'une réfraction NL pure est quasiment identique à celui obtenu avec une forte absorption NL. De plus amples calcul numériques ont montré que cette approximation reste valide dans la limite donnée par :

$$q_0 < \Delta\varphi_0 \leq 1 \quad (4.17)$$

afin de rester confiant dans l'estimation de n_2 à 20% près.

Nous avons tracé en figure 4.19 la réponse ΔT_{pv} en fonction de la différence de phase NL effective $|\Delta\varphi_0|$ pour une réfraction NL positive (R+) ou négative (R-) avec absorption NL (A+) ou sans (A-).

Nous considérons dans cette figure que ΔT_{pv} est négatif lorsque le creux est avant le sommet avec une réfraction NL négative. La simulation est effectuée pour cinq points en présence de l'absorption et de la réfraction NL. On considère les paramètres $(q_0, |\Delta\varphi_0|) : \{(0, 0); (0.25, 0.33); (0.50, 0.60); (0.75, 0.83); (1, 1)\}$ ce qui vérifie toujours la relation (4.19). De plus, nous montrons l'importance de la présence de C, l'ouverture circulaire dans le plan image (de diamètre = 0.91 mm) (voir figure 4.1) sur la sensibilité de la méthode. Premièrement, nous voyons que la présence de l'ouverture numérique (C) augmente significativement la sensibilité de cette technique et, deuxièmement, les courbes (en couleurs) sont quasiment identiques en présence ou non de l'absorption NL. L'interpolation quadratique correspondant aux signaux (R+)+(A) et (R-)+(A) donne respectivement les relations suivantes : $\Delta T_{pv}=10\Delta\varphi_0^2+8.8\Delta\varphi_0$ et $\Delta T_{pv}=-10\Delta\varphi_0^2+11\Delta\varphi_0$. En considérant la sensibilité, ce qui revient mathématiquement à dériver les courbes en couleurs de la figure 4.19, on constate que dans les deux cas : $|S| \approx 20|\Delta\varphi_0| + 10$. Nous pouvons donc en déduire une sensibilité accrue d'un ordre de grandeur par rapport à la méthode originale de DFZ-scan sans l'ouverture C pour de faibles déphasages ($\Delta\varphi \approx 0$). Bien sûr cette sensibilité peut être plus grande car dépendante de $\Delta\varphi_0$. Mais le plus souvent un accroissement de la sensibilité va de pair avec une diminution de la précision et du S/B.

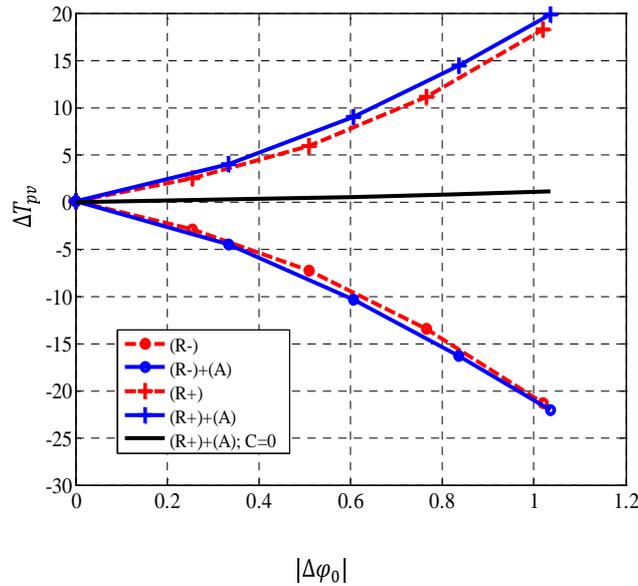


Figure 4.19 – Comparaison du signal ΔT_{pt} en fonction de la différence de phase NL effective $|\Delta\varphi_0|$ pour une réfraction NL positive (R+) et négative (R-) avec (A+) ou sans (A-) absorption NL et en présence de l'ouverture numérique (C) ou non (C=0) dans le plan image. Les paramètres NL sont limités à $\Delta\varphi \approx \pm 1$ et $q_0=1$.

Nous avons choisi ici une taille arbitraire de l'ouverture numérique C en fonction de l'image visible diffractée sur le capteur de la caméra à travers l'ouverture C_2 . Il est évident que tous les paramètres géométriques des différentes ouvertures (O, C_2 et C) ont une influence importante sur la sensibilité du dispositif. Ceci n'a pas été détaillé ici car, l'outil de la simulation n'étant pas facile à concevoir, il est plus opportun et plus judicieux pour ceux qui veulent connaître la sensibilité - donc l'estimation du coefficient de réfraction NL - d'effectuer une calibration à l'aide d'un matériau sans pertes déjà connu tel que le CS_2 ou bien la silice fondue. Cette procédure consiste plus simplement à mesurer dans le plan image l'énergie diffractée en fonction de l'intensité incidente quels que soient les dimensions des ouvertures. En faisant varier l'intensité incidente l'énergie diffractée va suivre une allure quadratique (comme les courbes en couleurs de la figure 4.19), caractérisant le dispositif qui sera employé à la mesure de nouveaux matériaux.

4.4. Conclusion

Nous avons présenté différentes méthodes de mesures permettant de caractériser les non-linéarités optiques jusqu'au cinquième ordre. La méthode D4 σ -Z-scan est une méthode très complète et précise donnant des mesures absolues. La mesure de la variation du diamètre du col du faisceau (*beam waist*) permet de remonter à l'indice de réfraction NL dans des matériaux transparents et absorbants. Cette méthode peut même être utilisée avec des faisceaux ayant des profils arbitraires et ne nécessite pas un étalonnage par rapport à un matériau de référence. En revanche, il est nécessaire de traiter numériquement la propagation du faisceau depuis le plan objet jusqu'au plan image. Notons, qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un diaphragme physique qui pourrait rajouter du bruit au signal à cause de la fluctuation du pointé laser. Le calcul numérique sous Matlab permet, grâce aux multiples possibilités offertes par le traitement numérique des images, de suivre le faisceau en calculant les moments d'ordre 1 et 2 des profils d'intensité. En outre, avec les mêmes acquisitions, on intègre sur l'ensemble du capteur pour la mesure de l'ANL. C'est pour ces raisons que D4 σ -Z-scan est une méthode d'imagerie d'une grande

flexibilité permettant à la fois une détection sensible du déphasage NL photo-induit et en même temps une mesure précise de l'absorption NL.

Nous avons validé expérimentalement la nouvelle méthode Z-scan en champ sombre (DFZ-scan), qui procure en sortie un signal optique provenant essentiellement de la réfraction NL en présence d'une absorption NL modérée ($q_0 < \Delta\phi_0 < 1$). L'acquisition expérimentale et la simulation numérique montrent un très bon accord et démontrent un gain en sensibilité 50 fois supérieur à celui du traditionnel Z-scan. Nous avons aussi montré qu'il est possible de déterminer expérimentalement le signe de l'indice non linéaire. En bénéficiant de ces avantageuses propriétés, nous avons pu valider les mesures de n_2 déjà effectuées à l'aide de la technique D4 σ -Zscan, confortant ainsi les résultats relatifs aux indices NL des Pphs qui peuvent être très disparates dans la littérature. Nous avons trouvé aussi que la réponse NL des Pphs peut être accordée en fonction de leur composition donc du métal incorporé dans le cœur de la molécule.

DFZ-scan peut aussi être une technique intéressante si elle est associée à un déplacement transversal 2D(x,y). Elle pourrait permettre grâce à sa haute sensibilité une cartographie de la structure NL d'un échantillon.

Conclusion générale

La phase optique est une donnée importante dans nombreux domaines scientifiques tels que l'astronomie, la métrologie ou encore l'holographie. Les méthodes optiques de la mesure du déphasage sont nombreuses et possèdent chacune leurs avantages et leurs inconvénients. Certaines méthodes reposent sur le phénomène d'interférences qui constitue un outil puissant donnant une information spatiale instantanée, d'autres utilisent la diffraction en champ lointain et analysent la propagation de la lumière pour en déduire le déphasage engendré. Souvent choisies en fonction de la résolution spatiale que l'on veut obtenir, ces techniques ont fait l'objet de nombreuses améliorations. Entre autres, les analyseurs de fronts d'ondes de type Shack-Hartmann ou, plus récemment, basés sur l'interférométrie à décalage multilatéral sont très largement utilisés pour l'inspection de faisceau laser. Mais, dans le domaine de la caractérisation non linéaire des matériaux, les déphasages restent parfois infimes et nécessitent une sensibilité et une résolution conséquentes, qui ne sont atteintes que par les quelques montages spécifiques que nous avons étudiés. La technique Z-scan la plus communément employée a subi de nombreuses améliorations, rien que dans notre laboratoire, et fait sans cesse l'objet de nouvelles innovations au sein de la communauté scientifique. Nous en avons présenté les plus significatives.

La technique interférométrique a suscité tout notre intérêt de par l'historique, au laboratoire, de la mesure des susceptibilités du troisième ordre dans un montage Mach-Zehnder. Nous avons démontré expérimentalement que la méthode par décalage de phase permet d'améliorer la résolution spatiale par rapport à la méthode par transformée de Fourier précédemment employée. Ceci nous a conduit à mettre en place une procédure de calibration de la phase plus judicieuse et moins sujette aux erreurs expérimentales liée à la technique du décalage de phase (dite PSM) grâce à un modulateur spatial de lumière (SLM). Le calcul de l'interpolation sur les franges d'interférences a permis une mesure plus précise à partir des N décalages nécessaires effectués et, par là-même, a amélioré la précision sur la

cartographie de la phase. En vue d'obtenir une résolution transversale plus grande, nous avons validé l'emploi d'un objectif interférométrique de Mirau par une mesure de la phase de pixels d'un SLM.

L'utilisation consacrée d'un capteur CCD permet aujourd'hui une diversité d'appareillages de mesures. Nous avons détaillé l'évolution, grâce à l'imagerie, des possibilités offertes à la technique interférométrique ainsi que celles apportées à la technique Z-scan pour la caractérisation des propriétés ONL. La puissance du calcul numérique et la flexibilité du traitement des images a permis des mesures précises expérimentales et des valeurs absolues par l'assistance conjointe de simulations théoriques adaptées.

La technique D4 σ -Z-scan la plus aboutie au laboratoire nous a permis des mesures poussées allant jusqu'aux indices non linéaires d'ordres élevés difficiles à quantifier. Cette méthode reposant sur la mesure du diamètre du faisceau diffracté sur le capteur CCD n'est plus sujette aux erreurs dues aux fluctuations de pointé du laser. Cette technique a aussi l'avantage de fournir des valeurs absolues des coefficients mesurés car elle repose sur une simulation exacte liée aux paramètres expérimentaux (profil du faisceau à l'entrée du montage, normalisation grâce à un faisceau de référence). La flexibilité de l'acquisition et du traitement d'image permet de s'abstenir du diaphragme physique moins précis généralement employé. La forte absorption contraignante de certaines molécules telles que les Pphs nous a conduit à développer une technique en champ sombre pour mieux évaluer la diffraction non linéaire présente dans ces matériaux. Le signal ainsi augmenté a permis de caractériser plus facilement les propriétés liées exclusivement à l'indice non linéaire des Porphyrines, matériaux très absorbants. Cette technique permet d'obtenir une sensibilité 50 fois supérieure à la technique Z-scan classique, ce qui facilite la mesure des non linéarités. Ajoutons que cette amélioration permet de disposer d'une intensité de détection moindre et donc d'éviter d'atteindre des seuils d'endommagement ou d'effondrement néfastes pour la mesure. Cette nouvelle technique associée à un déplacement transversal de l'échantillon permettra une mesure spatiale plus importante afin de sonder une plus grande surface de l'échantillon.

Liste des publications et conférences

Publications

1. V. Besse, **C. Cassagne**, G. Boudebs, “Spatially resolved phase objects using Mach-Zehnder interferometry,” *Journal of Modern Optics* Volume 59, Issue 10, (2012).
2. G. Boudebs, V. Besse, **C. Cassagne**, H. Leblond and Cid B. de Araùjo : “Nonlinear characterization of materials using the $D4_\sigma$ method inside a Z-scan 4f-system,” *Optics Letters*, 38, 13, 2206-2208, (2013).
3. C. Schnebelin, **C. Cassagne**, C. B. de Araújo, and G. Boudebs, “Measurements of the third- and fifth-order optical nonlinearities of water at 532 and 1064 nm using the $D4\sigma$ method,” *Opt. Lett.* 39, 5046-5049, (2014).
4. M. Olivier, J. C. Tchahame, P. Němec, M. Chauvet, V. Besse, **C. Cassagne**, G. Boudebs, G. Renversez, R. Boidin, E. Baudet, and V. Nazabal, “Structure, nonlinear properties, and photosensitivity of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses,” *Optical Materials Express*, vol. 4, (2014).
5. A. Le Rouge, H. El Hamzaoui, B. Capoen, R. Bernard, O. Cristini-Robbe, G. Martinelli, **C. Cassagne**, G. Boudebs, M. Bouazaoui and L Bigot, “Synthesis and nonlinear optical properties of zirconia-protected gold nanoparticles embedded in sol-gel derived silica glass,” *Materials Research Express*, vol. 2, (2015).
6. M. Chniti, **C. Cassagne**, J. L. Godet, G. Boudebs, “Investigation of the third-order nonlinear optical properties in porphyrin solutions in the picosecond regime,” *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, vol. 24, n° 3, (2015).
7. H. Wang, **C. Cassagne**, H. Leblond, G. Boudebs, “Dark-field Z-scan imaging technique,” *Optics Communications* 366, (2016).
8. M. Chniti, **C. Cassagne**, H. Wang, and G. Boudebs, “Dark-field Z-scan technique with highly nonlinear absorbing materials: Application to porphyrins,” *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, vol. 25, n° 02, p. 1650020, (2016).

9. M. Chniti, **C. Cassagne**, H. Wang, and G. Boudebs, “Nonlinear properties of unfilled d shell metal porphyrins of 5,10,15,20-tetraphenyl-21H, 23H-porphine cobalt(II) and 5,10,15,20-tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphine cobalt(II) using D4 σ -Z-scan,” *J. Nonlinear Optic. Phys. Mat.*, vol. 25, n° 04, p. 1650050, (**2016**).

Conférences

1. V. Besse, **C. Cassagne**, G. Boudebs, and H. Leblond, “Study of the evolution of different dissipative solitons and phase measurement by Mach-Zehnder interferometry,” 14th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), p. 1–4, 2012.
2. G. Boudebs, V. Besse, **C. Cassagne**, H. Leblond and F. Sanchez, “Why optical nonlinear characterization using imaging technique is a better choice?,” in 2013 15th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), p. 1–4, 2013.
3. V. Besse, **C. Cassagne**, H. Leblond and G. Boudebs, “Third-and fifth-order optical nonlinearities characterization using the D4 σ -Z-scan method,” 16th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), p. 1–4, 2014.
4. **C. Cassagne**, M. Chniti, C. B. de Araújo, H. Belmabrouk and G. Boudebs, “Nonlinear optical characterization of tetraphenylporphyrin in the picosecond regime,” 17th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), p. 1-4, 2015.
5. G. Boudebs, H. Wang, **C. Cassagne** and M. Chniti, “Dark-field Z-scan imaging technique and application to optical nonlinear refraction measurement,” 18th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), p. 1-4, 2016.

Annexes

Copies d'une sélection d'articles supplémentaires en tant que co-auteur effectuées durant la thèse

- M. Olivier *et al.*, “Structure, nonlinear properties, and photosensitivity of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses,” *Optical Materials Express*, vol. 4, n° 3, p. 525, (2014).
- Le Rouge *et al.*, “Synthesis and nonlinear optical properties of zirconia-protected gold nanoparticles embedded in sol–gel derived silica glass,” *Materials Research Express*, vol. 2, n° 5, p. 055009, (2015).

Structure, nonlinear properties, and photosensitivity of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses

M. Olivier,¹ J.C. Tchahame,² P. Němec,¹ M. Chauvet,² V. Besse,³ C. Cassagne,³ G. Boudebs,³ G. Renversez,⁴ R. Boidin,¹ E. Baudet,⁵ and V. Nazabal^{5,*}

¹Department of Graphic Arts and Photophysics, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 53210 Pardubice, Czech Republic

²FEMTO-ST, UMR 6174, Université de Franche Comté, 16, route de Gray, 25000 Besançon, France

³LUNAM Université, Université d'Angers, LPhA, Laboratoire de Photoniques d'Angers, EA 4464, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex 01, France

⁴Institut Fresnel, UMR 7249, Université d'Aix Marseille, Campus de Saint Jérôme, 13013 Marseille, France

⁵Institut des sciences chimiques de Rennes, UMR CNRS 6226, Equipe Verres et Céramiques, Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France

*virginie.nazabal@univ-rennes1.fr

Abstract: Chalcogenide glasses from $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ system were synthesized, with x varying from 5 to 70, in order to evaluate the influence of antimony selenide addition on nonlinear optical properties and photosensitivity. Nonlinear refractive index and two photon absorption coefficients were measured both at 1064 nm in picosecond regime using the Z-scan technique and at 1.55 μm in femtosecond regime using an original method based on direct analysis of beam profile change while propagating in the chalcogenide glasses. The study of their photosensitivity at 1.55 μm revealed highly glass composition dependent behavior and quasi-photostable compositions have been identified in femtosecond regime. To better understand these characteristics, the evolution of the glass transition temperature, density and structure with the chemical composition were determined.

© 2014 Optical Society of America

OCIS codes: (160.2750) Glass and other amorphous materials; (160.4760) Optical properties; (190.4400) Nonlinear optics, materials; (300.6450) Spectroscopy, Raman.

