



**HAL**  
open science

# Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand “ iminopyridine azobenzène ”

Dominique Guichaoua

► **To cite this version:**

Dominique Guichaoua. Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand “ iminopyridine azobenzène ”. Physique mathématique [math-ph]. Université d'Angers, 2018. Français. NNT : 2018ANGE0008 . tel-02102450

**HAL Id: tel-02102450**

**<https://theses.hal.science/tel-02102450>**

Submitted on 17 Apr 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.

# THESE DE DOCTORAT DE

## L'UNIVERSITE D'ANGERS

COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 602

*Matière matériaux*

Spécialité : « Physique »

Par

**Guichaoua Dominique**

**Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand « iminopyridine azobenzène »**

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 7 Juin 2018

Unité de recherche : Laboratoire Moltech Anjou, UMR CNRS 6200

Thèse N° :

### Rapporteurs avant soutenance :

Jean Ebothé  
Professeur, Université de Reims,  
France

Anna Migalska-Zalas  
Maître de conférences (HDR), Institut  
of Physics, J. Dlugosz, Czestochow  
Pologne

### Composition du Jury :

Stéphane Chaussedent  
Professeur, Université d'Angers, Angers,  
France

Oksana Krupka  
Maître de conférences, University of Kyiv,  
Kiev, Ukraine

David Chapron  
Maître de conférence, Université de  
Lorraine, Metz, France

Bouchta Sahraoui  
Professeur, Université d'Angers, Angers,  
France  
Directeur de thèse

### Invité(s)

Abdelkrim El-Ghayoury  
Maître de conférences (HDR), Université  
d'Angers, Angers, France

Anna Zawadzka  
Maître de conférences, Nicolaus  
Copernicus University, Torun, Pologne



**L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :**



Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).

Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.

Vous n'avez pas le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter.

**Consulter la licence creativecommons complète en français :**  
**<http://creativecommons.org/licences/by-nc-nd/2.0/fr/>**





# REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Professeur Bouchta Sahraoui, qui m'a offert l'opportunité d'effectuer ce travail de doctorat, qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche, a élaboré le sujet et à soigneusement veillé à sa réalisation.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Bohdan Kulyk pour m'avoir fait partager sa grande expertise des différentes techniques expérimentales de caractérisation optique non linéaire ainsi que de l'élaboration des films minces.

Je remercie vivement Monsieur Abdelkrim El Ghayoury pour ses conseils, ses encouragements et les discussions scientifiques dont il m'a fait bénéficier, notamment sur les aspects chimiques.

Je tiens également à remercier Madame Oksana Krupka et toute son équipe de Kiev pour avoir synthétisé et m'avoir fourni des molécules si intéressantes à étudier.

Je tiens également à remercier Madame Anna Migalska-Zalas pour ses calculs théoriques, ses conseils et ses explications sur l'optique non linéaire à l'échelle moléculaire. Je remercie au passage le centre de calcul de Wroclaw en Pologne.

Mes remerciements vont ensuite à Madame Anna Zawadzka et Monsieur Przemysław Plóciennik pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire de l'institut de Physique de Torun en Pologne et de m'avoir initié à différentes techniques de réalisations de films minces.

Je remercie tout particulièrement Messieurs Marc Sallé directeur du Laboratoire Moltech-Anjou, François Sanchez directeur du Laboratoire LPhiA et Patrice Raso directeur du département de Physique de l'Université d'Angers pour m'avoir soutenu et permis de mener à son terme ce doctorat.

Je remercie également Messieurs Stéphane Chaussedent et David Chapron pour avoir accepté d'être les membres du comité de suivi.

Je voudrais également remercier tous les personnels techniques des laboratoires Moltech-Anjou et LPhiA et plus particulièrement Messieurs Christian Auguste, Christophe Cassagne, Alain Mahot, Léo Monnereau et Philippe Rouquier.

Je remercie également tous les membres des laboratoires Moltech-Anjou et LPhiA.

Je ne peux bien évidemment pas écrire ces remerciements sans penser à toute la communauté de thésards a Monsieur Said Taboukhat et Mesdemoiselles Karolina Waszkowska et Anna Polewczynska avec qui j'ai travaillé au sein de la même équipe.

Je remercie toutes les personnes qui, bien que n'étant pas citées ici, ont, de près ou de loin, contribué à l'aboutissement de ce travail de thèse.

Je voudrais dire un grand merci à tous ceux et celles qui me sont chers, et en particulier à mes enfants Coline, Romane et kilian.



# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : PROPRIETES OPTIQUES LINEAIRES ET NON LINEAIRES .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>5</b>
<b>2. De l'optique linéaire à l'optique non linéaire.....</b>	<b>6</b>
2.1. Ondes électromagnétiques .....	6
2.2. Equation d'onde en optique non linéaire.....	7
2.3. Equations de Maxwell.....	7
2.4. Equations de propagation d'une onde électromagnétique.....	8
2.5. Vitesse de phase .....	8
2.6. Polarisation induite .....	8
2.7. Modèle simplifié de milieu diélectrique .....	9
2.8. Indice de réfraction.....	12
2.9. Modèle simplifié de milieu diélectrique en régime non linéaire .....	13
2.10. Importance de la symétrie.....	15
<b>3. Propriétés optiques non linéaires.....</b>	<b>16</b>
3.1. Polarisation et susceptibilité.....	16
3.2. Phénomènes d'optique non linéaire du second ordre .....	20
3.3. Phénomènes d'optique non linéaires du troisième ordre.....	25
<b>4. Conclusion .....</b>	<b>29</b>
<b>5. Bibliographie .....</b>	<b>30</b>
<b>CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES OUTILS ET METHODES EXPERIMENTAUX POUR LA CARACTERISATION OPTIQUE LINEAIRE ET NON LINEAIRE.....</b>	<b>31</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>31</b>
<b>2. Caractérisations linéaires expérimentales, spectres d'absorption UV-Visible .....</b>	<b>32</b>
2.1. Généralité sur l'absorption linéaire .....	32
2.2. Spectres d'absorption UV-Visible .....	33
<b>3. Méthodes de préparation des couches minces .....</b>	<b>33</b>
3.1. La technique de « Spin-coating » .....	34
3.2. La technique de dépôt par laser pulsé (PLD).....	34
<b>4. Caractérisations optiques non linéaires expérimentales.....</b>	<b>36</b>
4.1. La génération de la seconde harmonique .....	36
4.2. Modèles théoriques de calcul de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux .....	39
4.3. Caractérisations non linéaires expérimentales du troisième ordre .....	41
4.4. Modèles théoriques de calcul de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois .....	42
4.5. La technique de Z-scan .....	47
<b>5. Conclusion .....</b>	<b>52</b>
<b>6. Bibliographie .....</b>	<b>53</b>
<b>CHAPITRE 3 : FILMS DE POLYMERE A BASE DE COMPOSES ORGANIQUES PHOTOACTIFS DE STYRYLQUINOLINE.....</b>	<b>57</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>57</b>
<b>2. Détails expérimentaux .....</b>	<b>58</b>
2.1. Matériaux .....	58
2.2. Préparation des films minces .....	59
<b>3. Résultats et discussion.....</b>	<b>59</b>
3.1. Synthèse des copolymères .....	59
3.2. Spectres d'absorption .....	60
3.3. Génération de deuxième harmonique .....	62
3.4. Génération de troisième harmonique .....	64
3.5. Calculs d'énergie HOMO et LUMO .....	66
<b>4. Conclusion .....</b>	<b>69</b>
<b>5. Bibliographie .....</b>	<b>71</b>

**CHAPITRE 4 : COMPLEXES DE COORDINATION A BASE D'IMINOPYRIDINE AZOBENZENE AVEC LES CATIONS METALLIQUES ZN+2 ET AG+. ....73**

<b>6.</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>73</b>
<b>7.</b>	<b>Détails expérimentaux</b> .....	<b>73</b>
<b>8.</b>	<b>Résultats et discussion</b> .....	<b>74</b>
8.1.	Spectres d'absorption .....	74
8.2.	Génération de second harmonique .....	74
8.3.	Génération de troisième harmonique .....	76
8.4.	Mesures Z-Scan .....	78
<b>9.</b>	<b>Conclusions</b> .....	<b>82</b>
<b>10.</b>	<b>Bibliographie</b> .....	<b>83</b>

**CHAPITRE 5 : COMPLEXES DE COORDINATION A BASE D'IMINOPYRIDINE AZOBENZENE ET DE RHENIUM....86**

<b>1.</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>86</b>
<b>2.</b>	<b>Détails expérimentaux</b> .....	<b>86</b>
2.1.	Matériaux .....	86
2.2.	Préparation de film mince.....	87
<b>3.</b>	<b>Résultats et discussion</b> .....	<b>87</b>
3.1.	Propriétés d'absorption optique .....	87
3.2.	Génération de deuxième et troisième harmonique .....	88
3.3.	Résultats Z-scan.....	90
<b>4.</b>	<b>Conclusions</b> .....	<b>93</b>
<b>5.</b>	<b>Bibliographie</b> .....	<b>94</b>