References

1. C. Meneghini and A. Villeneuve, "As₂S₃ photosensitivity by two-photon absorption: holographic gratings and self-written channel waveguides," *J. Opt. Soc. Am. B* **15**(12), 2946–2950 (1998).
2. K. Shimakawa, A. Kolobov, and S. R. Elliott, "Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators," *Adv. Phys.* **44**(6), 475–588 (1995).
3. N. Hó, J. M. Laniel, R. Vallée, and A. Villeneuve, "Photosensitivity of As₂S₃ chalcogenide thin films at 1.5 microm," *Opt. Lett.* **28**(12), 965–967 (2003).
4. P. Němec, S. Zhang, V. Nazabal, K. Fedus, G. Boudebs, A. Moreac, M. Cathelinaud, and X.-H. Zhang, "Photostability of pulsed laser deposited Ge_xAs_ySe_{100-x-y} amorphous thin films," *Opt. Express* **18**(22), 22944–22957 (2010).
5. G. Lenz, J. Zimmermann, T. Katsufuji, M. E. Lines, H. Y. Hwang, S. Spälter, R. E. Slusher, S. W. Cheong, J. S. Sanghera, and I. D. Aggarwal, "Large Kerr effect in bulk Se-based chalcogenide glasses," *Opt. Lett.* **25**(4), 254–256 (2000).
6. C. Quemard, F. Smektala, V. Couderc, A. Barthelemy, and J. Lucas, "Chalcogenide glasses with high non linear optical properties for telecommunications," *J. Phys. Chem. Solids* **62**(8), 1435–1440 (2001).
7. A. Zakery and S. R. Elliott, "Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review," *J. Non-Cryst. Solids* **330**(1–3), 1–12 (2003).
8. J. S. Sanghera, C. M. Florea, L. B. Shaw, P. Pureza, V. Q. Nguyen, M. Bashkansky, Z. Dutton, and I. D. Aggarwal, "Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers," *J. Non-Cryst. Solids* **354**(2–9), 462–467 (2008).
9. S. J. Madden, D. Y. Choi, M. R. E. Lamont, V. G. Ta'eed, N. J. Baker, M. D. Pelusi, B. Luther-Davies, and B. J. Eggleton, "Chalcogenide glass photonic chips," *Opt. Photonics News* **19**(2), 18–23 (2008).
10. B. J. Eggleton, B. Luther-Davies, and K. Richardson, "Chalcogenide photonics," *Nat. Photonics* **5**, 141–148 (2011).

#203558 - \$15.00 USD Received 23 Dec 2013; revised 18 Feb 2014; accepted 19 Feb 2014; published 25 Feb 2014
 (C) 2014 OSA 1 March 2014 | Vol. 4, No. 3 | DOI:10.1364/OME.4.000525 | OPTICAL MATERIALS EXPRESS 525

11. C. Monat, M. Spurny, C. Grillet, L. O'Faolain, T. F. Krauss, B. J. Eggleton, D. Bulla, S. Madden, and B. Luther-Davies, "Third-harmonic generation in slow-light chalcogenide glass photonic crystal waveguides," *Opt. Lett.* **36**(15), 2818–2820 (2011).
12. T. D. Vo, R. Pant, M. D. Pelusi, J. Schröder, D. Y. Choi, S. K. Debbarma, S. J. Madden, B. Luther-Davies, and B. J. Eggleton, "Photonic chip-based all-optical XOR gate for 40 and 160 Gbit/s DPSK signals," *Opt. Lett.* **36**(5), 710–712 (2011).
13. M. D. Pelusi, F. Luan, S. Madden, D. Y. Choi, D. A. Bulla, B. Luther-Davies, and B. J. Eggleton, "Wavelength conversion of high-speed phase and intensity modulated signals using a highly nonlinear chalcogenide glass chip," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **22**(1), 3–5 (2010).
14. M. Sheik-Bahae, D. C. Hutchings, D. J. Hagan, and E. W. Vanstryland, "Dispersion of bound electronic nonlinear refraction in solids," *IEEE J. Quantum Electron.* **27**(6), 1296–1309 (1991).
15. M. Sheik-Bahae and E. W. Van Stryland, "Optical nonlinearities in the transparency region of bulk semiconductors," in *"Nonlinear Optics in Semiconductors I,"* vol. 58 of *Semiconductors and Semimetals*, E. Garmire and A. Kost, eds. (Elsevier, 1998), chap. 4, pp. 257–318.
16. S. Kasap and P. Capper, eds., *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (Springer, 2006).
17. K. Tanaka, "Nonlinear optics in glasses: How can we analyze?" *J. Phys. Chem. Solids* **68**(5-6), 896–900 (2007).
18. H. Nasu, K. Kubodera, M. Kobayashi, M. Nakamura, and K. Kamiya, "3rd-harmonic generation from some chalcogenide glasses," *J. Am. Ceram. Soc.* **73**(6), 1794–1796 (1990).
19. J. M. Harbold, F. O. Ilday, F. W. Wise, and B. G. Aitken, "Highly nonlinear Ge-As-Se and Ge-As-S-Se glasses for all-optical switching," *IEEE Photon. Technol. Lett.* **14**(6), 822–824 (2002).
20. J. M. Harbold, F. O. Ilday, F. W. Wise, J. S. Sanghera, V. Q. Nguyen, L. B. Shaw, and I. D. Aggarwal, "Highly nonlinear As-S-Se glasses for all-optical switching," *Opt. Lett.* **27**(2), 119–121 (2002).
21. T. Cardinal, K. A. Richardson, H. Shim, A. Schulte, R. Beatty, K. Le Foulgoc, C. Meneghini, J. F. Viens, and A. Villeneuve, "Non-linear optical properties of chalcogenide glasses in the system As-S-Se," *J. Non-Cryst. Solids* **257**, 353–360 (1999).
22. G. Lenz and S. Spalter, "Chalcogenide glasses," *Nonlinear Photonic Crystals* **10**, 255–267 (2003).
23. F. Smektala, C. Queumard, L. Leneindre, J. Lucas, A. Barthelemy, and C. De Angelis, "Chalcogenide glasses with large non-linear refractive indices," *J. Non-Cryst. Solids* **239**(1-3), 139–142 (1998).
24. S. Cherukulappurath, M. Guignard, C. Marchand, F. Smektala, and G. Boudebs, "Linear and nonlinear optical characterization of tellurium based chalcogenide glasses," *Opt. Commun.* **242**(1-3), 313–319 (2004).
25. J. T. Gopinath, M. Soljacic, E. P. Ippen, V. N. Fuflyigin, W. A. King, and M. Shurgalin, "Third order nonlinearities in Ge-As-Se-based glasses for telecommunications applications," *J. Appl. Phys.* **96**(11), 6931–6933 (2004).
26. L. Petit, N. Carlie, H. Chen, S. Gaylord, J. Massera, G. Boudebs, J. Hu, A. Agarwal, L. Kimerling, and K. Richardson, "Compositional dependence of the nonlinear refractive index of new germanium-based chalcogenide glasses," *J. Solid State Chem.* **182**(10), 2756–2761 (2009).
27. R. Golovchak, O. Shpotyuk, M. Iovu, A. Kovalskiy, and H. Jain, "Topology and chemical order in As(x)Ge(x)Se(1-2x) glasses: A high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy study," *J. Non-Cryst. Solids* **357**(19-20), 3454–3460 (2011).
28. M. A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000).
29. J. Wang, M. Sheik-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Time-resolved Z-scan measurements of optical nonlinearities," *J. Opt. Soc. Am. B* **11**(6), 1009–1017 (1994).
30. G. Boudebs and K. Fedus, "Absolute measurement of the nonlinear refractive indices of reference materials," *J. Appl. Phys.* **105**(10), 103106 (2009).
31. G. Lucovsky, A. Mooradian, W. Taylor, G. B. Wright, and R. C. Keezer, "Identification of the fundamental vibrational modes of trigonal, α - monoclinic and amorphous selenium," *Solid State Commun.* **5**(2), 113–117 (1967).
32. M. Wihl, M. Cardona, and J. Tauc, "Raman scattering in amorphous Ge and III–V compounds," *J. Non-Cryst. Solids* **8–10**, 172–178 (1972).
33. T. Fukunaga, Y. Tanaka, and K. Murase, "Glass formation and vibrational properties in the (Ge, Sn)-Se system," *Solid State Commun.* **42**(7), 513–516 (1982).
34. K. Murase, T. Fukunaga, K. Yakushiji, T. Yoshimi, and I. Yunoki, "Investigation of stability of (Ge, Sn)-(S, or Se)₂ cluster vibrational spectra," *J. Non-Cryst. Solids* **59–60**(Part 2), 883–886 (1983).
35. S. Sugai, "Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenide glasses," *Phys. Rev. B* **35**(3), 1345–1361 (1987).
36. O. Matsuda, K. Inoue, and K. Murase, "Resonant Raman study on crystalline GeSe₂ in relation to amorphous states," *Solid State Commun.* **75**(4), 303–308 (1990).
37. K. Jackson, A. Briley, S. Grossman, D. V. Porozag, and M. R. Pederson, "Raman-active modes of a-GeSe₂ and a-GeS₂: A first-principles study," *Phys. Rev. B* **60**(22), 14985–14989 (1999).
38. L. Petit, N. Carlie, K. Richardson, Y. Guo, A. Schulte, B. Campbell, B. Ferreira, and S. Martin, "Effect of the substitution of S for Se on the structure of the glasses in the system Ge_{0.25}Sb_{0.07}Se_{0.70-x}Se_x," *J. Phys. Chem. Solids* **66**(10), 1788–1794 (2005).
39. J. E. Griffiths, G. P. Espinosa, J. C. Phillips, and J. P. Remeika, "Raman spectra and athermal laser annealing of Ge(S₂Se_{1-x})₂ glasses," *Phys. Rev. B* **28**(8), 4444–4453 (1983).

40. V. Nazabal, P. Nemeec, A. M. Jurdyc, S. Zhang, F. Charpentier, H. Lhermite, J. Charrier, J. P. Guin, A. Moreac, M. Frumar, and J. L. Adam, "Optical waveguide based on amorphous Er³⁺-doped Ga–Ge–Sb–S(Se) pulsed laser deposited thin films," *Thin Solid Films* **518**(17), 4941–4947 (2010).
41. L. Petit, N. Carlie, R. Villeneuve, J. Massera, M. Couzi, A. Humeau, G. Boudebs, and K. Richardson, "Effect of the substitution of S for Se on the structure and non-linear optical properties of the glasses in the system Ge_{0.18}Ga_{0.05}Sb_{0.07}Se_{0.70–0.4}Se_x," *J. Non-Cryst. Solids* **352**(50–51), 5413–5420 (2006).
42. P. Nemeec, B. Frumarová, and M. Frumar, "Structure and properties of the pure and Pr³⁺-doped Ge₂₅Ga₅Se₇₀ and Ge₂₀Ga₅Se₆₅ glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **270**(1–3), 137–146 (2000).
43. V. Nazabal, F. Charpentier, J.-L. Adam, P. Nemeec, H. Lhermite, M.-L. Brandily-Anne, J. Charrier, J.-P. Guin, and A. Moréac, "Sputtering and pulsed laser deposition for near- and mid-infrared applications: A comparative study of Ge₂₅Sb₁₀Se₆₅ and Ge₂₅Sb₁₀Se₆₅ amorphous thin films," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **8**(5), 990–1000 (2011).
44. Z. G. Ivanova, E. Cernokova, V. S. Vassilev, and S. V. Boycheva, "Thermomechanical and structural characterization of GeSe₂–Sb₂Se₃–ZnSe glasses," *Mater. Lett.* **57**(5–6), 1025–1028 (2003).
45. L. Petit, N. Carlie, F. Adamietz, M. Couzi, V. Rodrigucz, and K. C. Richardson, "Correlation between physical, optical and structural properties of sulfide glasses in the system Ge–Sb–S," *Mater. Chem. Phys.* **97**(1), 64–70 (2006).
46. P. Nemeec, A. Moreac, V. Nazabal, M. Pavlista, J. Prikryl, and M. Frumar, "Ge–Sb–Te thin films deposited by pulsed laser: An ellipsometry and Raman scattering spectroscopy study," *J. Appl. Phys.* **106**(10), 103509 (2009).
47. L. Petit, N. Carlie, A. Humeau, G. Boudebs, H. Jain, A. C. Miller, and K. Richardson, "Correlation between the nonlinear refractive index and structure of germanium-based chalcogenide glasses," *Mater. Res. Bull.* **42**(12), 2107–2116 (2007).
48. J. Troles, F. Smektala, G. Boudebs, and A. Montcil, "Third order nonlinear optical characterization of new chalcogenide glasses containing lead iodine," *Opt. Mater.* **22**(4), 335–343 (2003).
49. D. Milam, "Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica," *Appl. Opt.* **37**(3), 546–550 (1998).
50. G. Boudebs, S. Cherukulappurath, H. Leblond, J. Troles, F. Smektala, and F. Sanchez, "Experimental and theoretical study of higher-order nonlinearities in chalcogenide glasses," *Opt. Commun.* **219**(1–6), 427–433 (2003).
51. A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, T. H. Wei, J. Wang, J. Young, and E. W. Stryland, "Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe," *J. Opt. Soc. Am. B* **9**(3), 405–414 (1992).
52. P. Khan, A. R. Barik, E. M. Vinod, K. S. Sangunni, H. Jain, and K. V. Adarsh, "Coexistence of fast photodarkening and slow photobleaching in Ge₁₉As₂₇Se₆₀ thin films," *Opt. Express* **20**(11), 12416–12421 (2012).

1. Introduction

Chalcogenide glasses, based on S, Se or Te elements in combination with suitable elements from 14th or 15th group of the periodical system (Ge, As, Sb, etc.), are known to present high linear refractive index, photosensitivity to light exposure [1–4], and to be highly nonlinear [5–7]. Indeed, they present great Kerr nonlinearities at femtosecond time scale which can reach values several orders of magnitude larger than that of silica glass, variable two-photon absorption depending on their bandgap and insignificant free carrier absorption [8]. For these reasons, chalcogenide glasses have been studied under the scope of the development of all-optical signal processing based on nonlinear effects for telecommunication systems [9–13]. For mentioned integrated optical devices, a key prerequisite is an identification of appropriate bulk glass composition regarding the nonlinear figure of merit (FOM) for photonic applications. Thus, among the variety of chalcogenide glasses compositions, materials presenting high nonlinear refractive index represented by n_2 (m²/W), low two photon absorption (TPA) defined by nonlinear absorption coefficient β (m/W), leading to optimized $FOM = \frac{n_2}{\lambda\beta_{TPA}}$, along with negligible linear absorption α (m⁻¹) are of interest. Given the diversity of vitreous compositions available, it is necessary to predict the overriding factors which could lead to the best figure of merit.

For crystalline semiconductors according to the theoretical works based on a two-band model assuming a sharp absorption edge proposed by Sheik-Bahae *et al.*, it was reported that TPA starts to occur when the photon energy ($h\nu$) is above the half bandgap energy E_g while

n_2 is an increasing function of photon energy until $h\nu = 0.5E_g$ in case of direct gap or close to E_g for indirect gap [14]. Consequently, the figure of merit fluctuates inside this energy range.

The sulfide and selenide glasses are considered as indirect gap amorphous materials and thus, the two-band model is not absolutely valid without a rough approximation [15]. The distribution of electronic states of amorphous semiconductors remains not perfectly described [16]. It can be noted that the exact determination of optical bandgap E_g , with no well-defined band edges due to the presence of tails and localized electronic states encroached up on the bandgap, is still subject of discussion. Consistent with the approximate onset of significant absorption, the optical gap E_g^{03} is generally taken at $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$ for which the absorption changes from the one controlled by Tauc's relation (where the density of states can be approximated to parabolic bands of extended states) to an exponential Urbach's tail absorption involving both, tail states and extended states. As absorption coefficient is following Tauc's relation in region of $h\nu \geq E_g$, the optical gap E_g can be also evaluated from Tauc's law typically used in case of amorphous chalcogenide thin films.

The presence of Urbach's tail related to both, thermal effects and static disorder, leads to TPA below the half bandgap energy. Far below the bandgap energy, the linear properties, α and n_0 (linear refractive index), do not exhibit strong dependences on E_g ; unlike the nonlinear properties [17]. Naturally for a given λ_{laser} , the TPA increases from sulfide glasses to selenide glasses following the bandgap energy decrease. In case of telecommunication wavelength, an energy bandgap larger than $\sim 1.6 \text{ eV}$ is required for a negligible TPA. Some increase of TPA in selenide glasses can be tolerated if n_2 is growing faster. Sanghera *et al.* used the classical anharmonic oscillator model to describe the nonlinear data and claimed a linear dependence of n_2 versus $\frac{1}{E_g^6} \cdot \frac{1}{\left(1 - \left(\frac{h\nu}{E_g}\right)^2\right)^4}$ providing a predictive capability for nonlinear refractive index

[8].

Moreover, if one considers a microscopic approach, the correlation between the local structure (polarity and covalent-ionic nature of the bonds) and the optical nonlinearities in chalcogenide glasses is not completely established yet. However, the polarizable electronic lone pairs (S, Se, As, Sb) seem to have a direct influence on the nonlinear refractive index. For high optical nonlinearities, As-S(Se,Te) and Ge-(As)-S(Se,Te) glass systems were mainly studied [18–22]. The substitution of S with Se or Te was realized in order to increase the n_2 from 2 to $7 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ for As_2S_3 glass to $11\text{-}30 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ for As_2Se_3 glass at near-infrared wavelengths, see for instance [19, 20, 23, 24]. Nevertheless, according to Harbold *et al.* [19, 20], nonlinear refractive index of sulfide and selenide glasses based on As-S(Se) and Ge-As-S(Se) systems is not only dependent on the lone pair electron density of the chalcogen and arsenic, but also on two-photon resonant enhancement accompanied by TPA when the photon energy of the operating laser approaches half of the optical bandgap energy of the material. Thus, in Ge-As-Se system for a fixed ratio of Ge/As = 0.5, a deficit of selenium, which decreases the electronic lone pair density, seems to increase n_2 . It was shown that in Ge-As-Se glass set, where the normalized photon energy $\left(\frac{h\nu}{E_g}\right)$ varies from 0.41 to 0.45, the

highest value of n_2 was found for normalized photon energy equal to 0.45 with a major detrimental impact on the TPA following the bandgap energy decrease compared to stoichiometric composition. Consequently, the best FOM was obtained for the stoichiometric glass. In case of Ge-As-Se system glasses rich in Ge (Ge/As ratio varying from 1.1 to 2.8), Gopinath *et al.* [25] showed that variations of the nonlinear refractive index cannot be

satisfactorily explained considering the n_2 dependence on lone pair electron density. As the normalized photon energy varies only from 0.38 for stoichiometric glass to 0.41 for the glass with the highest deficit of selenium, the TPA is probably not really large for Ge rich glasses and β remains in the range of 0.4-0.5 cm/GW. Glasses with a strong deficit of Se present particular structure containing homopolar bonds (Ge(As)-Ge or As-As) that may possibly play a non-negligible role if one considers the microscopic approach.

We focused our attention on Ge-Sb-Se system regarding the substitution of As with Sb that may increase the nonlinear properties of the corresponding amorphous chalcogenides due to the enlargement of hyperpolarisability. The corresponding amorphous chalcogenides will have also lower bandgap energy related to this substitution. Further, the use of antimony is beneficial regarding its lower toxicity in comparison with arsenic. Finally, presence of antimony in amorphous chalcogenides is known to reduce photosensitivity of the material. Only few compositions were investigated in the Ge-Sb-Se system, $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ (commercially known as AMTIR-3 or IG5, $E_g \sim 1.8$ eV) with $n_2 = 9.4 \cdot 10^{-18}$ m²/W at 1.5 μm or some Se over-stoichiometric glasses for which the Ge/Sb varies from 1.1 to 5 measured at 1.064 μm [5, 26]. The tailoring of the glass chemical composition in Ge-Sb-Se system would lead to the optimization of FOM thanks to stronger increasing of n_2 comparing with TPA.

In this paper, beyond the description of basic physico-chemical properties we focused on nonlinear properties of selected bulk chalcogenide glasses from Ge-Sb-Se system. Within this ternary glass system, a careful analysis of trends in physico-chemical properties is performed by studying their compositional dependences along a characteristic cut-line of glass-forming region. Some authors claim that the knowledge of Z (mean coordination number reflecting the global connectivity of glass) and the glass composition (chemical short-range order) is needed to have a balanced view of the evolution of physico-chemical properties in ternary system [27]. In our case, we consider a variation of composition on the cut-line $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ to investigate the introduction of antimony versus properties of glasses. Nonlinear refractive index and two-photon absorption of studied glasses are measured using Z-scan technique in picosecond regime at 1064 nm and at 1.55 μm in femtosecond regime using an original method. Photosensitivity of Ge-Sb-Se glasses is also studied at 1.55 μm in femtosecond regime.

2. Materials and experimental methods

For this study, chalcogenide glasses from pseudo-binary $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ system (where x varied from 5 to 70) were synthesized. For reader's convenience, individual chemical compositions are shown in ternary Ge-Sb-Se diagram [Fig. 1, adopted from [28]]. Ge-Sb-Se glasses were prepared from commercial elements (Ge, Sb and Se) of high purity (5N) using the conventional melting and quenching technique. Despite the high purity of selenium, it presented a surface oxidation (SeO_2); therefore selenium was purified before mixing with other elements by distillations under dynamic and static vacuum. At first, all the elements were weighted in appropriate amounts, placed in a silica glass ampoule, which was evacuated and sealed. The elements were melted during 30 minutes at 850 °C in a rocking furnace. Then, the temperature was maintained at 800 °C during 10 hours. After quenching, glass rods were annealed 20 °C below their glass transition temperature during 6 hours, and finally slowly cooled down to room temperature. For optical characterization, resulting glass rods (25 mm diameter, 2mm in thickness) were sliced and polished (RMS roughness less than 3 nm as determined by atomic force microscopy measurements).

A scanning electron microscope with an energy-dispersive X-ray analyzer (EDS, JSM 6400-OXFORD Link INCA) was used for the determination of Ge-Sb-Se bulk glasses chemical composition and uniformity. Thermal characteristics of Ge-Sb-Se glasses were determined by DSC (Q20 DSC, TA Instruments). DSC measurements were performed with 10 mg powdered samples, heated up to 450°C at heating rate of 10 °C.min⁻¹.

The structure of bulk glasses was analyzed using micro-Raman spectroscopy. Raman spectra were recorded at room temperature under 785 nm laser excitation with an InVia reflex spectroscope (Renishaw) coupled to an Olympus BFXM free space x20 microscope.

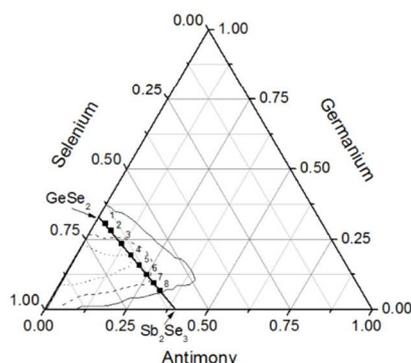


Fig. 1. Ternary diagram of Ge-Sb-Se system showing glass forming regions for different cooling rates (solid curve: water quenching, dashed curve: quenching on air, dotted curve: slow cooling), adopted from Popescu [28]. Synthesized $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ samples are depicted by numbers, i.e. Nr. 1-8 stand for samples where $x = 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60,$ and 70 . Samples Nr. 1-7 form glasses; sample Nr. 8 is of crystalline nature.

Transmittance spectra were measured with a visible-near-IR spectrophotometer (PerkinElmer). Linear refractive indices spectral dependencies (not shown here) as well as optical bandgap values of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses were obtained from the analysis of variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE) data measured using an ellipsometer with automatic rotating analyzer (J. A. Woollam Co., Inc.). The measurement parameters are as follows: spectral region 300-2300 nm with wavelengths steps of 20 nm, angles of incidence 50° , 60° , and 70° . For the analysis of VASE data, we used Cody-Lorentz model which includes both the correct band edge function and weak Urbach absorption tail; this model is appropriate for the description of amorphous chalcogenides optical functions [4].

Nonlinear refractive indices and two photon absorption coefficients were first measured using Z-scan technique [29] at 1064 nm [30]. The excitation is provided by a linearly polarized mode-locked Nd:YAG laser (1064 nm, pulse duration of 15 ps, 10 Hz). The measurement was performed using a 4f system. The image receiver is a 1000 x 1018 pixels cooled CCD camera (-30°C) operating with a fixed gain. The sample is moved in the common focus region belonging to both lenses along the beam propagation direction (Z axis). Open and closed Z-scan normalized transmittance are numerically processed from the acquired images by integrating over all the pixels in the first case and over a circular numerical filter in the second one (giving a linear aperture transmittance equal to 0.7). The incident intensity can be varied by a polarizing system at the entry of the setup. In this work and when the material is highly absorbing, the intensity at the center of the beam and in the focus of the Z-scan system is kept around $I_0 = 0.4 \text{ GW/cm}^2$.

Nonlinear optical properties of studied chalcogenide glasses were further determined in femtosecond regime. An optical parametric oscillator (OPO, Chameleon, Coherent Inc.) is tuned to $1.55 \mu\text{m}$ and focused in a bulk glass sample. Pulses duration is 200 fs, while repetition rate is 80 MHz, which gives peak power of 12.5 kW at the average output power of 200 mW. A NIR camera and two power meters monitor the output beam profile and sample

transmission, respectively. Both, two photon absorption coefficient and nonlinear Kerr coefficient, are deduced from direct transmission analysis (DTA). The TPA coefficients β are deduced from the analysis of samples transmission as a function of beam intensity. For this measurement, the beam waist is positioned mid-way between the entrance and output faces of the sample (typically 2 mm long) to minimize the influence of diffraction and self-focusing. In a second step, the beam waist is placed exactly at the entrance face of the sample and beam profile at the output face is monitored with the camera. From the modifications of the output beam diameter between linear and nonlinear regime, the Kerr coefficient n_2 sign and amplitude are deduced. To this end, the experimental observations are compared with simulations based on numerical resolution of the nonlinear Schrödinger equation. Moreover, from the same experimental arrangement, the damage threshold intensities are evaluated for the different glass compositions. At last, to study the photosensitivity of the materials, the long term evolution of the beam profile at the exit face of the chalcogenide samples is observed.

3. Results and discussion

3.1 Physico-chemical properties

The bulk $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ samples were amorphous, as confirmed by X-ray diffraction patterns, excluding $(\text{GeSe}_2)_{30}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{70}$ material, which contains crystals and was not used for further structural and optical characterization. Chemical composition of fabricated $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses as determined using EDS is in good agreement with nominal one; the differences are about 1 at. % - this value corresponds to the EDS measurements uncertainty (Table 1). Table 1 contains also cut-off wavelengths showing linear increase with introduction of Sb_2Se_3 . The bandgap energy determined by Cody-Lorentz model from VASE data (± 0.01 eV) decreases with introduction of Sb_2Se_3 in good agreement with E_g^{03} values.

Table 1. Theoretical and real chemical composition (evaluated by EDS) of fabricated $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses (± 0.5 at. %), their cut-off wavelengths determined as wavelengths at which absorption coefficient is equal to 10 and 1000 cm^{-1} , and optical bandgap ($E_g \pm 0.01$ eV) values extracted by Cody-Lorentz model from VASE data and as energy where $\alpha = 1000 \text{ cm}^{-1}$ (E_g^{03}).

Sample	Theoretical comp. (at. %)	Real comp. (at. %)	$\lambda_{\text{cut-off}}$ (nm)		E_g (eV)	
			10 cm^{-1}	10^3 cm^{-1}	C-L	E_g^{03}
x=5	$\text{Ge}_{30.6}\text{Sb}_{1.2}\text{Se}_{66.1}$	$\text{Ge}_{31.6}\text{Sb}_{3.4}\text{Se}_{65.6}$	678	558	2.17	2.22
x=10	$\text{Ge}_{28.1}\text{Sb}_{6.3}\text{Se}_{65.6}$	$\text{Ge}_{28.3}\text{Sb}_{6.8}\text{Se}_{64.9}$	689	574	2.11	2.16
x=20	$\text{Ge}_{23.3}\text{Sb}_{11.8}\text{Se}_{64.7}$	$\text{Ge}_{23.1}\text{Sb}_{13.0}\text{Se}_{63.9}$	749	613	2.02	2.02
x=30	$\text{Ge}_{19.4}\text{Sb}_{16.7}\text{Se}_{63.9}$	$\text{Ge}_{19.5}\text{Sb}_{17.8}\text{Se}_{62.7}$	792	656	1.86	1.89
x=40	$\text{Ge}_{15.8}\text{Sb}_{21.1}\text{Se}_{63.2}$	$\text{Ge}_{14.9}\text{Sb}_{22.3}\text{Se}_{62.8}$	843	694	1.78	1.79
x=50	$\text{Ge}_{12.5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62.5}$	$\text{Ge}_{12.1}\text{Sb}_{25.5}\text{Se}_{62.5}$	885	728	1.70	1.70
x=60	$\text{Ge}_{9.5}\text{Sb}_{28.6}\text{Se}_{61.9}$	$\text{Ge}_{10.4}\text{Sb}_{29.1}\text{Se}_{60.5}$	934	764	1.54	1.62
x=70	$\text{Ge}_{6.8}\text{Sb}_{31.8}\text{Se}_{61.4}$	Crystallized	-	-	-	-

No crystallization peaks were observed in DSC curves (in measured temperature region) except for $x = 70$ composition which is close to glassy domain edge [Fig. 1]. Globally, glass transition temperature (T_g) decreases monotonously when antimony concentration increases [Fig. 2]. This trend follows changes of vitreous network connectivity occurring when antimony is incorporated in chalcogenide glasses. We note that antimony coordination is 3 (in $[\text{SbSe}_{3/2}]$ pyramids), whereas germanium is known to be in a tetrahedral environment ($[\text{GeSe}_{4/2}]$ tetrahedra). On the other hand, density of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses clearly increases with rising x [Fig. 2]. Considering atomic masses of elements ($A_r(\text{Ge}) = 72.64$, $A_r(\text{Sb}) = 121.76$, $A_r(\text{Se}) = 78.96$), the density of glasses increases coherently with antimony introduction.

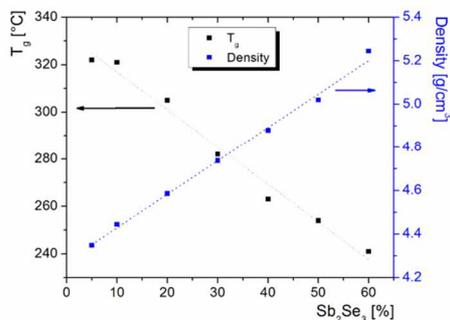


Fig. 2. Compositional dependences of glass transition temperature (T_g) and density of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses ($x = 5-60$).

3.2 Structure of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses

Raman study of amorphous selenium [31] and amorphous germanium [32] have been reported in the last 60s. Concerning Ge-based chalcogenide glasses, a lot of published data report on amorphous (a-) GeSe_2 structure [33–37] and to less extent on more complex system, such as ternary and quaternary glasses [38–42]. Table 2 summarizes the main features observed in the Raman scattering spectra and their attribution, according to past studies.

Table 2. Contributions of different structural entities to Raman scattering spectra in Ge-Sb-Se glasses according to past studies.

ν (cm ⁻¹)		Vibration mode	Environment	Reference
285-300	(1)	F ₂ asym. vibration mode	GeSe ₄	[33, 42, 43]
265	(3)	A ₁ mode	Se _n chains [GeSe _{4.7}] corner linked (dimers, small chains)	[34, 38, 41, 42] [39, 40]
240-250	(4)	A ₁ mode	Se _n rings	[31, 38, 41]
245		stretching mode	Se-Se at the outrigger	[42]
235		A ₁ mode	Se _n chains in a-Se	[31, 40]
215	(5)	A ₁ ⁺ breathing companion mode	[GeSe _{4.7}] connected by edge	[35-37, 41, 42]
200	(6)	A ₁ sym. stretching mode	[GeSe _{4.7}] connected by corner	[35, 36, 38, 41, 42]
190	(7)	Sb-Se bond stretching mode	[SbSe _{3.5}] pyramids	[40, 41, 44]
170	(8)	Ge-Ge bond vibration	Ge ₂ Se _{0.2}	[32, 36, 37, 40]
270	(2)		Ge-Ge _m Se _{4,m} m = 1,2,3,4	
155	(9)	Sb-Sb	Se ₂ Sb-SbSe ₂	[38, 40, 44]
145		bending mode	Se-Se at the outrigger	[34]
138	(10)	rotational vibration mode	Se polymeric chains	[31]

Normalized Raman scattering spectra of bulk $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses are presented in Fig. 3. For a comparison, Raman spectrum of GeSe_2 glass is shown as well.

Normalized Raman spectra were decomposed using ten Gaussian contributions corresponding to ten vibrational modes observed in the glassy matrix and numbered in Table 2. As an example, Fig. 4 shows decomposition of $(\text{GeSe}_2)_{90}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{10}$, $(\text{GeSe}_2)_{70}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{30}$, and $(\text{GeSe}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{50}$ Raman spectra.

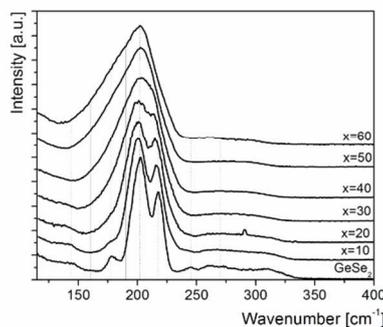


Fig. 3. Raman scattering spectra of bulk $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses ($x = 0-60$). Dotted lines correspond to contributions coming from Ge-Se structural entities, solid lines correspond to contributions due to introduction of antimony.

The dominant feature of the spectra of GeSe_2 -rich glasses is a broad band in the $\sim 170-240 \text{ cm}^{-1}$ spectral region. Two main peaks are observed at ~ 200 and $\sim 215 \text{ cm}^{-1}$ which are attributed to A_1 symmetric stretching mode of corner linked $[\text{GeSe}_4]_2$ tetrahedra and to A_1^c breathing vibration mode (also called companion mode) of $[\text{GeSe}_4]_2$ tetrahedra connected by edge. In a- GeSe_2 , a 170 cm^{-1} contribution is observed, which, associated with a weaker 270 cm^{-1} contribution, is revealing Ge-Ge bonds vibrations. In detail, Raman feature peaking at $\sim 170 \text{ cm}^{-1}$ is significant for $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ entities and band with maximum at $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ is assigned to $\text{Ge-Ge}_m\text{Se}_{4-m}$ ($m = 1,2,3,4$) entities. One can also note a broad band of low intensity, covering $\sim 230-330 \text{ cm}^{-1}$ region which corresponds to homopolar Se-Se bonds originating from different kind of entities (Se chains at $\sim 235 \text{ cm}^{-1}$, stretching mode of Se-Se bond at the outrigger at $\sim 245-250 \text{ cm}^{-1}$, $[\text{GeSe}_4]_2$ corner-shared dimers at $\sim 265 \text{ cm}^{-1}$). At higher frequencies (i.e. $\sim 285-300 \text{ cm}^{-1}$), one can expect a contribution of F_2 asymmetric vibration mode of $[\text{GeSe}_4]_2$ tetrahedra.

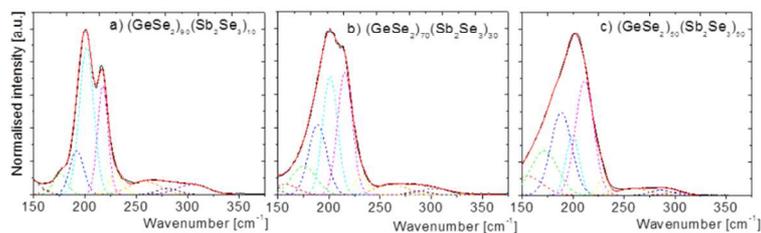


Fig. 4. Raman scattering spectra of $(\text{GeSe}_2)_{90}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{10}$ (a), $(\text{GeSe}_2)_{70}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{30}$ (b), and $(\text{GeSe}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{50}$ (c) glasses, and their respective decomposition in Gaussian curves (colored dashed lines). Full red curves correspond to the sum of Gaussian contributions.

When increasing Sb content in the glassy matrix, changes in Raman spectra are observed. First of all, intensities of Raman bands peaking at ~ 200 and $\sim 215 \text{ cm}^{-1}$ decrease with increasing Sb content. Looking at decomposition of Raman spectra [Fig. 4], one can note that the ratio between the intensity of the A_1 and the A_1^c contributions decreases with increasing

Sb content, meaning that corner linked tetrahedra are the first bonds broken by Sb introduction. The network slowly evolves from a tetrahedra dominated network to a pyramidal one. Peak intensity corresponding to Ge-Ge bonds vibrations (~ 170 and ~ 270 cm^{-1}) also decreases when Sb content increases. Raman intensity at ~ 140 cm^{-1} which is significant for a type E vibrational mode of Se polymeric chains, decreases when Sb content increases. Finally, a broadening of the main band is observed; this broadening is due to the increase of ~ 190 cm^{-1} contribution corresponding to Sb-Se bond vibration in $[\text{SbSe}_{3/2}]$ pyramids. A Raman feature peaking at ~ 160 cm^{-1} appears when Sb_2Se_3 content reaches 40%, corresponding to Sb-Sb bond vibration in $\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$ entities. Note that the Ge-based entities in this region (at ~ 170 cm^{-1}) are dominated by the Sb-based entities, probably due to their higher polarizability, leading to masking effects, as observed in case of Ge-Sb-Te and Ge-Sb-S system [45, 46]. The broad high frequency band of low intensity (~ 230 - 330 cm^{-1}) also tends to disappear when increasing Sb content, meaning that its introduction induces probably a diminution of homopolar Se-Se bond in the glassy matrix.