**CONCLUSION GENERALE .....96**

**LISTE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES .....100**

<b>1.</b>	<b>Publications</b> .....	<b>100</b>
<b>2.</b>	<b>Communications</b> .....	<b>101</b>
<b>3.</b>	<b>Posters</b> .....	<b>101</b>

**ANNEXES .....104**

<b>1.</b>	<b>Études de couches minces d'oxyde d'aluminium déposées par ablation au laser</b> .....	<b>104</b>
1.1.	Introduction .....	104
1.2.	Détails expérimentaux .....	105
1.3.	Résultats et discussion .....	107
1.4.	Conclusions.....	121
1.5.	Bibliographie.....	122
<b>2.</b>	<b>Propriétés optiques des films minces MgO développés par technique d'ablation au laser</b> .....	<b>124</b>
2.1.	Introduction .....	124
2.2.	Détails expérimentaux .....	124
2.3.	Résultats et discussion .....	125
2.4.	Conclusion .....	133
2.5.	Bibliographie.....	134

**TABLE DES ILLUSTRATIONS .....138**

**TABLE DES TABLEAUX.....141**

# Introduction générale

Le domaine de la physique appelé optique traite l'interaction de la lumière avec la matière. L'optique visible correspond à des longueurs d'onde comprises entre  $0.4\mu\text{m}$  (violet) et  $0.8\mu\text{m}$  (rouge), qui sont directement détectables par l'œil humain. Cependant, l'optique au sens large inclut en fait l'ensemble du spectre électromagnétique, de l'infrarouge lointain aux rayons X. Dans la nature, on observe, en général, que cette interaction ne dépend pas de l'intensité de l'illumination. Les ondes lumineuses sont alors de faible intensité et n'interagissent pas entre elles lorsqu'elles pénètrent et se propagent dans un milieu. Ceci est le domaine de l'optique dite linéaire.

L'optique non-linéaire concerne les processus apparaissant lorsqu'un milieu matériel est soumis à un faisceau lumineux suffisamment intense pour modifier la réponse du milieu au champ électromagnétique. A l'inverse de l'optique linéaire, il sera donc impossible de caractériser la réponse du milieu par des coefficients indépendants de la puissance d'excitation comme l'indice de réfraction ou le coefficient d'absorption. De nouveaux processus vont intervenir, donnant lieu à une grande richesse de phénomènes comme par exemple la génération de nouvelles fréquences. Ces processus sont dans certains cas nuisibles, par exemple lorsqu'ils perturbent la propagation de faisceaux intenses, mais le plus souvent ils sont exploités pour mettre en œuvre des expériences ou des dispositifs originaux, en optique classique comme en optique quantique.

Historiquement, l'optique non linéaire est né avec la découverte de la génération de second harmonique par Franken et ses collaborateurs en 1961, peu après la démonstration du premier laser de travail par Maiman en 1960. Ce groupe (Franken et al.), a mis en évidence ce phénomène en générant à travers un cristal de quartz la seconde harmonique à environ  $347,2\text{ nm}$  d'un laser à rubis pulsé d'une longueur d'onde de  $694,3\text{ nm}$  [1][2]. Par la suite, de nombreuses études ont porté sur les effets optiques non linéaires permettant de comprendre de mieux en mieux ces effets et donc ce domaine a continué à réaliser des progrès aussi bien en physique fondamentale que pour des applications pratiques.

Le développement de dispositifs optoélectroniques pour les communications, la commutation optique, le traitement de l'information et le stockage nécessite des matériaux aux propriétés optiques et optiques non linéaires exceptionnelles. Dernièrement, les matériaux organiques ont attiré l'attention scientifique et économique en raison de leurs avantages tels que un rendement élevé (coefficients électro-optiques plus grands), un temps de réponse rapide et un seuil élevé de dommage laser. Par conséquent, les matériaux organiques sont généralement considérés comme les candidats les plus prometteurs pour les applications optoélectroniques et photoniques favorisant l'exploration de nouveaux chromophores ayant des propriétés optiques non linéaires exceptionnelles [3-14].