In order to understand in more detail structural changes occurring in $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses with increasing Sb_2Se_3 content, relative intensities of vibrational modes were investigated as follows. The Sb_2Se_3 content dependence of the intensity ratio of the A_1^e to the A_1 modes was plotted, corresponding qualitatively to the ratio between number of edge-sharing tetrahedra to corner-sharing ones present in the glassy matrix [Fig. 5]. In Ge rich $\text{Ge}_m\text{Se}_{4-m}$ glasses, the formation of edge-sharing polyhedra is favored, as observed by Sugai [35]. As shown in Fig. 5, intensity ratio of edge-shared to corner-shared entities increases with x . Decrease of GeSe_2 component concentration in the glassy network thus tends to favor presence of edge-shared $[\text{GeSe}_{4/2}]$ tetrahedra and to reduce the number of corner-shared $[\text{GeSe}_{4/2}]$ tetrahedra within the network, in agreement with Petit's study [26]. Glasses rich in Sb_2Se_3 thus contain a large number of $\text{Ge}_2\text{Se}_{8/2}$ entities. Furthermore, number of Se-Se bonds slowly increases compare to Ge-Se bonds from edge and corner-shared tetrahedra [Fig. 5]. Intensity ratio of Ge-Ge vibrational mode located at ~ 170 cm^{-1} ($[\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}]$ entities) to the sum of edge and corner-shared Ge-based tetrahedra also slightly increases when Sb_2Se_3 content is higher than 30%. Introduction of Sb_2Se_3 will then favor formation of homopolar Ge-Ge and Se-Se bonds at the expense of Ge-Se bonds. Intensity ratio of Raman 270 cm^{-1} feature (assigned to $\text{Ge-Ge}_m\text{Se}_{4-m}$ structural motifs) to 170 cm^{-1} feature (attributed to $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ entities) decreases with increasing content of Sb, leading to the conclusion that the formation of $[\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}]$ entities may be preferred when introducing Sb into glassy structure. Note that for higher Sb_2Se_3 content in the glasses, calculated intensities of individual contributions suffer due to higher uncertainties coming from global shape of the spectra. Finally, intensity ratio of Raman 155 cm^{-1} band (Sb-Sb bonds vibrations) to 190 cm^{-1} feature (Sb-Se vibrations) slightly increases when increasing Sb_2Se_3 content [Fig. 5]. Thus, Sb-Sb bonds may be preferentially formed at high Sb concentrations in $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses.

To conclude, GeSe_2 glassy network is composed mainly of $\text{GeSe}_{4/2}$ units linked by corner or edge. Introduction of Sb_2Se_3 in the amorphous matrix seems to induce a progressive change in the network, first favoring edge-shared $[\text{GeSe}_{4/2}]$ entities. Then, at intermediate Sb_2Se_3 contents, glassy network contains significant number of $[\text{SbSe}_{3/2}]$ pyramids. Finally, at high Sb concentration in $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses, $\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2$ structural motifs seems to be present.

Evolution of n_2 values in a system can be related to structure of the glass. As proposed by Harbold, nonlinear refractive index is not only dependent on lone pair electron concentration but mainly also on bandgap energy [19]. One can assume that change in nonlinear properties depends on the composition and structure of the glass, related to bandgap energy variation from one glass to another one. Petit *et al.* first demonstrated that in Ge-Sb sulfo-selenide glasses, the increase in nonlinear refractive index could be attributed to the increase of number of Sb-Se and Ge-Se bonds [47]. A more recent study of ternary Ge-Sb-Se glasses

[26] reported that n_2 of Se over-stoichiometric glasses, from $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{Se}_{70}$ to $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_{14}\text{Se}_{70}$, increases when Sb/Ge ratio increases for a Se fixed composition.

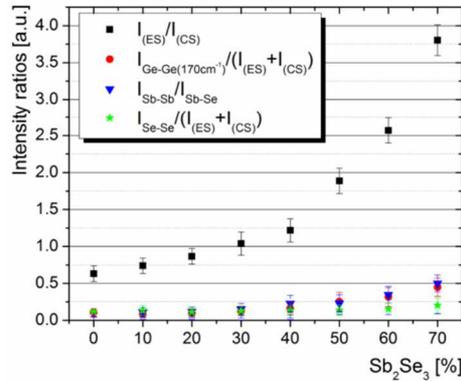


Fig. 5. Intensity ratios for various Raman active vibration modes. $I_{\text{Se-Se}}$ corresponds to the sum of ~ 230 and ~ 260 cm^{-1} contributions from homopolar Se-Se bonds. I_{ES} and I_{CS} are intensities of A_1^e and A_1 bands, respectively (ES is for edge-shared and CS for corner-shared tetrahedra). $I_{\text{Sb-Sb}}$ and $I_{\text{Sb-Se}}$ correspond to ~ 155 cm^{-1} and ~ 190 cm^{-1} contributions, respectively.

It should be mentioned that the number of Se-Se bonds is slightly increasing when the Sb/Ge increases, which can also play a secondary role for n_2 . Nevertheless, in case of $\text{Ge}_{(13+x)}\text{Sb}_7\text{Se}_{80-x}$ ($x = 0, 10, 15, 22$) glass set, the Ge/Sb ratio increase induces an increase of n_2 until the composition becomes Se under-stoichiometric, for which the presence of Ge-Ge homopolar bonds starts to be not negligible and the $[\text{GeSe}_{4/2}]$ edge linked tetrahedra content stops to increase. The two main effects of Ge/Sb increase in discussed over-stoichiometric glass set is the increase of $[\text{GeSe}_{4/2}]$ tetrahedra number connected by edges compare to those connected by corners and the decrease of number of Se-Se bonds. It was also shown that n_2 value is related to the number of heteropolar bonds within the glassy matrix and is more influenced by the increase of Sb-Se bonds number than by the increase of Ge-Se ones [26].

3.3 Nonlinear optical properties

Nonlinear characterization of studied Ge-Sb-Se glasses are first studied in picosecond regime using the Z-scan technique at 1.064 μm . Results are summarized in Table 3 together with results obtained at 1.55 μm in femtosecond regime. For a comparison, nonlinear characteristics of classical chalcogenide compositions (As_2S_3 , As_2Se_3 , and $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ glasses) measured by other authors are included in Table 3 as well. Linear refractive indices (calculated by VASE) are also shown.

Qualitatively, substitution of sulfur by selenium in chalcogenide glasses leads to a significant increase of n_2 values. The values of n_2 presented in this work are in good agreement with data measured by Petit *et al.* at 1.064 μm for $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_7\text{Se}_{65}$ glass using a similar picosecond laser source [26]. Concerning the determination of two photon absorption coefficient at 1.064 μm , it is globally growing in studied $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses with increasing content of antimony which is in accordance with the shift of the bandgap to lower energies. One can find large discrepancies between individual values of two photon absorption coefficient (Table 3): $\beta \sim 0.2\text{--}2.0$ and $\sim 4.4\text{--}19.0$ $\text{cm}\cdot\text{GW}^{-1}$ at 1.064 μm for As_2S_3 and As_2Se_3 glasses, respectively. Among studied $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses, the highest FOM was found for $(\text{GeSe}_2)_{90}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{10}$ composition, reaching value of ~ 1.2 , which is

significantly larger comparing with other Ge-Sb-Se glasses measured at 1.064 μm . Nevertheless, the measured β values seem to be overestimated compared to value obtained at 1.55 μm , decreasing strongly the FOM at 1.064 μm .

Table 3. Linear (n_0) and nonlinear (n_2) refractive indices, $n_2/n_0^3(\text{SiO}_2)$ ratios, two photon absorption coefficients (β), nonlinear figures of merit (FOM) of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses determined at 1.064 and 1.550 μm . For a comparison, data for $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$, As_2Se_3 , and As_2S_3 glasses taken from other authors are given. Note that literature data could differ from this work in measurement method and measurement wavelength (MZI is for Mach-Zehnder interferometry, SRTBC is for spectrally resolved two-beam coupling).

Sample	n_0	n_2 ($10^{15} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$)	$n_2/n_{2\text{SiO}_2}$	β ($\text{cm} \cdot \text{GW}^{-1}$)	FOM	Method	λ (μm)	Ref.
x = 5	2.46	7.0 ± 1.2	233	1.9 ± 0.5	0.35	Z-scan	1.064	This work
	2.42	6.5 ± 2.0	241	0.44	0.95	DTA	1.550	
x = 10	2.51	8.9 ± 2.7	297	< 0.7	1.19	Z-scan	1.064	This work
	2.47	9.0 ± 2.0	333	0.29	2.00	DTA	1.550	
x = 20	2.61	9.1 ± 1.8	303	2.3 ± 0.5	0.24	Z-scan	1.064	This work
	2.56	9.6 ± 2.0	356	0.32	1.90	DTA	1.550	
x = 30	2.73	14.1 ± 2.9	470	10.5 ± 1.4	0.13	Z-scan	1.064	This work
	2.67	9.97 ± 2.0	369	0.31	1.90	DTA	1.550	
x = 40	2.85	14.8 ± 2.9	493	12.4 ± 1.8	0.11	Z-scan	1.064	This work
	2.78	14.3 ± 3.0	530	NA	NA	DTA	1.550	
x = 50	2.97	17.7 ± 5.9	590	21.4 ± 4.1	0.08	Z-scan	1.064	This work
	2.89	20.3 ± 3.0	752	0.84	1.60	DTA	1.550	
x = 60	3.10	21.2 ± 4.6	707	21.5 ± 2.3	0.09	Z-scan	1.064	This work
	3.01	NA	NA	1.01	NA	DTA	1.550	
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$		9.4	350	NA	3.00	Z-scan	1.5	[5]
	2.72	13.7 ± 2.2	457	7.5 ± 0.95	1.72	Z-scan	1.064	This work
	2.90	19 ± 3	633	19.0 ± 3	0.1	Z-scan	1.064	This work
		14 ± 3.5	540	4.4 ± 1.1	0.30	MZI	1.064	[48]
As_2Se_3		18	690	4.5	0.38	Z-scan	1.064	[6]
		30 ± 4.5	1200	2.8 ± 0.4	0.86	SRTBC	1.25	[20]
		19	500	NA	2	Z-scan	1.5	[5]
As_2S_3		4.3 ± 1.1	170	0.2 ± 0.05	2.02	MZI	1.064	[48]
		2.5 ± 0.2	100	2.0 ± 0.14	0.12	Z-scan	1.064	[23]
		6.8 ± 1.0	260	0.16 ± 0.02	3.40	SRTBC	1.25	[20]

Nonlinear properties of studied glasses at 1.55 μm have been investigated using the setup described above. TPA coefficients have first been evaluated by fitting the measured samples transmission T as a function of the input beam intensity I_0 using Eq. (1):

$$T = \frac{\exp(-\alpha L)}{1 + \beta I_0 \left(\frac{1 - \exp(-\beta L)}{\alpha} \right)}. \quad (1)$$

In Eq. (1), α is the linear absorption coefficient and L is the sample thickness. Deduced values for β are reported in Table 3. Note that, as expected, TPA is lower than at 1.06 μm .

The technique to evaluate the Kerr coefficient at 1.55 μm is based on the analysis of the beam profile variation when the nonlinear effect is present. In linear regime, beam size enlarges due to diffraction over propagation while in nonlinear regime, i.e. at high laser power, the Kerr effect can either further defocus the beam ($n_2 < 0$) or gives some focusing ($n_2 > 0$).

For the experiment, the laser beam from the OPO tuned at 1.55 μm is focused to (typically) 26 μm FWHM spot at the entrance face of the sample to be analyzed. In the studied Ge-Sb-Se glasses, a clear decrease of the beam size diameter is observed at the output

face at high power compare to low power, as illustrated in Fig. 6. It shows unambiguously that n_2 is positive.

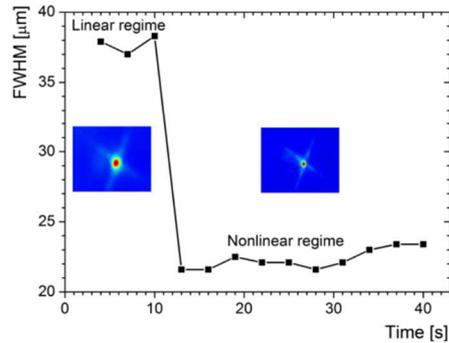


Fig. 6. Measured evolution of beam FWHM at the output of a 2.21 mm long $(\text{GeSe}_2)_{60}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{40}$ sample when input light beam intensity is switched from linear regime to nonlinear regime ($I_0 = 1.4 \text{ GW/cm}^2$) at $t = 10 \text{ s}$. Inserts show two corresponding observed images.

Furthermore, n_2 values at $1.55 \mu\text{m}$ are determined by comparison of experimental beam self-focusing observations with predictions obtained by numerical solution of the nonlinear Schrödinger equation. As an illustration, Fig. 7 shows the calculated beam size (FWHM) at the exit face of a 2.26 mm long chalcogenide glass as a function of the n_2 coefficient for a $25.7 \mu\text{m}$ FWHM input beam for two different input intensities.

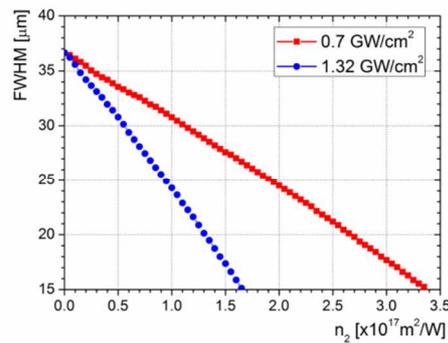


Fig. 7. Calculated output beam FWHM as a function of the nonlinear refractive index n_2 for two different input light intensities I_0 . Parameters: $(\text{GeSe}_2)_{65}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{35}$ glass, input FWHM = $25.7 \mu\text{m}$, sample length = 2.26 mm, linear refractive index = 2.42, $\lambda = 1550 \text{ nm}$, $\alpha = 0.15 \text{ cm}^{-1}$, $\beta = 0.44 \text{ cm/GW}$.

For studied glasses, significant beam size change is thus predicted between linear ($n_2 = 0$) and nonlinear regime. To accurately determine n_2 , linear loss and evaluated TPA are also taken into account in the simulations. The deduced n_2 values are presented in Table 3. It shows that Kerr effect is stronger in glass with higher Sb_2Se_3 content and β coefficient follows the same trend. FOM as high as 1.9-2.0 can be reached for intermediate

compositions. For $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{100-x}$ glasses with $5 < x < 50$, estimated values of n_2 coefficient vary from $6.5 \cdot 10^{-18}$ to $2.0 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ at $1.55 \mu\text{m}$. This is in good agreement with data measured for $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ glass by Lenz *et al.* at $1.5 \mu\text{m}$ using a similar femtosecond laser source [5]. The n_2 of Ge-Sb-Se glasses are at least 20% larger than those of Ge-As-Se glasses of analogous stoichiometric composition; that is to say $\text{Ge}_{25}\text{As}_{10}\text{Se}_{65}$ and $\text{Ge}_{12.5}\text{As}_{25}\text{Se}_{62.5}$ ($n_2 = 6.0 \cdot 10^{-18}$ and $1.7 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$) [19, 25]. Note that an accurate n_2 value could not be measured in glass with the highest Sb_2Se_3 content due to poor reproducibility of the measurements. Within Ge-Sb-Se system, we show that an increase of antimony clearly leads to increasing values of the nonlinear refractive indices; n_2 at $1.55 \mu\text{m}$ is estimated to be up to ~ 750 times the value of fused silica ($n_2(\text{SiO}_2) \sim 0.027 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$) [49]. Regarding structural evolution of Ge-Sb-Se glasses with addition of antimony, one can associate the increase in nonlinear refractive index values, as observed by Petit *et al.* [26], mainly to the increase in Sb-Se bonds number.

Damage peak intensity thresholds of studied glasses have also been assessed using the same optical set-up at $1.55 \mu\text{m}$ with pulses duration of 200 fs. It spans to about $2.5 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ for low Sb content glasses down to $1.6 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ for $(\text{GeSe}_2)_{40}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{60}$.

From the values reported in Table 3, we note that there are usually large discrepancies between n_2 values obtained for the same glass composition (for example $14\text{-}30 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ in case of As_2Se_3 glass) obtained by different measurement techniques (Z-scan, Mach-Zehnder interferometry or spectrally resolved two-beam coupling). The uncertainty of the measurement techniques and probably the different glass purities (which may affect transmission and bandgap energy) can also induce discrepancies in n_2 values. Moreover, the deduced n_2 and β values also depend on the incident intensity due to several features such as free carrier refraction and absorption changes [50] and possible higher order nonlinearities as intensity rises. These are sources of errors when evaluating nonlinear coefficients. Experimentally it is demonstrated that there is a decrease of the effective nonlinear coefficients with increasing intensity. This behavior has also been seen in crystalline semiconductors [51].

3.4 Photoinduced effects

Additionally to the instantaneous self-focusing due to the Kerr effect, a slow and irreversible variation of the output beam size can be observed for some glass compositions at high intensity when illumination time is long. To quantify this effect, the same optical arrangement as for the evaluation of the Kerr coefficient is used. Figure 8 shows the time evolution of the output beam FWHM normalized to the initial FWHM in different $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses when illuminated with intensities of about half the peak intensity damage threshold.

In the $(\text{GeSe}_2)_{95}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ glass, the output beam FWHM does not evolve significantly over the observation time of 80 minutes. The absence of photosensitivity is not surprising due to the large energy bandgap of this composition compare to the photon energy. To the contrary, for $(\text{GeSe}_2)_{90}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{10}$ and $(\text{GeSe}_2)_{80}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{20}$ glasses, a gradual self-focusing is clearly observed. In the latter composition, it even leads to a $15 \mu\text{m}$ FWHM spot at the output face of the sample which is remarkably smaller than the one at the entrance face ($26 \mu\text{m}$). This photosensitivity is thus associated with an increase of the index of refraction in the illuminated area. At the end of the photoinduced process, the beam size slightly enlarges when the laser beam power is reduced but a permanent self-focusing persists. This irreversible self-focusing effect is attributed to a permanent photoinduced refractive index change that adds up to the Kerr effect. Remarkably, as the Sb_2Se_3 content is further increased, the permanent self-focusing tends to disappear and even changes to a defocusing effect for highest Sb_2Se_3 content. For instance, $(\text{GeSe}_2)_{70}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{30}$ composition shows no discernible change in beam size while experiments with $(\text{GeSe}_2)_{60}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{40}$ glass reveal an increasing

output beam FWHM over time which is the sign of a defocusing effect due to the photosensitivity. We also note that the irreversible index change becomes weaker and appears slower in any composition for lower laser power. Beam size change is unnoticeable at an average power lower than 50 mW (intensity of about $0.3 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Moreover, it is important to note that no photosensitivity is observed if a CW source with the same average power of 200 mW and the same wavelength as the femtosecond laser is used. This leads to the conclusion that the photosensitivity is not related to thermal effects but to optical nonlinearities.

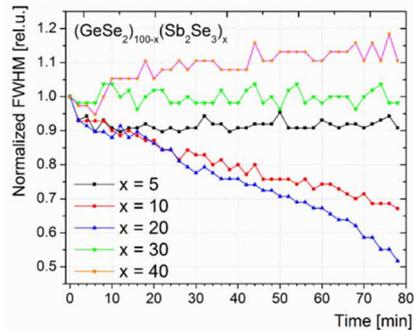


Fig. 8. Evolution of output beam size with time for $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses for intensities I_0 of about $1.8 \text{ GW}/\text{cm}^2$ ($x = 5$), $1.5 \text{ GW}/\text{cm}^2$ ($x = 10$ and $x = 20$), $1.3 \text{ GW}/\text{cm}^2$ ($x = 30$), and $1.1 \text{ GW}/\text{cm}^2$ ($x = 40$).

We thus observed an evolution of the output beam size in nonlinear regime for long interaction time (80 min) which is very dependent on glass composition. The experiments suggest that the irreversible index variations are related to nonlinear absorption that gives either photodarkening in self-focusing medium or photobleaching in self-defocusing medium. To confirm this hypothesis, samples transmission T in nonlinear regime is studied over time. The experimental setup is slightly modified with the insertion of two powermeters, one to monitor the input power and the other one for the output power. Evolution of the transmission, normalized to the initial one (T_0), of three characteristic glass compositions is presented in Fig. 9 for peak intensities similar to Fig. 8.

First, we observe that a fast dynamic is present at the beginning of the transmission curves. Indeed, in few seconds after switching on irradiating laser, a fast increase of the transmission is observed. These fast transmission variations could be due to defects leading to charge carrier trapped in localized levels; after the first few seconds, localized levels could no longer lead to a two-photon absorption limiting transmission. After described fast transmission increase, weak variations of transmission are also observed on a longer time scale. A decrease in transmission is observed in the case of self-focusing samples (for example $(\text{GeSe}_2)_{80}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{20}$ glass) while an increase of transmission is observed in the case of self-defocusing sample ($(\text{GeSe}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{50}$). This is consistent with a photodarkening effect frequently associated with an increase of the refractive index whereas photobleaching is usually accompanied with a decrease of the index. Note that for the focusing samples, burning of the input glass surface is observed experimentally when illumination time approaches 80 min. This damage is certainly due to the increase of absorption connected with photodarkening. At last, intermediate compositions close to $(\text{GeSe}_2)_{70}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{30}$ do not show any significant slow transmission evolution with time [Fig. 9] which is in agreement with observations made for beam profile analysis [Fig. 8] where only weak change in beam size (if

any) was observed. Note that the double kinetic observed in our sample transmission has also been recently reported in Ge-As-Se thin films. A fast transient photodarkening and a slower photobleaching effect were reported [52]. To better understand the behavior observed in our samples, a more complete study on structural properties of irradiated samples is under progress.

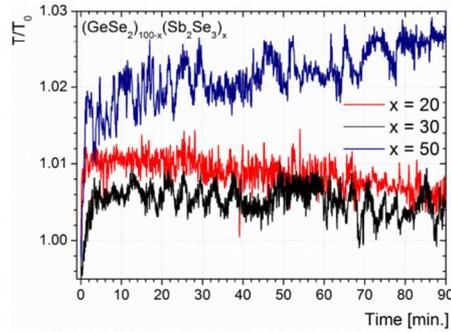


Fig. 9. Evolution of normalized transmission of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$, $(\text{GeSe}_2)_{70}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{30}$, and $(\text{GeSe}_2)_{50}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{50}$ glasses. Intensities I_0 are 1.5 GW/cm^2 ($x = 20$), 1.3 GW/cm^2 ($x = 30$), and 0.9 GW/cm^2 ($x = 50$).

4. Conclusion

Physico-chemical properties of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ chalcogenide glasses as well as their structural properties are reported. Raman spectra are presented for various glassy compositions and reveal a progressive change when increasing Sb_2Se_3 content in the system, first favoring edge-shared $[\text{GeSe}_4/2]$ edge linked entities. Sb_2Se_3 rich compositions appear to contain slightly higher number of Sb-Sb, Ge-Ge and Se-Se structural motifs.

Nonlinear properties of $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ chalcogenide glasses are studied both at 1064 nm and at $1.55 \mu\text{m}$. Evolution of n_2 and β are measured for different x values. Globally, nonlinear refractive index increases with increasing antimony content and figure of merit as high as $1.9\text{-}2.0$ can be obtained at $1.55 \mu\text{m}$. Furthermore, photosensitivity attributed to TPA is shown to be very dependent on composition. It is noteworthy that for glasses with intermediate Sb_2Se_3 content (at $x = 30\text{-}40$), photosensitivity is strongly reduced. At high power, a striking time varying transmission is also reported which is described with two dissimilar time constants. For instance, a fast photobleaching along with a slow photodarkening is observed in glasses with low Sb_2Se_3 content.

Acknowledgments

Czech Science Foundation (Project No. 13-05082S) and Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic (Project CZ.1.07/2.3.00/30.0058 "Development of Research Teams at the University of Pardubice") and the CNRS PICS (Projet International de Cooperation Scientifique) program financially supported this work. It was also realized in the framework of the French Labex "Action" and was partly supported by the RENATECH network and its FEMTO-ST technological facility. The authors thank prof. C. Focsa (Université de Lille) for Raman scattering spectra measurements.

Materials Research Express



PAPER

Synthesis and nonlinear optical properties of zirconia-protected gold nanoparticles embedded in sol-gel derived silica glass

RECEIVED
13 February 2015REVISED
14 April 2015ACCEPTED FOR PUBLICATION
22 April 2015PUBLISHED
19 May 2015A Le Rouge¹, H El Hamzaoui¹, B Capoen¹, R Bernard¹, O Cristini-Robbe¹, G Martinelli², C Cassagne³,
G Boudebs³, M Bouazaoui¹ and L Bigot¹¹ CNRS-Université Lille 1, PhLAM/IRCICA USR 3380/UMR 8523, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France² TELECOM Lille, Cité scientifique, rue Guglielmo Marconi, BP 20145, F-59653 Villeneuve d'Ascq, France³ LUNAM Université, Université d'Angers, LPhA, Laboratoire de Photoniques d'Angers, EA 4464, F-49045 Angers Cedex 01, France

E-mail: antoine.lerouge@univ-lille1.fr

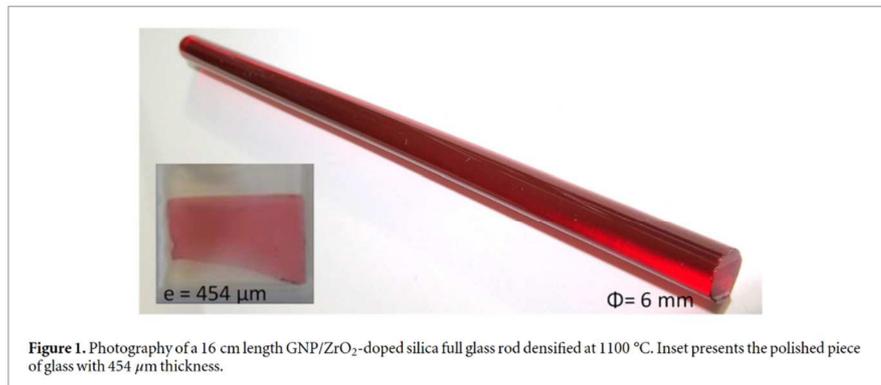
Keywords: sol-gel, silica glass, gold nanoparticles, nonlinear optics

Abstract

A new approach to dope a silica glass with gold nanoparticles (GNPs) is presented. It consisted in embedding zirconia-coated GNPs in a silica sol to form a doped silica gel. Then, the sol-doped nanoporous silica xerogel is densified leading to the formation of a glass monolith. The spectral position and shape of the surface plasmon resonance (SPR) reported around 520 nm remain compatible with small spherical GNPs in a silica matrix. The saturable absorption behavior of this gold/zirconia-doped silica glass has been evidenced by Z-scan technique. A second-order nonlinear absorption coefficient β of about -13.7 cm GW^{-1} has been obtained at a wavelength near the SPR of the GNPs.

1. Introduction

It is now well-known that noble metal nanoparticles (NPs) exhibit very interesting properties sensitive to their size and shape as well as to their dielectric environment. Hence, nanocomposites materials made of nanoporous or dense oxides and containing metallic NPs are of significant interest in various fields including catalysis [1], biosensing [2], biotherapy [3], and nonlinear (NL) optics [4]. These potential technological applications require a controlled synthesis of metal-dielectric nanocomposites with well-defined and highly stable NPs. In the field of optics, the NPs stability can be ensured by a transparent and dense oxide matrix. Most of such nanocomposite vitreous systems consist of thin films prepared by radio-frequency sputtering [5–8], by sol-gel [9] or ion-exchange techniques [10, 11]. Yet performances of systems based on NL optical fibers might be improved by using bulk glassy preforms doped with metal NPs. It is thus highly desirable to develop fabrication methods that yield strong concentrations of NPs in a bulk transparent silicate glass able to be drawn into a fiber. Metal NPs can be embedded homogeneously into low-temperature glasses by the melting/quenching technique but in very low concentrations and in matrices that would be incompatible in their current form with fiber fabrication process [12, 13]. To obtain those NPs in pure silica glass, the sol-gel process has been successfully used for several years, but essentially in thin films [14] or in porous bulk structures [15, 16]. Attempts to fabricate bulk and dense silica glasses doped with metal NPs generally led to small or non-transparent samples [17] and often necessitated a densification process under reducing atmosphere [18, 19]. This lack of experimental achievements is particularly true for gold nanocrystals in vitreous silica matrices. Indeed, the synthesis of gold nanoparticles (GNPs) in solution or embedded in several media of various shapes and devoted to different applications is now well-documented [3]. However, the incorporation of GNPs inside monolithic dense matrices is still a challenge since such materials require heat-treatments at temperatures higher than the gold melting temperature to be achieved. Recently, our research group has prepared GNP-doped dense silica glasses by impregnation of a porous preform with a metal salt and subsequent sintering of this preform, leading to *in situ* precipitation of the GNPs [20]. The microstructured optical fiber derived from this doped-preform exhibited the surface plasmon resonance (SPR) of GNPs in the attenuation spectra and also showed NL optical behavior.



An alternative strategy for a better control of the GNPs size and space distribution in the glass would be to dope the initial xerogel with previously synthesized nanocrystals. In this case, the GNPs have to be coated with a refractory material like zirconia in order to improve their stability at high temperature during the densification. The combination of GNPs with zirconia has already been envisaged for various applications and achieved using soft chemistry at low temperature [21]. Nevertheless, such an association with the aim of preserving the GNPs integrity at high temperature has not been the subject of any study, to the best of our knowledge.

In this work, we report a novel method based on the embedment of zirconia-coated GNPs in a silica sol to prepare vitrified silica monoliths doped with GNPs for photonic applications. The NL absorption parameter of the obtained nanocomposite glass has been measured by Z-scan technique associated to a NL image processing [22]. This NL behavior is essential for light-controlled phase and refractive index modulation, in optical fibers.

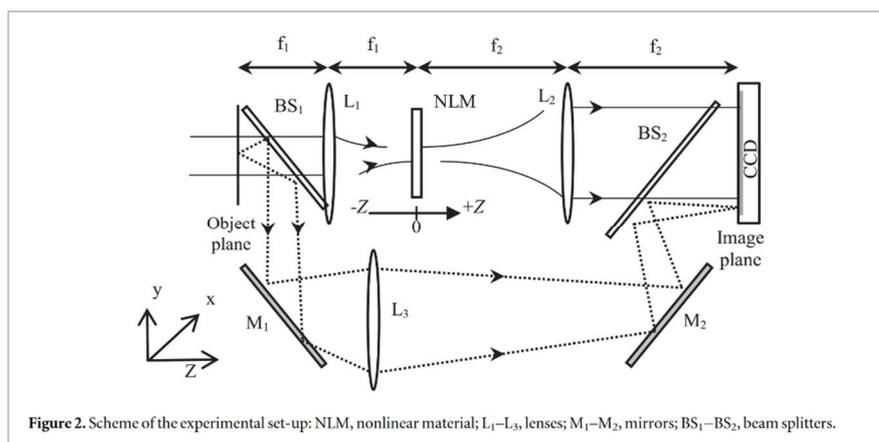
2. Experimental details

2.1. Fabrication of the Au/ZrO₂-doped silica glass

The monolithic and porous GNP/ZrO₂-doped silica monoliths were prepared by a sol-gel technique using tetramethylorthosilicate as a precursor. The matrix sol was prepared according to a procedure described elsewhere [23, 24]. For GNPs synthesis, a typical procedure consists in preparing in one pot reaction the zirconia medium and the GNPs: (i) the zirconia sol is first initiated, using zirconium n-propoxide (3.8 mmol) and acetylacetone (3.3 mmol) dissolved in 2-propanol and (ii) GNPs are prepared by reduction of gold (III) chloride hydrate (0.08 mmol) dissolved in propanol in presence of sodium borohydride (0.1 mmol) dissolved in a water/2-propanol mixture (iii) these GNPs are then embedded in the zirconia sol. The typical size of the NPs in this solution is about 5 nm at room temperature, as measured by dynamic light scattering. Afterwards, the GNP/ZrO₂ solution was incorporated in the SiO₂ sol to obtain a similar concentration of dopant in each part of the matrix. After gelation, the obtained samples were dried at 120 °C and then annealed in air at 850 °C to eliminate the organic residues. Such nanocomposite xerogels were then densified under air at 1100 °C. The role of zirconia was to protect GNPs during this high temperature step, thanks to its refractory properties. In this way, pink and monolithic glass rods suitable for serving as optical fiber preforms were obtained (figure 1). A flat piece of glass prepared in the same conditions was polished to a thickness of 454 μm (roughness 1/4 μm) and devoted to optical characterizations.

2.2. Characterization of the doped silica glass

In order to characterize the initial porosity of the doped xerogels (before their densification), nitrogen sorption isotherms were recorded at 77.35 K using a Quantachrome porosimeter Autosorb 1-LP-MP, after an outgassing process of several hours at 150 °C under secondary vacuum. The shape of the isotherms and the type of hysteresis loops were interpreted using the model of Brunauer [25] and the correlations of De Boer respectively [26]. Specific surface areas were determined by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method [27]. The total pore volume of the mesoporous silica gels was determined at $P/P_0 = 0.9994$. The pore size diameter and distribution were calculated according to the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model [28]. The pore size distribution is thus given by the derivative of the desorbed volume as a function of the pore diameter.



The Raman spectra were obtained in a confocal configuration using a triple-grating spectrometer (Jobin-Yvon T64000) and the 514.5 nm line of an Ar⁺ laser as the excitation source with a power of 1 W. All Raman spectra were recorded at room temperature in the wavenumber range of 10–1400 cm⁻¹.

Transmission electron microscopy (TEM) images were recorded with a FEI Tecnai G2 20 microscope operating at 200 kV. To this purpose, pieces of the samples were grinded into fine powder and deposited on a 200 mesh copper grid covered by a carbon membrane. The grid was then metallized using a sputtered carbon film.

The optical absorption spectra were measured using a Perkin-Elmer Lambda 19 spectrophotometer.

The NL absorption of sample was measured using the Z-scan technique integrated in a 4f-system [29, 30] and the schematic of the setup used is presented in figure 2. The 4f-system is composed of two equal focal-lengths (20 cm) convergent lenses. The image receiver at the output of the 4f-system was a 1000 × 1018 pixels cooled CCD camera (–30 °C) operating with a fixed gain. The sample was moved in the focal region along the beam propagation direction (Z axis). *Closed-aperture* Z-scan transmittance was numerically processed from the acquired images by integrating over all the pixels. The incident intensity was adjusted by a polarizing system at the entry of the setup (not shown in the figure).

The linearly polarized mode-locked Nd:YAG laser source used in Z-scan measurements was a frequency-doubled operating at a wavelength of 532 nm, with a repetition rate of 10 Hz and a pulse duration of 12 ps (FWHM). The focused beam waist was measured to 23 μm, leading to a Rayleigh range Z_R = 3.15 mm. The image receiver was a cooled (–30 °C) CCD camera. Calibration of the incident intensity was done using CS₂ and assuming $n_2 = 3 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ as reported in [31].

3. Results and discussion

3.1. Porous and dense matrices

The nitrogen adsorption–desorption isotherm profile of a GNP/ZrO₂-doped xerogel heat-treated at 850 °C (figure 3(a)) corresponds to a type IV curve, which reveals a mesoporous structure. According to the IUPAC classification [32], the hysteresis loop has a H2 character, which matches mesoporous solids with pore interconnectivity. Thus, the doped silica xerogel exhibited interconnected pores of mean diameter 4.4 nm with a narrow size distribution, deduced by the BJH model (figure 3(b)). The total pore volume is 0.59 cm³ g⁻¹. The specific surface area was determined by the BET method and was found to be around 548 m² g⁻¹.

As compared with undoped silica xerogel [33] silica xerogel prepared in similar conditions, one can note a weak decrease in mean pore diameter with increase of both the total pore volume and the specific surface area of the doped silica xerogel (table 1). Hence, it is likely that doping with GNPs/ZrO₂ hinders the densification kinetics generating a higher porosity, but meanwhile it fills some of the available pores and thus yield a smaller mean pore size.