Les dérivés de l'azobenzène, l'une des classes de composés organiques les plus étudiées, fonctionnalisés avec une paire de groupes donneurs et accepteurs, démontrent des propriétés optiques et NLO intéressantes qui sont nécessaires pour leurs applications potentielles [15-18]. La structure conjuguée des composés azoïques facilite le transfert d'électrons entre les groupes donneurs et la délocalisation efficace des électrons ce qui a donc pour effet une non linéarité élevée.

Des coefficients macroscopiques quadratiques non linéaires élevés peuvent être obtenus dans un milieu constitué de molécules à grand moment dipolaire à l'état fondamental et d'une grande hyperpolarisabilité du

premier ordre lorsque ces molécules sont préférentiellement alignées pour créer une symétrie dans un milieu. De nombreux efforts ont déjà été déployés afin de maximiser la réponse optique non linéaire des azobenzènes par une modification sur mesure de leur structure moléculaire. La propriété notable des azobenzènes est leur isomérisation trans-cis photochimique, qui ouvre des possibilités d'applications en lithographie, en commutation tout optique et en stockage optique de données [19-22].

Si de nombreuses recherches ont été consacrées aux dérivés de l'azobenzène [25][26][27][28][29], les diaryléthylènes [30][31][32][33] ont fait l'objet d'une attention moindre. Les films de polymère à base de composés organiques photoactifs comme les chromophores de styrylquinoline sont pourtant particulièrement intéressants en raison de la combinaison des propriétés de la chaîne principale du polymère et du fragment photoactif. Un des aspects intéressants concernant la styrylquinoline et les polymères à base de monomères méthacryliques avec le fragment de styrylquinoline réside dans la possibilité de transformation entre la forme stable « trans » et la forme métastable « cis » lors d'une exposition à la lumière ou à la chaleur [23][24]. L'étude des polymères photochromiques est devenue une étape importante pour des applications potentielles de tels matériaux dans le stockage de données puisque la commutation numérique contrôlée de type « marche/arrêt », par photo-irradiation, des molécules synthétisées est réalisable.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres principaux.

Le premier chapitre de cette thèse introduit quelques généralités théoriques sur l'optique non linéaire nécessaires à la compréhension des éléments contenus dans la suite du mémoire.

Le deuxième chapitre est consacré aux méthodes de mesure de la susceptibilité optique non linéaire du second et du troisième ordre, ainsi que de la description des différents montages expérimentaux utilisés pour les mesures optiques non linéaires. Nous détaillerons également différentes techniques d'élaboration des couches minces.

Dans le troisième chapitre nous présentons les détails de la synthèse et de la caractérisation en optiques linéaire et optique non linéaire pour six molécules obtenues à partir de polymères méthacryliques incorporant des groupes latéraux de styrylquinoline et différents substituants.

Au cours du quatrième chapitre nous décrivons une approche pour ajuster les propriétés optiques non linéaires de deuxième et troisième ordre des ligands iminopyridine azobenzène nitro-substitués par coordination de cations métalliques de zinc (II) et d'argent (I).

Enfin le cinquième chapitre, continuité du chapitre précédent, présente une étude des propriétés optiques non linéaires de deuxième et troisième ordre des ligands iminopyridine azobenzène conjugués avec du rhénium.

En conclusion, un bilan de l'ensemble de ces études sera présenté, suivi des perspectives que ce travail laisse envisager.

## Bibliographie

- [1] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, (1961), 7, 118.
- [2] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P.S. Pershan, Interaction between light waves in a non linear dielectric, *Phys. Rev.*, 127, 1918(1962).
- [3] Delaire J, Nakatani K. Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials. *Chem Rev* 2000; 100: 1817-46.
- [4] Si J, Mitsuyu T, Ye P, Shen Y, Hirao K. Optical poling and its application in optical storage of a polyimide film with a high glass transition temperature. *Appl Phys Lett* 1998; 72: 762-4.
- [5] Ostroverkhova O. *Handbook of Organic Materials for Optical and Opto-electronic Devices: Properties and Applications*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd; 2013.
- [6] Mircea M-L, Manea A-M, Kajzar F, Rau I. Tuning NLO Susceptibility in Functionalized DNA. *Adv Opt Mater* 2015; 4: 271-5.
- [7] Li Z, Ensley TR, Hu H, Zhang Y, Jang S-H, Marder SR, Hagan DJ, Van Stryland EW, Jen AK-Y. Conjugated Polycyanines: A New Class of Materials with Large Third-Order Optical Nonlinearities. *Adv Opt Mater* 2015; 3: 900-6.
- [8] Chervy T, Xu J, Duan Y, Wang C, Mager L, Frerejean M, Münnighoff JAW, Tinnemans P, Hutchison JA, Genet C, Rowan AE, Rasing T, Ebbesen TW. High-Efficiency Second-Harmonic Generation from Hybrid Light-Matter States. *Nano Lett* 2016; 16: 7352-6.
- [9] Duan Y, Ju C, Yang G, Fron E, Coutino-Gonzalez E, Semin S, Fan C, Balok RS, Cremers J, Tinnemans P, Feng Y, Li Y, Hofkens J, Rowan AE, Rasing T, Xu J. Aggregation Induced Enhancement of Linear and Nonlinear Optical Emission from a Hexaphenylene Derivative. *Adv Funct Mater* 2016; 26: 8968-77.
- [10] Xu J, Semin S, Niedzialek D, Kouwer PHJ, Fron E, Coutino E, Savoini M, Li Y, Hofkens J, Uji-I H, Beljonne D, Rasing T, Rowan AE. Self-Assembled Organic Microfibers for Nonlinear Optics. *Adv Mater* 2013; 25: 2084-9.
- [11] Rasing T, Xu J, Semin S, Rowan AE. Organized Chromophoric Assemblies for Nonlinear Optical Materials: Towards (Sub)wavelength Scale Architectures. *Small* 2015; 11: 1113-29.
- [12] Xu J, Semin S, Cremers J, Wang L, Savoini M, Fron E, Coutino E, Chervy T, Wang C, Li Y, Liu H, Li Y, Tinnemans P, Kouwer PHJ, Ebbesen TW, Hofkens J, Beljonne D, Rowan AE, Rasing T. Controlling Microsized Polymorphic Architectures with Distinct Linear and Nonlinear Optical Properties. *Adv Optical Mater* 2015; 3: 948-56.
- [13] Xu L, Zhu H, Long G, Zhao J, Li D, Ganguly R, Li Y, Xu QH, Zhang Q. 4-Diphenylamino-phenyl substituted pyrazine: nonlinear optical switching by protonation. *J Mater Chem C* 2015; 3: 9191-6.
- [14] Xu L, Zhang Q. Recent progress on intramolecular charge-transfer compounds as photoelectric active materials. *SCIENCE CHINA Materials* 2017; 10.1007/s40843-016-5170-2.
- [15] Galvan-Gonzalez A, Canva M, Stegeman GI, Chan KP, Kowalczyk TC, Lackritz HS. Photodegradation of azobenzene nonlinear optical chromophores: the influence of structure and environment. *J Opt Soc Am B* 2000; 17: 1992-2000.