Raman spectra of the doped xerogel have been recorded for two different densification states in order to check an eventual influence of the GNP insertion on the structure of the silica matrix and to follow the evolution of this structure under heat-treatment (figure 4). Like in undoped silica xerogels [23], both spectra shown in figure 4 exhibit the well-known bands assigned to silica vibrations, including a large band around 430 cm⁻¹, attributed to the δ-SiO₄ network deformation. The sharp peaks observed at 495 and 606 cm⁻¹ are related to

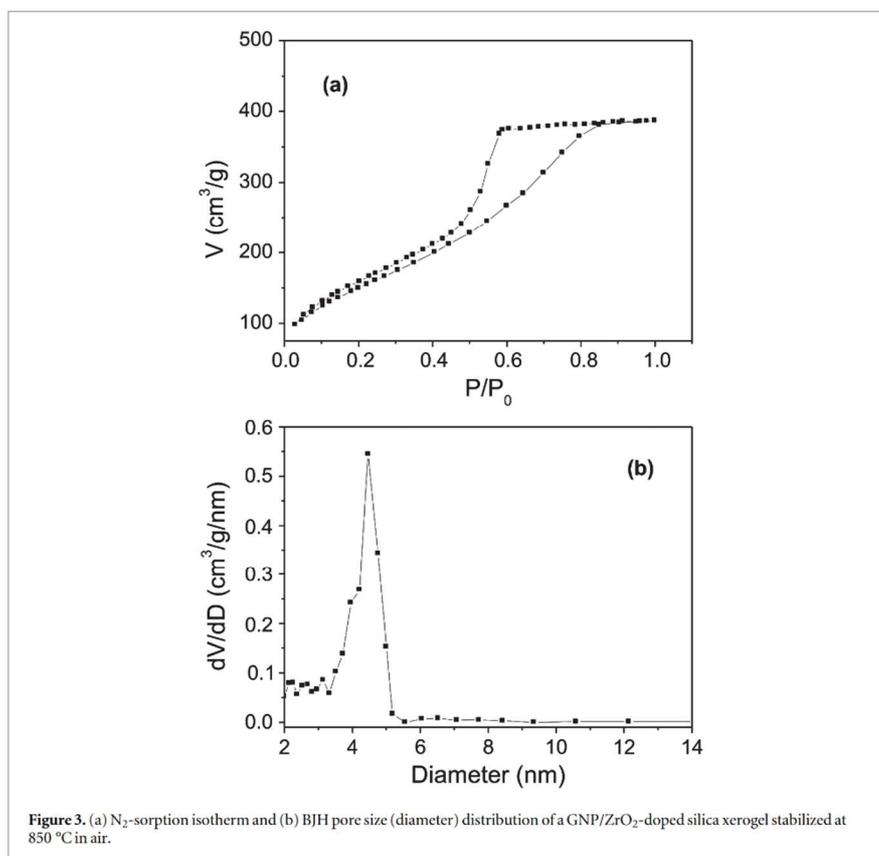


Figure 3. (a) N₂-sorption isotherm and (b) BJH pore size (diameter) distribution of a GNP/ZrO₂-doped silica xerogel stabilized at 850 °C in air.

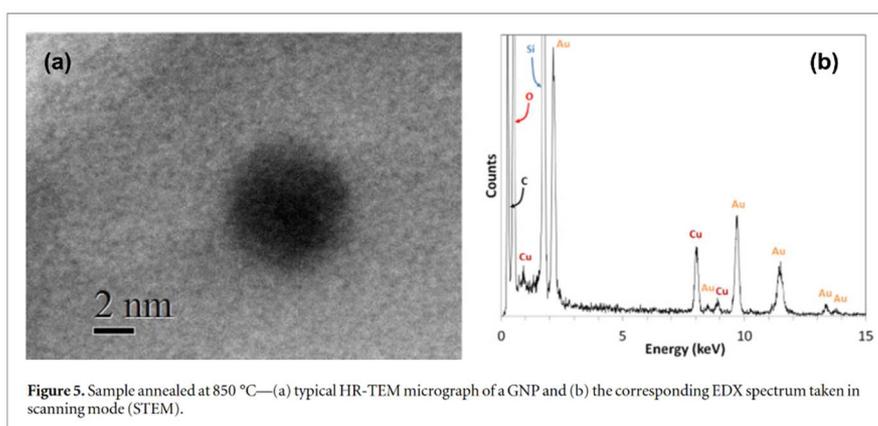
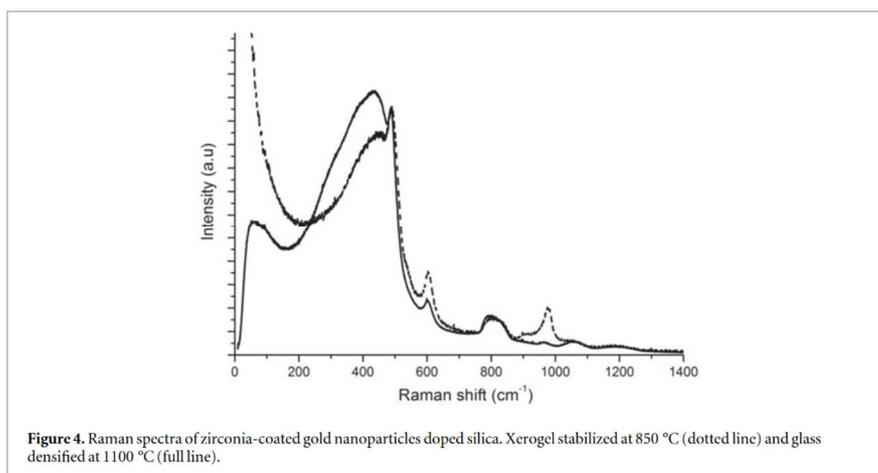
Table 1. (a) N₂-sorption based textural properties of undoped and GNP/ZrO₂-doped silica xerogels stabilized at 850 °C in air.

Sample	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Mean pore diameter (nm)
Undoped xerogel	360	0.49	5.4
GNP/ZrO ₂ -doped xerogel	548	0.59	4.4

silica network defects labeled D₁ and D₂, respectively. While D₁ is assigned to the symmetric breathing mode of regular four-membered silica rings, due to a movement of oxygen atoms, D₂ is assigned to a similar motion of three-membered planar rings. The low-wavenumber peak (the Boson Peak) is characteristic of a vitreous dense structure but could not be observed after heat-treatment at 850 °C which indicates that the silica matrix is still porous in this case. On the contrary, Boson peak appears around 50 cm⁻¹ after sintering at 1100 °C which is an indication of the existence of cohesive domains according to the model developed by Duval *et al* [33]. In this model, the glass is assumed to be inhomogeneous at the nanometer scale, but this inhomogeneity consists of a juxtaposition of cohesive domains in which vibrational excitations are localized. This Boson peak is also commonly interpreted as a proof for the gel-to-glass transition, namely a complete densification of the silica network.

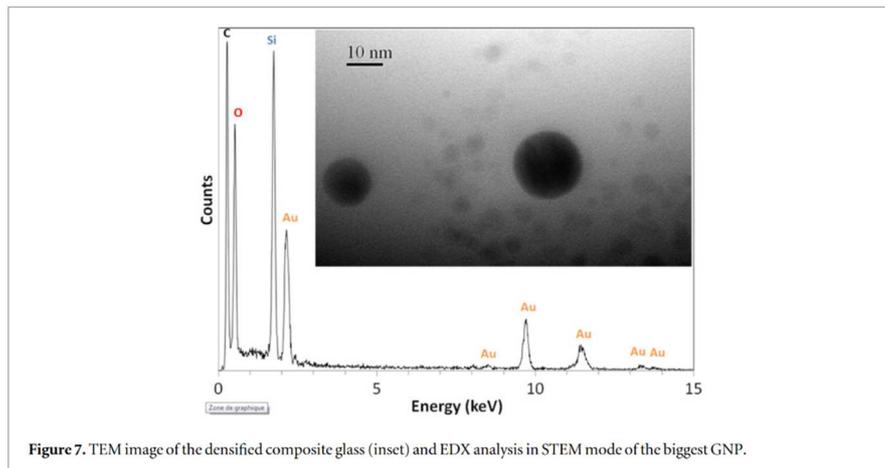
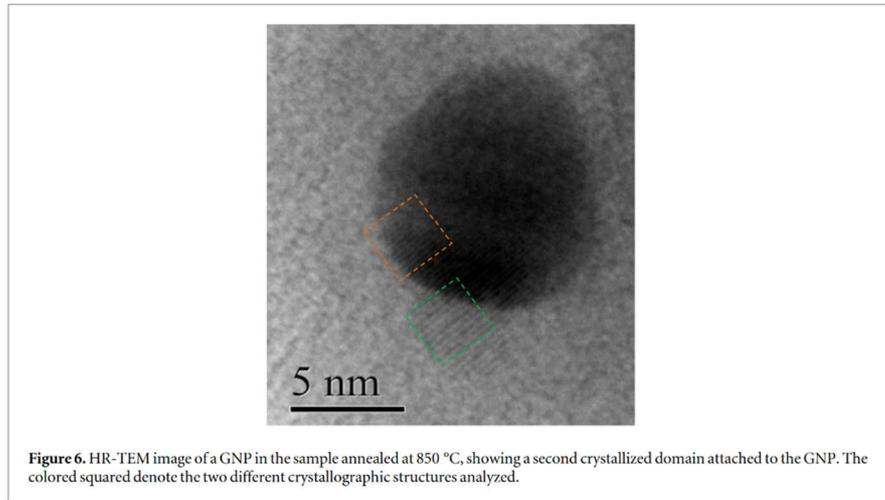
Due to the low concentration of the ZrO₂ compound in the matrix, no Raman vibration ascribable to a ZrO₂ crystalline phase (generally tetragonal) was detected in the silica matrix. Hence, Raman spectra confirm the globally amorphous state of the obtained material and attest to its densification after annealing at 1100 °C.

The persistent pink color suggests the conservation of GNPs inside the silica matrix during the xerogel-to-glass transition.



3.2. Structure and morphology of the NPs

TEM analysis confirmed the presence of GNPs in the xerogel stabilized at 850 °C and after sintering at 1100 °C. The doped sample annealed at 850 °C exhibited several quasi spherical particles with diameters between 8 and 18 nm. These particles, when examined in high-resolution TEM (HRTEM), always showed inter-reticular spacing of $(2.36 \pm 0.12) \text{ \AA}$, in good agreement with the distance between the (111) planes of 'cubic' gold (ICDD 00-004-0784). An example of these GNP is displayed in figure 5(a). Energy dispersion x-ray (EDX) analysis was performed either in normal imaging mode around a given GNP or in scanning mode (STEM mode) in order to get a good contrast on the GNP signal. As expected and seen in figure 5(b), chemical composition of the particles was essentially constituted of gold. The observed peaks for copper and carbon are ascribed to the microscope grid. The silicon and the oxygen coming from the matrix. In most cases, no trace of the zirconia around the particles was detected via the observation of another crystalline phase in TEM or by EDX spectroscopy. However, a weak EDX peak could be detected around 15.7 keV in the neighborhood of some rare GNPs which could be identified as the $K\alpha$ lines of zirconium atoms. Furthermore, in a few cases, HRTEM images have exhibited a second crystallized phase very close to the GNP. In figure 6, this second crystallized zone seems to be attached to the particle. In fact, the measured inter-reticular distance progressively moves from $(2.41 \pm 0.12) \text{ \AA}$ in the region marked by an orange square to $(3.10 \pm 0.15) \text{ \AA}$ in the region surrounded by a green square. These distances correspond quite well to the (111) planes of gold and to the (-111) planes of monoclinic zirconia (ICDD 00-037-1484), respectively.



Thus, it is highly probable that the zirconia phase which should be totally crystallized after heat-treatment at 850 °C [34] is mainly dispersed in the silica matrix, making it difficult to be observed by TEM or EDX in the vicinity of the GNPs, except in a few cases.

In the densified doped glass, TEM images showed several well-contrasted spherical GNPs of diameters between 10 and 30 nm, sometimes surrounded by an ensemble of smaller and less contrasted particles. While the biggest particles are well identified as GNP by EDX spectroscopy (figure 7), zirconia could not be clearly detected.

However, HRTEM images performed in this sample annealed at 1100 °C made it possible to distinguish between the biggest dark particles and the others.

As seen in figure 8(a), the biggest particles are confirmed to be GNPs since the measured interplanar distance, of $(2.08 \pm 0.11) \text{ \AA}$, corresponds well to the (200) planes of cubic gold. On the contrary, the interplanar distance of the smaller particles, shown in figure 8(b), is estimated to $(3.00 \pm 0.15) \text{ \AA}$, which can be attributed neither to metallic gold nor to its most stable oxidized phase Au_2O_3 . This value is believed to better correspond to the (111) planes of the metastable tetragonal phase or ZrO_2 ($d_{111} = 2.94 \text{ \AA}$).

To summarize, although a significant part of zirconia must be initially dispersed in the silica matrix (in amorphous phase at low temperature), it may appear in the monoclinic structure near the GNPs after heat-treatment at 850 °C and even in the tetragonal structure after annealing at 1100 °C. This result is fully consistent

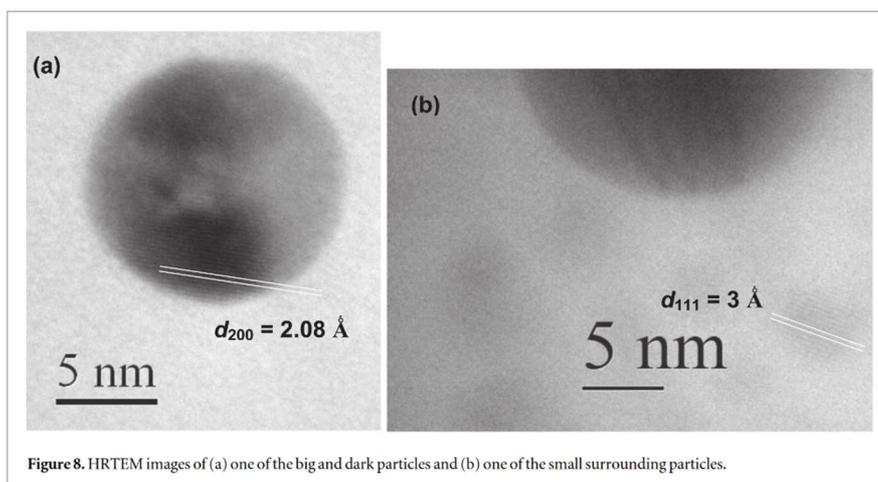


Figure 8. HRTEM images of (a) one of the big and dark particles and (b) one of the small surrounding particles.

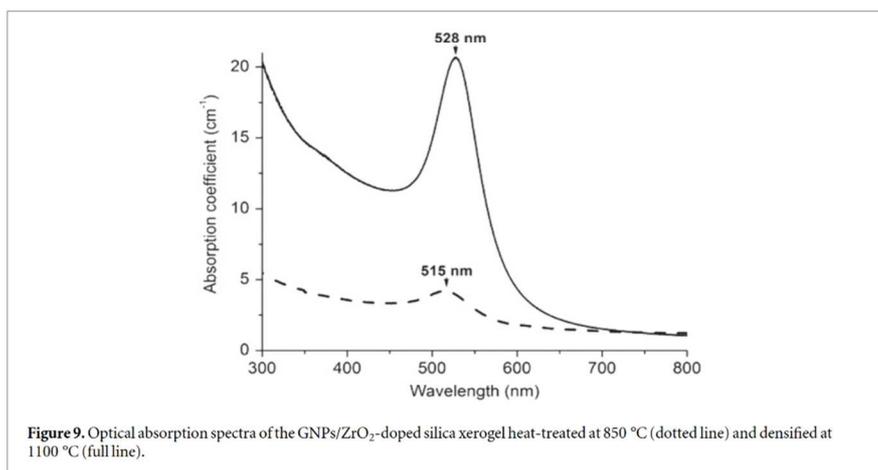


Figure 9. Optical absorption spectra of the GNPs/ZrO₂-doped silica xerogel heat-treated at 850 °C (dotted line) and densified at 1100 °C (full line).

with the well-known transition temperature of 1100 °C for the monoclinic-to-tetragonal transformation of ZrO₂ [35].

The slight increase in the GNPs size between the two annealing temperatures (from 8–18 nm at 850 °C to 10–30 nm at 1100 °C) is a normal behavior for nano-objects explained by the Ostwald ripening phenomenon in solid solutions.

3.3. Linear and NL optical absorption

Figure 9 shows the linear absorption spectrum of the GNPs/ZrO₂-doped nanoporous silica xerogel stabilized at 850 °C in comparison with the doped silica glass sintered at 1100 °C. In both samples, one can note a well-defined absorption band, doubtlessly attributed to the SPR of GNPs. This band is centered at 515 nm before densification and at 528 nm after densification, with a full width at half maximum (FWHM) of 60 nm in both cases. The spectral position of the SPR band is, *inter alia*, a function of the GNPs mean diameter [36, 37]. In this scope, the GNPs growth observed in TEM, up to a size of 30 nm, may explain the slight redshift of the absorption peak between the two annealing temperatures. However, the increasing refractive index of the silica matrix under heat-treatment and the simultaneous ZrO₂ crystallization may also have a contribution to this redshift since for a given size and shape of GNP, the SPR is also sensitive to the dielectric properties of the surrounding medium [38].

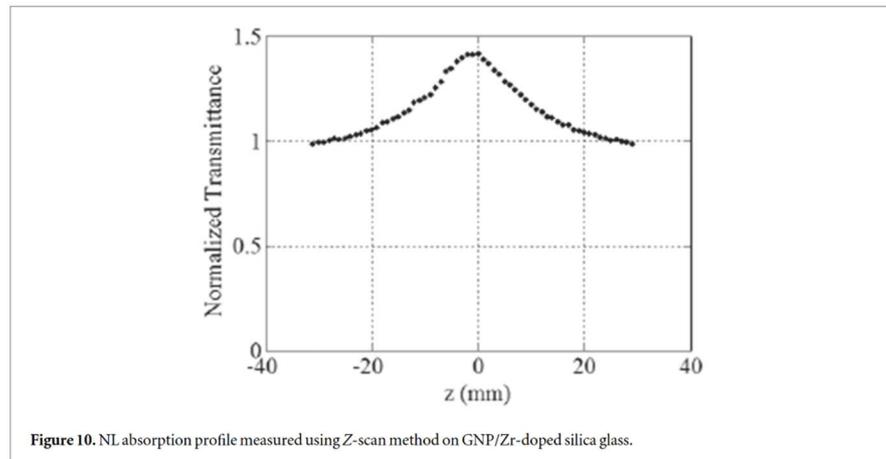


Figure 10. NL absorption profile measured using Z-scan method on GNP/Zr-doped silica glass.

The band height calculated by subtracting the absorption baseline increases from 1.8 to about 14 cm^{-1} between the porous and the dense samples. Nevertheless, this strong enhancement of the absorption cannot be absolutely ascribed to an increase in the GNPs concentration, because the particle mean size had evolved between the two temperatures and the extinction cross section of the GNPs is known to behave like D^3 , where D is the particle diameter [39]. For instance, if an average diameter $D = 15 \text{ nm}$ is assumed in the porous xerogel, corresponding to an absorption cross-section of 700 nm^2 , the GNP concentration might be approximately estimated to $2.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. But if the mean size D is only of 10 nm , the evaluated concentration can be multiplied by a factor 3. In fact, since the as-formed GNPs are inserted in the matrix from the beginning of the synthesis, it is likely that their concentration decreases from 850 to $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ due to oxidation phenomena and to Ostwald ripening processes. In these conditions, the increase in the absorption level at resonance reflects a size distribution centered on a higher mean diameter, which is corroborated by the TEM measurements and by the SPR peak positions.

Whatever, the observed SPR band positions remain compatible with small spherical GNPs in a silica matrix. Finally, even if the presence and the role of zirconia around GNPs is not clearly established, the present synthesis method seems to favor the conservation of smaller NPs inside the glass with a better control of the size distribution as compared with the GNPs synthesis in pure silica glass proposed in our previous work [8].

Z-scan measurements were carried out to evaluate the effect of GNPs on the third-order optical nonlinearities of the doped dense silica glass. Assuming a cubic nonlinearity and a thin NL medium of thickness L exhibiting two-photon absorption defined by β , the power transmittance of the sample for spatial Gaussian profile beams is described as:

$$T(z) = \ln \frac{1 + q_0}{q_0}, \quad \text{where } q_0 = \frac{\beta L_{\text{eff}} I_0}{1 + z^2/Z_R^2}. \quad (1)$$

$I_0 = 1.54 \text{ GW cm}^{-2}$ denotes the focal on-axis intensity of the laser beam within the sample and $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ is the effective sample thickness. Figure 10 presents the open-aperture Z-scan curve of the GNP/ZrO₂-doped silica slide of thickness $454 \mu\text{m}$. The profile of this curve is characteristic of saturable absorption phenomenon. The numerical fit to equation (1) gives a negative NL absorption coefficient $\beta = -13.7 \pm 2.6 \text{ cm GW}^{-1}$.

A linear optical absorption spectrum was recorded in the irradiated zone after the NL measurements to dispel the doubt on a possible photobleaching of the GNPs. Furthermore, a careful examination of the sample surface under microscope showed that it remained intact at the point the laser beam was focused on.

It is a really delicate exercise to compare the obtained NL absorption coefficient β with other values taken in the literature because of the strong dependence of this coefficient on the size of the GNPs, on their concentration and on the matrix used, as well as on the experimental conditions. One can also note that only few works concern nonlinearities of GNPs inside a densified glass matrix. For example, a saturable absorption behavior with a dynamics in the picosecond scale has been reported about GNPs in a borosilicate glass [40] but the magnitude of the corresponding resonant NL coefficient was not estimated. The case of highly doped Au:SiO₂ cermet films can also be mentioned, where giant negative β coefficients could be measured (up to $-2.2 \times 10^7 \text{ cm GW}^{-1}$) in nanosecond regime [41]. Thermal effects are known to artificially increase the NL coefficients when nanosecond

pulses are used for their measurement [42]. Our value of β , measured using ps pulses, normally includes only electronic effects. However, it is of the same order of magnitude as the value obtained in lanthanum borate glasses doped with very low concentration (10 ppm) of gold, but measured in nanosecond regime and in non-resonant condition [13].

4. Conclusion

We have presented a new way for the synthesis of a GNP-doped dense silica glass via a sol-gel route. Comparison of the SPR absorption bands and TEM measurements showed the presence of GNPs in the bulk silica matrix, with a diameter increasing from 8–18 nm in the porous xerogel to 10–30 nm in the glass. Despite this moderate particle growth, zirconia is very useful to embed GNPs into silica and protect them during the densification high temperature treatment. In effect, some rare zirconia small nanocrystallites near the GNPs could be detected by TEM analysis in the monoclinic phase after heat-treatment at 850 °C and in the tetragonal structure after annealing at 1100 °C. More surprisingly, while the material seems to have its optical properties deeply affected by the doping, neither the GNPs nor the ZrO₂ particles had a significant effect on the texture and on the structure of the dense silica matrix. In particular, the densification temperature remained unchanged, although densification kinetics may be slightly slowed down by doping.

Resonant NL characterization using the Z-scan technique with ultra-short laser pulses allowed us to demonstrate a reversible NL saturable absorber behavior of the densified doped silica glass. The NL absorption coefficient β of about -14 cm GW^{-1} could not be strictly compared with other results from the literature because of the originality of our measurement and material. The saturable absorber may be exploited to induce Q-switching or mode-locking in a pulsed laser cavity. It should also give rise to strongly NL optical waveguiding device, once the obtained GNP-doped rod will be inserted in a microstructured preform and then drawn to a fiber.

Acknowledgments

This work was partly supported by the 'Fonds Européen de Développement Economique Régional' and the Labex CEMPI and Equipex FLUX through the 'Programme Investissements d'Avenir'. This study was also partly supported by an ANR (French National Research Agency) grant (JCJC SIMI 9- AMPEROR, 2014-2017). The TEM facility in Lille (France) is supported by the Conseil Regional du Nord-Pas de Calais, and the European Regional Development Fund (ERDF).

References

- [1] Corma A and Garcia H 2008 Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions *Chem. Soc. Rev.* **37** 2096
- [2] Bharathi S 1998 Sol-gel-derived nanocrystalline gold-silicate composite biosensor *Anal. Commun.* **35** 29–31
- [3] Botella P, Ortega I, Quesada M, Madrigal R F, Muniesa C, Fimia A, Fernández E and Corma A 2012 Multifunctional hybrid materials for combined photo and chemotherapy of cancer *Dalton Trans.* **41** 9286
- [4] Kreibig U and Vollmer M 1995 *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer)
- [5] Ma G, He J and Tang S-H 2003 Femtosecond nonlinear birefringence and nonlinear dichroism in Au: TiO₂ composite films *Phys. Lett. A* **306** 348–52
- [6] Polloni R, Scremin B F, Calvelli P, Cattaruzza E, Battaglin G and Mattei G 2003 Metal nanoparticles-silica composites: Z-scan determination of nonlinear refractive index *J. Non-Cryst. Solids* **322** 300–5
- [7] Patra A, Damodara Das V and Kasiviswanathan S 2009 Optical and photoluminescence studies of gold nanoparticles embedded ZnO thin films *Thin Solid Films* **518** 1399–401
- [8] Liao H, Wen W and Wong K L 2006 Photoluminescence from Au nanoparticles embedded in Au:oxide composite films *J. Opt. Soc. Am. B* **23** 2518–21
- [9] Innocenzi P, Brusatin G, Martucci A and Urabe K 1996 Microstructural characterization of gold-doped silica-titania sol-gel films *Thin Solid Films* **279** 23–8
- [10] Karvonen L, Rönn J, Kujala S, Chen Y, Säynätjoki A, Tervonen A, Svirko Y and Honkanen S 2013 High non-resonant third-order optical nonlinearity of Ag-glass nanocomposite fabricated by two-step ion exchange *Opt. Mater.* **36** 328–32
- [11] Véron O, Blondeau J-P, Meneses D D S and Vignolle C A 2013 Characterization of silver or copper nanoparticles embedded in soda-lime glass after a staining process *Surf. Coat. Technol.* **227** 48–57
- [12] Schreiber H D, Stone M A and Swink A M 2006 Novel red-blue dichroic glass containing copper nanocrystals *J. Non-Cryst. Solids* **352** 534–8
- [13] Rajaramkrishna R, Karuthedath S, Anavekar R V and Jain H 2012 Nonlinear optical studies of lead lanthanum borate glass doped with Au nanoparticles *J. Non-Cryst. Solids* **358** 1667–72
- [14] Malenovska M, Martinez S, Neouze M-A and Schubert U 2007 Growth of metal nanoparticles in a sol-gel silica thin film *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007** 2609–11
- [15] De G and Rao C N R 2005 Au-Pt alloy nanocrystals incorporated in silica films *J. Mater. Chem.* **15** 891
- [16] Ikeda H, Fujino S and Kajiwara T 2012 Fabrication of Au nanoparticles doped bulk silica glass by use of SiO₂-PVA nanocomposite *J. Ceram. Soc. Japan* **120** 238–42

- [17] Yeshchenko O, Dmitruk I, Alexeenko A, Losytskyy M, Kotko A and Pinchuk A 2009 Size-dependent surface-plasmon-enhanced photoluminescence from silver nanoparticles embedded in silica *Phys. Rev. B* **79** 235438
- [18] Yeshchenko O A, Dmitruk I M, Dmytruk A M and Alexeenko A A 2007 Influence of annealing conditions on size and optical properties of copper nanoparticles embedded in silica matrix *Mater. Sci. Eng. B* **137** 247–54
- [19] Chahadih A, El Hamzaoui H, Cristini O, Bigot L, Bernard R, Kinowski C, Bouazaoui M and Capoen B 2012 H₂-induced copper and silver nanoparticle precipitation inside sol–gel silica optical fiber preforms *Nanoscale Res. Lett.* **7** 1–6
- [20] Bigot L, El Hamzaoui H, Le Rouge A, Bouwmans G, Chassagneux F, Capoen B and Bouazaoui M 2011 Linear and nonlinear optical properties of gold nanoparticle-doped photonic crystal fiber *Opt. Express* **19** 19061–6
- [21] Vacassy R, Lemaire L, Valmalette J-C, Dutta J and Hofmann H 1998 Synthesis of zirconia-coated gold nanoparticles *J. Mater. Sci. Lett.* **17** 1665–7
- [22] Boudebs G, Chis M and Bourdin J 1996 Third-order susceptibility measurements by nonlinear image processing *J. Opt. Soc. Am. B* **13** 1450–6
- [23] Berrier E, Zoller C, Beclin F, Turrell S, Bouazaoui M and Capoen B 2005 Microstructures and structural properties of sol–gel silica foams *J. Phys. Chem. B* **109** 22799–807
- [24] El Hamzaoui H, Bernard R, Chahadih A, Chassagneux F, Bois L, Jegouso D, Hay L, Capoen B and Bouazaoui M 2010 Room temperature direct space-selective growth of gold nanoparticles inside a silica matrix based on a femtosecond laser irradiation *Mater. Lett.* **64** 1279–82
- [25] Brunauer S, Emmett P H and Teller E 1938 Adsorption of gases in multimolecular layers *J. Am. Chem. Soc.* **60** 309–19
- [26] De Boer J 1958 *The Structure and Properties of Porous Materials* ed D H Everett and F S Stone (Butterworth: London)
- [27] Brunauer S, Deming L S, Deming W E and Teller E 1940 On a theory of the van der Waals adsorption of gases *J. Am. Chem. Soc.* **62** 1723–32
- [28] Barrett E P, Joyner L G and Halenda P P 1951 The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms *J. Am. Chem. Soc.* **73** 373–80
- [29] Boudebs G and Fedus K 2009 Absolute measurement of the nonlinear refractive indices of reference materials *J. Appl. Phys.* **105** 103106
- [30] Fedus K and Boudebs G 2013 Experimental techniques using 4f coherent imaging system for measuring nonlinear refraction *Opt. Commun.* **292** 140–8
- [31] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T-H, Hagan D and Van Stryland E 1990 Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam *IEEE J. Quantum Electron.* **26** 760–9
- [32] Sing K S, Everett D, Haul R A, Moscou L, Pierotti R, Rouquerol J and Siemieniewska T 1985 Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984) *Pure Appl. Chem.* **57** 603
- [33] Duval E, Boukenter A and Achibat T 1990 Vibrational dynamics and the structure of glasses *J. Phys.: Condens. Matter* **2** 10227
- [34] Garvie R C 1978 Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals *J. Phys. Chem.* **82** 218–24
- [35] Howard C, Hill R and Reichert B 1988 Structures of ZrO₂ polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction *Acta Cryst.* **B44** 116–20
- [36] Scaffardi L B, Pellegrini N, Sanctis O D and Tocho J O 2005 Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy *Nanotechnology* **16** 158–63
- [37] Compton D, Cornish L and van der Lingen E 2003 The third order nonlinear optical properties of gold nanoparticles in glasses: II *Gold Bull.* **36** 51–8
- [38] Underwood S and Mulvaney P 1994 Effect of the solution refractive index on the color of gold colloids *Langmuir* **10** 3427–30
- [39] Van Dijk M A, Tchebotareva A L, Orrit M, Lippitz M, Berciaud S, Lasne D, Cognet L and Lounis B 2006 Absorption and scattering microscopy of single metal nanoparticles *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 3486
- [40] Sasai J and Hirao K 2001 Relaxation behavior of nonlinear optical response in borate glasses containing gold nanoparticles *J. Appl. Phys.* **89** 4548
- [41] Pincon N, Palpant B, Prot D, Charron E and Debrus S 2002 Third-order nonlinear optical response of Au:SiO₂ thin films: influence of gold nanoparticle concentration and morphologic parameters *Eur. Phys. J.-At. Mol. Opt. Phys.* **19** 395–402
- [42] Compton D, Cornish L and van der Lingen E 2003 The third order nonlinear optical properties of gold nanoparticles in glasses: I *Gold Bull.* **36** 10–6

Bibliographie

- [1] M. Sheik-Bahae, A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 26, n° 4, p. 760–769, (1990).
- [2] H. Wang, C. Cassagne, H. Leblond, and G. Boudebs, "Dark-field Z-scan imaging technique," *Optics Communications*, vol. 366, p. 148-153, (2016).
- [3] F. Zernike, "How I discovered phase contrast," *Science*, vol. 121, n° 3141, p. 345–349, (1955).
- [4] W. Lang, "Nomarski differential interference-contrast microscopy," REPRINTED FROM ZEISS INFORMATION n° 70, 16th year p. 114-120, (1968).
- [5] D. L. Lessor, J. S. Hartman, R. L. Gordon, "Quantitative surface topography determination by Nomarski reflection microscopy. I. Theory," *JOSA*, vol. 69, n° 2, p. 357–366, (1979).
- [6] D. Gabor, "The invention of holography," *Nature* 161, p. 777, (1948).
- [7] K. Creath, "V Phase-Measurement Interferometry Techniques," E. Wolf, *Progress in Optics*, Éd. Elsevier, vol. 26, p. 349-393, (1988).
- [8] R. V. Shack and B. C. Platt, "Production and use of a lenticular Hartmann screen," in *Journal of the Optical Society of America*, vol. 61, p. 656, (1971).
- [9] J. Primot and N. Guérineau, "Extended Hartmann test based on the pseudoguiding property of a Hartmann mask completed by a phase chessboard," *Applied optics*, vol. 39, n° 31, p. 5715–5720, (2000).
- [10] J.-C. Chanteloup, F. Druon, M. Nantel, A. Maksimchuk, and G. Mourou, "Single-shot wave-front measurements of high-intensity ultrashort laser pulses with a three-wave interferometer," *Optics letters*, vol. 23, n° 8, p. 621–623, (1998).
- [11] P. Bon, G. Maucort, B. Wattellier, and S. Monneret, "Quadriwave lateral shearing interferometry for quantitative phase microscopy of living cells," *Optics express*, vol. 17, n° 15, p. 13080–13094, (2009).

- [12] P. Marquet, B. Rappaz, P. J. Magistretti, E. Cuche, Y. Emery, T. Colomb, and C. Depeursinge, “Digital holographic microscopy: a noninvasive contrast imaging technique allowing quantitative visualization of living cells with subwavelength axial accuracy,” *Optics letters*, vol. 30, n° 5, p. 468–470, (2005).
- [13] G. Boudebs, M. Chis, and X. N. Phu, “Third-order susceptibility measurement by a new Mach–Zehnder interferometry technique,” *JOSA B*, vol. 18, n° 5, p. 623–627, (2001).
- [14] G. Boudebs, F. Sanchez, C. Duverger, and B. Boulard, “Improvement of Mach–Zehnder interferometry technique for third-order susceptibility measurement,” *Optics Communications*, vol. 199, n° 1–4, p. 257–265, (2001).
- [15] G. Boudebs, V. Besse, C. Cassagne, H. Leblond, C.B. de Araújo, “Nonlinear characterization of materials using the $D4\sigma$ method inside a Z-scan 4f-system,” *Opt. Lett.*, vol. 38, n° 13, p. 2206–2208, (2013).
- [16] C. M. Sparrow, “On spectroscopic resolving power,” *The Astrophysical Journal* 44, 76, (1916).
- [17] Y. Cotte, M. F. Toy, E. Shaffer, N. Pavillon, and C. Depeursinge, “Sub-Rayleigh resolution by phase imaging,” *Opt. Lett.*, vol. 35, n° 13, p. 2176–2178, (2010).
- [18] T. Fukano, I. Yamaguchi, “Simultaneous measurement of thicknesses and refractive indices of multiple layers by a low-coherence confocal interference microscope,” *Optics letters*, vol. 21, n° 23, p. 1942–1944, (1996).
- [19] R. Ghazy, B. El-Baradie, A. El-Shaer, and F. El-Mekawey, “Measurements of the refractive indices and refractive index increment of a synthetic PMMA solutions at 488 nm,” *Optics & Laser Technology*, vol. 31, n° 5, p. 335–340, (1999).
- [20] M. Musso, R. Aschauer, A. Asenbaum, C. Vasi, and E. Wilhelm, “Interferometric determination of the refractive index of liquid sulphur dioxide,” *Measurement Science and Technology*, vol. 11, n° 12, p. 1714, (2000).
- [21] G. Coppola, P. Ferraro, M. Iodice, and S. De Nicola, “Method for measuring the refractive index and the thickness of transparent plates with a lateral-shear, wavelength-scanning interferometer,” *Applied optics*, vol. 42, n° 19, p. 3882–3887, (2003).