- [16] García-Amorós J, Velasco D. Recent advances towards azobenzene-based light-driven real-time information-transmitting materials. *Beilstein J Org Chem* 2012; 8: 1003–17.
- [17] Merino E, Ribagorda M. Control over molecular motion using the cis–trans photoisomerization of the azo group. *Beilstein J Org Chem* 2012; 8: 1071–90.
- [18] Beharry AA, Woolley GA. Azobenzene photoswitches for biomolecules. *Chem Soc Rev* 2011; 40: 4422–37.
- [19] Kreicberga J, Laipniece L, Bērzīņa G, Kampars V. Synthesis of pyridinium betaine azo chromophores. *Chem Heterocycl Compd* 2010; 46: 438–44.
- [20] El Ouazzani H, Iliopoulos K, Pranaitis M, Krupka O, Smokal V, Kolendo A, Sahraoui B. Second- and Third-Order Nonlinearities of Novel Push–Pull Azobenzene Polymers. *J Phys Chem B* 2011; 115: 1944–9.
- [21] Sahraoui B, Luc J, Meghea A, Czapllicki R, Fillaut J-L, Migalska-Zalas A. Nonlinear optics and surface relief gratings in alkynyl–ruthenium complexes. *J Opt A Pure Appl Opt* 2009; 11: 024005.
- [22] Liaros N, Couris S, Maggini L, De Leo F, Cattaruzza F, Aurisicchio C, Bonifazi D. NLO Response of Photoswitchable Azobenzene-Based Materials. *Chem Phys Chem* 2013; 14: 2961–72.
- [23] M.F. Budyka, N.I. Potashova, T.N. Gavrishova, V.M. Li, Photoisomerization of 2-Styrylquinoline in Neutral and Protonated Forms, *High Energy Chem.* 42 (2008) 446–452.
- [24] A. Spalletti, Conformer-Specific and Two-Fold Adiabatic Photoisomerization of ZZ-1,4-di-(2-quinolylolethenyl)benzene, *Photochem. Photobiol. Sci.* 3 (2004) 695–699.
- [25] N. Liaros, S. Couris, L. Maggini, F. De Leo, F. Cattaruzza, C. Aurisicchio, D. Bonifazi, NLO Response of Pphotoswitchable Azobenzene-Based Materials, *ChemPhysChem.* 14 (2013) 2961–2972.
- [26] H.El Ouazzani, K. Iliopoulos, M. Pranaitis, O. Krupka, V. Smokal, A. Kolendo, B. Sahraoui, Second- and Third-Order Nonlinearities of Novel Push-Pull Azobenzene Polymers, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 1944–1949.
- [27] M. Schulze, M. Utecht, T. Moldt, D. Przyrembel, C. Gahl, M. Weinelt, P. Saalfrank, P. Tegeder, Nonlinear Optical Response of Photochromic Azobenzene-Functionalized Self-Assembled Monolayers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 18079–18086.
- [28] Z. Sekkat, W. Knoll, *Photoreactive Organic Thin Films.* Academic Press, San Diego, 2002.
- [29] I. Papagiannouli, K. Iliopoulos, D. Gindre, B. Sahraoui, O. Krupka, V. Smokal, A. Kolendo, S. Couris, Third-order nonlinear optical response of push pull azobenzene polymers, *Chemical Physics Letters* 554 (2012) 107–112.
- [30] M.F. Budyka, T.N. Gavrishova, N.I. Potashova, O.V. Chashchikhin, Spectral and Photochemical Properties of Bis (Styrylquinoline) Dyad with O-Xylylene Bridge, *High Energy Chem.* 49 (2015) 237–242.
- [31] L.-Y. Wang, Q.-W. Chen, G.-H. Zhai, Z.-Y. Wen, Z.-X. Zhang, Theoretical Study on the Structures and Absorption Properties of Styryl Dyes with Quinoline Nucleus, *Dyes Pigm.* 72 (2007) 357–362.
- [32] C. Bertarelli, M.C. Gallazzi, A. Lucotti, G. Zerbi, Reversible Switching of Molecular Nonlinear Optical Properties of Photochromic Diarylethene Systems, *Synth. Met.* 139 (2003) 933–935.
- [33] S.-L. Wang, T.-I. Ho, Substituent Effects on Intramolecular Charge-Transfer Behaviour of Styrylheterocycles, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 135 (2000) 119–126.

# Chapitre 1 : Propriétés optiques linéaires et non linéaires

## 1. Introduction

Les phénomènes optiques que nous percevons dans notre vie quotidienne, relèvent d'interactions entre la lumière et la matière. Les interactions classiques comme la diffusion, la réfraction, la réflexion s'effectuent dans le domaine de l'optique linéaire. Dans ce cas, l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente. Cela n'est plus vérifié pour de fortes intensités lumineuses comme celles produites par les lasers. Les propriétés optiques peuvent alors varier en fonction du carré, du cube ou des puissances supérieures de l'intensité de l'onde incidente : il s'agit du domaine de l'optique non linéaire (ONL). Dans ce chapitre, nous allons décrire quelques généralités sur l'optique non linéaire nécessaires à la suite de la lecture de ce manuscrit et présenter une description des propriétés optiques non linéaires en insistant sur les paramètres du second et du troisième ordre.

Nous exposerons dans un premier temps, en utilisant un modèle simplifié de milieu diélectrique, comment on passe du domaine de l'optique linéaire à l'optique non linéaire ce qui nous permettra d'introduire de nombreuses notions théoriques utiles à la compréhension de la suite de ce manuscrit. Puis, dans un second temps, nous introduirons les notions de polarisations macroscopiques et microscopiques, de susceptibilités ainsi que les phénomènes optiques non linéaires du second et troisième ordre en insistant plus particulièrement sur la génération de la seconde et de la troisième harmonique.

## 2. De l'optique linéaire à l'optique non linéaire

### 2.1. Ondes électromagnétiques

Les ondes lumineuses sont des ondes électromagnétiques. Dans le vide, une telle onde est généralement représentée par un couple de champs de vecteurs : le champ électrique  $\vec{E}$  (exprimé en  $V.m^{-1}$ ) et le champ magnétique  $\vec{H}$  (exprimé en  $A.m^{-1}$ ). Ces deux champs ne sont pas indépendants, leur relation faisant notamment intervenir les caractéristiques du milieu de propagation. La direction définie par le champ électrique se nomme la direction de polarisation de l'onde électromagnétique. Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu matériel homogène, les champs lumineux ont pour effets probables d'induire dans la matière une polarisation  $\vec{P}$ , une aimantation  $\vec{M}$  et une densité de courant  $\vec{j}$  [17][18]. Dans ce travail, les matériaux sont considérés non magnétiques, c'est-à-dire sans aimantation induite, et sont tous des diélectriques pour lesquels la densité de courant induite est nulle. Le seul effet est en définitive de nature électrique et se traduit par la survenue d'une polarisation du matériau sous l'influence du champ électrique de l'onde. Ce nouveau champ de polarisation  $\vec{P}$  est circonscrit dans le milieu diélectrique et peut avoir plusieurs origines dont les principales sont les suivantes [20] :

- la polarisation électronique traduit la modification de la répartition des charges internes à chaque atome ; sous l'effet du champ électrique, les barycentres des charges positives du noyau et négatives du nuage électronique se séparent, donnant naissance à un moment dipolaire induit,
- la polarisation ionique correspond, sous l'effet du champ électrique, au déplacement des ions au sein de l'édifice auquel ils appartiennent,
- la polarisation d'orientation apparaît lorsque le milieu comprend des entités polaires dont le moment dipolaire est susceptible d'être réorienté sous l'action du champ électrique.

Dans certains milieux ordonnés, certaines propriétés optiques fondamentales ne sont plus les mêmes dans toutes les directions de l'espace. Ces milieux sont alors désignés comme optiquement anisotropes. Pour ces matériaux, les tenseurs de susceptibilité électrique linéaire, de permittivité diélectrique relative et d'indice de réfraction ne peuvent pas s'écrire sous forme scalaire, comme c'est le cas pour les matériaux optiquement isotropes [19]. Ce sont en fait des tenseurs de rang 2, qui présentent des propriétés hermitiennes assurant notamment qu'il existe toujours une base orthogonale dans laquelle leurs expressions sont diagonales.

## 2.2. Equation d'onde en optique non linéaire

Une onde électromagnétique et un milieu interagissent par l'intermédiaire de trois paramètres: la conductivité  $\sigma$ , la permittivité électrique  $\varepsilon$  et la perméabilité magnétique  $\mu$ . Ces trois paramètres apparaissent clairement dans les équations de Maxwell et peuvent prendre la forme de tenseur afin de modéliser l'anisotropie du milieu, disposer d'une partie complexe afin de participer à l'atténuation globale de l'onde électromagnétique et dépendre de la fréquence (caractère dispersif du milieu) [21].

## 2.3. Equations de Maxwell

Afin d'étudier la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu matériel, on doit prendre en compte les interactions entre le champ électromagnétique et le milieu. L'approche classique que nous considérons s'appuie sur les équations de Maxwell en présence du milieu matériel, dont voici l'expression dans un milieu dépourvu de charges (absence de charges électriques et de courant électrique) [4] :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) &= 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) &= -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t}\end{aligned}\quad (1.1)$$

$\vec{E}(\vec{r}, t)$  est le champ électrique,  $\vec{D}(\vec{r}, t)$  le déplacement (ou induction) électrique,  $\vec{B}(\vec{r}, t)$  le champ (ou induction) magnétique,  $\vec{H}(\vec{r}, t)$  l'excitation (ou champ) magnétique.

Dans un milieu diélectrique, la réponse du milieu aux excitations  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  et  $\vec{H}(\vec{r}, t)$  est donnée par :

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{P}(\vec{r}, t) \quad (1.2)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu_0 \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (1.3)$$

Où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide et  $\vec{P}$  est la polarisation électrique.

- Le champ électrique  $\vec{E}$  (Volt/m)
- Le champ magnétique  $\vec{H}$  (Ampère/m)
- La densité de flux électrique  $\vec{D}$  (Coulomb/m<sup>2</sup>)
- La densité de flux magnétique  $\vec{B}$  (Webber/m<sup>2</sup>)

## 2.4. Equations de propagation d'une onde électromagnétique

En rassemblant ces six dernières équations, on pourra remonter à l'expression de l'équation de propagation du champ électromagnétique qui se représente sous la forme suivante [5] :

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (1.4)$$

Qui est l'équation de propagation pour le champ électrique. En examinant cette équation, nous remarquons que le membre de droite est relatif à la réponse du milieu par rapport au champ électrique. En prenant le second membre nul, nous retombons bien sur l'équation d'Helmholtz qui prédit l'existence d'ondes électromagnétiques dans le vide à savoir un milieu de réponse nulle [21].