-
- [22] S. De Nicola, P. Ferraro, A. Finizio, P. De Natale, S. Grilli, and G. Pierattini, "A Mach-Zehnder interferometric system for measuring the refractive indices of uniaxial crystals," *Optics communications*, vol. 202, n° 1, p. 9–15, (2002).
- [23] P. A. Franken, A. E. Hill, C. el Peters, and G. Weinreich, "Generation of optical harmonics," *Physical Review Letters*, vol. 7, n° 4, p. 118, (1961).
- [24] K. Sendhil, C. Vijayan, and M. P. Kothiyal, "Spatial phase filtering with a porphyrin derivative as phase filter in an optical image processor," *Optics Communications*, vol. 251, n° 4-6, p. 292-298, (2005).
- [25] K. Sendhil, C. Vijayan, and M. P. Kothiyal, "Low-threshold optical power limiting of cw laser illumination based on nonlinear refraction in zinc tetraphenyl porphyrin," *Optics & Laser Technology*, vol. 38, n° 7, p. 512-515, (2006).
- [26] J. A. Hermann, "Beam propagation and optical power limiting with nonlinear media," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 1, n° 5, p. 729-736, (1984).
- [27] S. R. Friberg, P. W. Smith, "Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches," *I.E.E.E. J. Quantum Electron.*, vol. 23, p. 2089, (1987).
- [28] R. Adair, L. L. Chase, S. A. Payne, "Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol 4, Issue 6, p. 875-881, (1987).
- [29] P. D. Maker, R. W. Terhune, C. M. Savage, "Intensity-Dependent Changes in the Refractive Index of Liquids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 12, n° 18, p. 507, (1964).
- [30] M. J. Moran, G. Y. She, R. L. Carman, "Interferometric measurements of the nonlinear refractive-index coefficient relative to CS₂ in laser-system-related materials," *I.E.E.E. J. Quantum Electron.*, vol. 11, p. 259, (1975).
- [31] L. Sarger, P. Segonds, L. Canioni, F. Adamietz, A. Ducasse, C. Duchesne, E. Fargin, R. Olazuaga, and G. Le Flem, "Time-resolved absolute interferometric measurement of third-order nonlinear-optical susceptibilities," *JOSA B*, vol. 11, n° 6, (1994).

-
- [32] G. Boudebs, M. Chis, and J. P. Bourdin, "Third-order susceptibility measurements by nonlinear image processing," *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 13, n° 7, p. 1450-1456, (1996).
- [33] S. Cherukulappurath, G. Boudebs, A. Monteil, "4f coherent imager system and its application to nonlinear optical measurements," *JOSA B*, vol. 21, p. 273-279, (2004).
- [34] K. C. Jorge, H. A. García, A. M. Amaral, A. S. Reyna, L. de S. Menezes, and C. B. de Araújo, "Measurements of the nonlinear refractive index in scattering media using the Scattered Light Imaging Method - SLIM," *Optics Express*, vol. 23, n° 15, p. 19512, (2015).
- [35] P. D. Maker, and R. W. Terhune, "Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electrical field strength," *Physical Review*, vol. 137, n°. 3A, p. A801-A818, (1964).
- [36] G. Boudebs, K. Fedus, C. Cassagne, and H. Leblond, "Degenerate multiwave mixing using Z-scan technique," *Applied Physics Letters*, vol. 93, n° 2, p. 021118, (2008).
- [37] R. Quintero-Torres, and M. Thakur, "Measurement of the nonlinear refractive index of polydiacetylene using Michelson interferometry and z -scan," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, n° 1, p. 401-403, (1999).
- [38] D. Milam and M. J. Weber, "Measurement of nonlinear refractive-index coefficients using time-resolved interferometry: Application to optical materials for high-power neodymium lasers," *Journal of Applied Physics*, vol. 47, n° 6, p. 2497-2501, (1976).
- [39] W. E. Williams, M. J. Soileau, and E. W. Van Stryland. "Optical switching and n2 measurements in CS2." *Optics communications*, vol. 50, n° 4, p. 256-260, (1984).
- [40] W. Zhao and P. Palffy-Muhoray, "Z-scan measurement of $\chi(3)$ using top-hat beams," *Applied Physics Letters*, vol. 65, n° 6, p. 673-675, (1994).
- [41] T. Godin, M. Fromager, E. Cagniot, R. Moncorgé, and K. Aït-Ameur, "Baryscan: a sensitive and user-friendly alternative to Z scan for weak nonlinearities measurements," *Opt. Lett., OL*, vol. 36, n° 8, p. 1401-1403, (2011).
- [42] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, and E. W. Van Stryland, "Eclipsing Z-scan measurement of $\lambda/10^4$ wave-front distortion," *Optics letters*, vol. 19, n° 5, p. 317-319, (1994).

-
- [43] B. Taheri, H. Liu, B. Jassemnejad, D. Appling, R. C. Powell, and J. J. Song, "Intensity scan and two photon absorption and nonlinear refraction of C 60 in toluene," *Applied Physics Letters*, vol. 68, n° 10, p. 1317-1319, (1996).
- [44] M. R. Ferdinandus, M. Reichert, T. R. Ensley, H. Hu, D. A. Fishman, S. Webster, D. J. Hagan, and E. W. V. Stryland "Dual-arm Z-scan technique to extract dilute solute nonlinearities from solution measurements," *Optical Materials Express*, vol. 2, n° 12, p. 1776–1790, (2012).
- [45] M. R. Ferdinandus, H. Hu, M. Reichert, D. J. Hagan, and E. W. V. Stryland, "Beam deflection measurement of time and polarization resolved ultrafast nonlinear refraction," *Opt. Lett.*, OL, vol. 38, n° 18, p. 3518-3521, (2013).
- [46] M. L. Miguez, E. C. Barbano, J. A. Coura, S. C. Zílio, and L. Misoguti, "Nonlinear ellipse rotation measurements in optical thick samples," *Appl. Phys. B*, vol. 120, n° 4, p. 653-658, (2015).
- [47] B. M. Patterson, W. R. White, T. A. Robbins, and R. J. Knize, "Linear optical effects in Z-scan measurements of thin films," *Applied Optics*, vol. 37, n° 10, (1998).
- [48] K. Fedus, G. Boudebs, C. B. de Araújo, M. Cathelinaud, F. Charpentier, and V. Nazabal, "Photoinduced effects in thin films of Te₂₀As₃₀Se₅₀ glass with nonlinear characterization," *Applied Physics Letters*, vol. 94, n° 6, p. 061122, (2009).
- [49] D. H. Osborne, R. F. Haglund, F. Gonella, F. Garrido, "Laser-induced sign reversal of the nonlinear refractive index of Ag nanoclusters in soda-lime glass," *Appl. Phys. B*, 66, 517-521, (1998).
- [50] Y.-L. Chen, H.-C. Hsieh, W.-T. Wu, W.-Y. Chang, and D.-C. Su, "Alternative method for measuring the full-field refractive index of a gradient-index lens with normal incidence heterodyne interferometry," *Appl. Opt.* vol. 49, n° 36, p. 6888-6892, (2010).
- [51] S. De Nicola, P. Ferraro, A. Finizio, and G. Pierattini, "Two-Beam Interferometer for Measuring Aberrations of Optical Components with Axial Symmetry," *Appl. Opt.* , vol 40, n° 10, p. 1631-1636 (2001).
- [52] C. Falldorf, "Measuring the complex amplitude of wave fields by means of shear interferometry," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol 28, n° 8, p. 1636-1647 (2011).

- [53] D. Kupka, P. Schlup, and R. A. Bartels, "Self-referenced interferometry for the characterization of axicon lens quality," *Appl. Opt.* vol. 47, n° 9, p. 1200-1205 (2008).
- [54] V. Besse, "Dynamique spatiale de la lumière et saturation de l'effet Kerr," PhD thesis, Angers, (2014).
- [55] V. Besse, C. Cassagne, G. Boudebs, "Spatially resolved phase objects using Mach-Zehnder interferometry", *Journal of Modern Optics*, 59, 10, p. 887-892, (2012).
- [56] G. Boudebs, S. Cherukulappurath, "Nonlinear optical measurements using 4f coherent imaging system with phase objects", *Phys. Rev. A*, 69, 053813, (2004).
- [57] M. Takeda, H. Ina, and S. Kobayashi, "Fourier-transform method of fringe-pattern analysis for computer-based topography and interferometry," *J. Opt. Soc. Am.* 72, p. 156-160, (1982).
- [58] M. Takeda and K. Mutoh, "Fourier transform profilometry for the automatic measurement of 3-D object shapes," *Appl. Opt.*, vol. 22, p. 3977-3982, (1983).
- [59] Carre P., "Installation et Utilisation du Comparateur Photoélectrique et Interférentiel du Bureau International des Poids et Mesures," *Metrologia*, vol. 2, n° 1, p. 13-23, (1966).
- [60] J. E. Greivenkamp, "Generalized Data Reduction for Heterodyne Interferometry," *Optical Engineering*, Vol. 23, n° 4, p. 350-352, (1984).
- [61] J. C. Wyant, C. L. Koliopoulos, B. Bhushan, and O. E. George, "An optical profilometer for surface characterization of magnetic media," *ASLE Trans*, vol. 27, p. 101-113, (1984).
- [62] J. C. Wyant, "Interferometry optical metrology: basic principles and new systems," *Laser focus*, vol. 18, p. 65-71, (1982).
- [63] J. Schwider, R. Burow, K. E. Elssner, J. Grzanna, R. Spolaczyk, and K. Merkel, "Digital wave-front measuring interferometry: some systematic-error sources," *Appl. Opt.*, vol. 22, p. 3421-3432, (1983).
- [64] G. Boudebs, M. Chis, and A. Monteil, "Contrast increasing by third-order nonlinear image processing: a numerical study for microscopic rectangular objects," *Optics Communications*, vol. 150, n° 1-6, p. 287-296, (1998).

-
- [65] K. Fedus, “Développement des méthodes de mesures des non-linéarités optiques du troisième ordre,” PhD thesis, Angers, (2011).
- [66] K. Fedus and G. Boudebs, “Experimental techniques using 4f coherent imaging system for measuring nonlinear refraction,” *Optics Communications*, vol. 292, p. 140-148, (2013).
- [67] G. Boudebs, V. Besse, C. Cassagne, H. Leblond, et F. Sanchez, “Why optical nonlinear characterization using imaging technique is a better choice? ,” in 2013 15th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), p. 1-4, (2013).
- [68] M. Olivier, J. C. Tchahame, P. Němec, M. Chauvet, V. Besse, C. Cassagne, G. Boudebs, G. Renversez, R. Boidin, E. Baudet, and V. Nazabal, “Structure, nonlinear properties, and photosensitivity of (GeSe₂)_{100-x}(Sb₂Se₃)_x glasses,” *Optical Materials Express*, vol. 4, n° 3, p. 525, (2014).
- [69] A. Le Rouge, H. El Hamzaoui, B. Capoen, R. Bernard, O. Cristini-Robbe, G. Martinelli, C. Cassagne, G. Boudebs, M. Bouazaoui and L Bigot, “Synthesis and nonlinear optical properties of zirconia-protected gold nanoparticles embedded in sol-gel derived silica glass,” *Materials Research Express*, vol. 2, n° 5, p. 055009, mai 2015.
- [70] G. Boudebs, H. Wang, C. Cassagne, H. Leblond, and C. B. de Araújo, “Investigations on the nonlinear optical response and losses of toluene at 532 and 1064 nm in the picosecond regime,” *Applied Physics B*, vol. 122, n° 5, (2016).
- [71] M. Chniti, “Propriétés optiques non linéaires des composés porphyriniques à base de cobalt et de zinc de type push-pull,” PhD thesis, Angers, (2016).
- [72] W. Min, C. W. Freudiger, S. Lu, and X. S. Xie, “Coherent nonlinear optical imaging: beyond fluorescence microscopy,” *Annual review of physical chemistry*, vol. 62, p. 507, (2011).
- [73] H. Imahori and S. Fukuzumi, “Porphyrin and Fullerene-Based Molecular Photovoltaic Device,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, p. 525-536, (2004).
- [74] V. Pichot, O. Muller, A. Seve, A. Yvon, L. Merlat, et D. Spitzer, “Optical properties of functionalized nanodiamonds,” *Scientific Reports*, vol. 7, n° 1, p. 14086, (2017).

-
- [75] K. B. Manjunatha, R. Dileep, G. Umesh, B. R. Bhat, "Study of third-order nonlinear optical and all-optical switching properties of palladium metal-organic complex," *Opt. Mater.* vol. 35, p. 1366-1372 (2013).
- [76] X. Jin, G. Shi, M. Shui, C. W. Li, J.Y. Yang, X. R. Zhang, Y. X. Wang, K. Yang, Y. L. Song, "The study of excited state absorptions induced solute migration using two-beam pump-probe Z-scan methods," *Chem. Phys. Lett.*, n° 489, p. 259-262, (2010).
- [77] W. F. Guo, X. B. Sun, X. Q. Wang, G. H. Zhang, Y. L. Wang, D. Xu, "Third-order non-linear optical properties of tetra-n-propylammonium bis (4,5-dithiolato-1,3-dithiole-2-thione) nickel (III)," *Physica B*, n° 391, p. 312-315 (2007).
- [78] M. Chniti, C. Cassagne, J. L. Godet, and G. Boudebs, "Investigation of the third-order nonlinear optical properties in porphyrin solutions in the picosecond regime," *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, vol. 24, n° 3, 1550030, (2015).
- [79] M. Chniti, C. Cassagne, H. Wang, et G. Boudebs, "Nonlinear properties of unfilled d shell metal porphyrins of 5,10,15,20-tetraphenyl-21H, 23H-porphine cobalt(II) et 5,10,15,20-tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H, 23H-porphine cobalt(II) using D4 σ -Z-scan," *J. Nonlinear Optic. Phys. Mat.*, vol. 25, n° 04, p. 1650050, (2016).
- [80] M. O. Senge, M. Fazekas, E. G. A. Notaras, W. J. Blau, M. Zawadzka, O. B. Locos, and E. M. Ni Mhuircheartaigh, "Nonlinear Optical Properties of Porphyrins," *Advanced Materials*, vol. 19, n° 19, p. 2737-2774, (2007).
- [81] H. Rath, J. Sankar, V. PrabhuRaja, T. K. Chandrashekar, A. Nag, and D. Goswami, "Core-Modified Expanded Porphyrins with Large Third-Order Nonlinear Optical Response," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 33, p. 11608-11609, (2005).
- [82] W. Blau, H. Byrne, W. M. Dennis, J. M. Kelly, "Reverse saturable absorption in tetraphenylporphyrins," In *Optics Communications*, vol. 56, p. 25-29, (1985).
- [83] A. Penzkofer, W. Blau, "Theoretical analysis of S1-state lifetime measurements of dyes with picosecond laser pulses," *Opt. Quant. Electron*, vol. 15, n° 4, p. 325-347, (1983).

-
- [84] K. B. Manjunatha, R. Dileep, G. Umesh, B. Ramachandra Bhat, "Study of third-order nonlinear optical and all-optical switching properties of palladium metal-organic complex," In *Optical Materials*, vol. 35, p. 1366-1372, (2013).
- [85] B. Gu, K. Lou, J. Chen, Y. Li, H.-T. Wang, et W. Ji, "Excited-state enhancement of third-order optical nonlinearities: photodynamics and characterization," *Opt. Express, OE*, vol. 18, n° 26, p. 26843-26853, (2010).
- [86] V. Besse, "Dynamique spatiale de la lumière et saturation de l'effet Kerr," PhD thesis, Angers, (2014).
- [87] Q. Feng, J. V. Moloney, A. C. Newell, and E. M. Wright, " Laser-induced breakdown versus self-focusing for focused picosecond pulses in water," *Opt. Lett., OL*, vol. 20, n° 19, p. 1958-1960, (1995).
- [88] J. W. Goodman, "Introduction To Fourier Optics," Roberts and Company Publishers, (2005).
- [89] C. Schnebelin, C. Cassagne, C. B. de Araújo, and G. Boudebs "Measurements of the third- and fifth-order optical nonlinearities of water at 532 nm and 1064 nm using the D4 σ method," *Optics Letters*, vol. 39, n° 17, p. 5046-5049, (2014).
- [90] M. G. Kuzyk, and C. W. Dirk. "Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials," Marcel Dekker, (1998).
- [91] H. S. Nalwa and S. Miyata, "Nonlinear optics of organic molecules and polymers," CRC press (1996).
- [92] V. Besse, G. Boudebs, and H. Leblond, "Determination of the third- and fifth-order optical nonlinearities: the general case," *Appl. Phys. B*, p. 1-7, (2014).
- [93] K. Fedus, G. Boudebs, Q. Coulombier, J. Troles, X. H Zhang, "Nonlinear characterization of GeS₂-Sb₂S₃-CsI glass system," *Journal of Applied Physics*, n° 107 , 023108, (2010).

Thèse de Doctorat

Christophe CASSAGNE

Développement des procédés de mesure de déphasage optique : applications aux non linéarités induites par effet Kerr dans certaines molécules organiques

Development of optical phase shift measurement methods: applications to Kerr-induced nonlinearities in some organic molecules

Résumé

Notre étude concerne la mesure du déphasage optique non linéaire (NL) d'ordre trois. Deux catégories de procédés seront abordées : i) la technique interférométrique à décalage de phase qui permet la caractérisation de la phase avec une bonne résolution spatiale, ce qui est crucial pour un faisceau focalisé dans le milieu non linéaire. Cette technique utilise le critère des moindres carrés associé à plusieurs interférogrammes. Mise en œuvre à l'aide d'un modulateur spatial de lumière, elle fournit un calibrage pratique pour chaque déphasage considéré. La fiabilité de la méthode proposée est vérifiée par comparaison directe avec la méthode de transformation de Fourier ; ii) les méthodes innovantes de type Z-scan combinées avec un montage imageur. Elles seront ici appliquées aux mesures des coefficients NL d'ordre trois et d'ordres supérieurs. Nous montrerons que la flexibilité d'emploi d'une caméra CCD permet un meilleur pointage et suivi en temps réel du faisceau. Enfin nous nous intéresserons au montage Dark-field Z-scan bénéficiant des avantages de la microscopie à champ sombre à fort contraste. Ces améliorations ouvrent potentiellement un nouveau champ d'exploration microscopique pour l'investigation et la cartographie des effets non linéaires.

Mots clés

Optique non linéaire, Susceptibilité du troisième ordre, Z-scan, Dark Field Z-scan, $D4\sigma$ Z-scan, Interférométrie, Déphasage, Absorption non linéaire, Indice de réfraction non linéaire.

Abstract

Our study concerns the measurement of the non-linear (NL) optical phase shift of order three. Two categories of methods will be addressed: i) the phase-shift interferometric technique that allows phase characterization with good spatial resolution, which is crucial for a focused beam in the non-linear medium. This technique uses the least squares criterion associated with several interferograms. Implemented using a spatial light modulator, it provides a practical calibration for each phase shift considered. The reliability of the proposed method is verified by direct comparison with the Fourier transformation method; ii) innovative Z-scan methods combined with an imager assembly. They will be applied here to measurements of the NL coefficients of order three and higher. We will show that the flexibility of using a CCD camera allows for better pointing and real-time tracking of the beam. Finally, we will focus on the Dark-field Z-scan setup, which benefits from the advantages of high contrast dark field microscopy. These improvements potentially open up a new field of microscopic exploration for the investigation and mapping of non-linear effects.

Key Words

Nonlinear optics, Third order susceptibility, Z-scan, Dark Field Z-scan, $D4\sigma$ Z-scan, Interferometry, Phase shift, Nonlinear Absorption, Non-linear refraction index.