## 2.5. Vitesse de phase

Les équations de propagation permettent d'introduire une vitesse de phase qui peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$v_\varphi = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r\mu_r}} \quad (1.5)$$

Dans les milieux non magnétiques,  $\mu_r = 1$  et

$$v_\varphi = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} = \frac{c}{n} \quad (1.6)$$

On appelle  $n$  l'indice de réfraction. Ce dernier sera détaillé dans la suite de ce chapitre.

## 2.6. Polarisation induite

La polarisation est la densité volumique de dipôles induits dans le matériau.

Dans le cas de l'optique classique linéaire la polarisation induite  $\vec{P}$  d'un système matériel dépend linéairement de l'intensité du champ électrique  $\vec{E}$ .

La propagation de la lumière dans un milieu transparent est gouvernée par ses propriétés diélectriques et la réponse au champ électromagnétique, au niveau microscopique, est exprimée par la polarisation :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1.7)$$

Avec  $\alpha$  la polarisabilité linéaire.

L'expression la plus utilisée afin d'exprimer la polarisation macroscopique est alors [6]:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t) \quad (1.8)$$

Le terme  $\chi^{(1)}$  représente la susceptibilité linéaire, c'est un tenseur de rang deux. Il est directement relié à l'indice de réfraction linéaire du milieu également responsable de l'absorption linéaire et est le seul terme non négligeable lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique est faible.

## 2.7. Modèle simplifié de milieu diélectrique

Afin de mettre en évidence les interactions entre la lumière et la matière et avoir une meilleure compréhension des origines physiques des phénomènes d'optique linéaire, nous proposons un modèle simplifié de milieu diélectrique, par analogie à un oscillateur mécanique, basé sur les équations du mouvement de Newton. Bien que la mécanique classique Newtonienne ne s'applique plus au niveau atomique et qu'il faudrait utiliser les lois de la mécanique quantique, les résultats et les conclusions resteront pourtant très similaires à ceux et celles que nous aurions obtenus par la mécanique quantique [22].

Soit un cristal composé de deux sortes d'atomes. Nous considérons que notre système est une assemblée de molécules diatomiques (Figure 1).

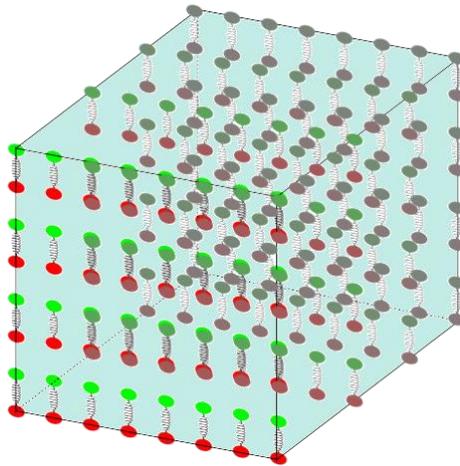


Figure 1 : Milieu diélectrique composé d'une assemblée de molécules diatomiques.

Chacune de ces molécules diatomiques vont pouvoir vibrer, on aura alors  $N$  oscillateurs par unité de volume et nous allons considérer ces oscillateurs comme étant indépendants les uns des autres, nous pouvons alors nous intéresser qu'à l'un d'eux. L'oscillateur harmonique est représenté par la Figure 2 :

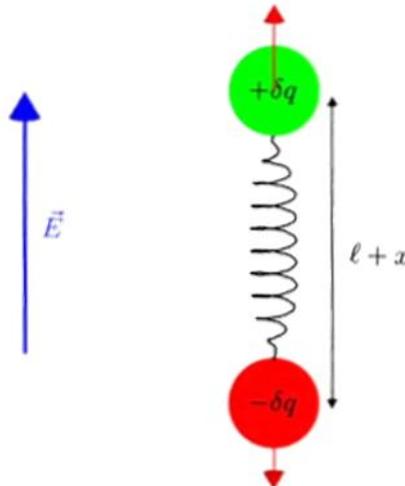


Figure 2 : Oscillateur harmonique.

Nous supposons que les deux atomes de notre oscillateur possèdent des charges partielles, positives pour l'un soit  $+\delta q$ , et négatives pour l'autre soit  $-\delta q$ , avec  $l$  la longueur d'équilibre de la liaison moléculaire. Si on applique un champ électrique à ce système nous allons avoir une force électrique  $\delta q E$  qui produit un déplacement  $x$ , ainsi nous obtenons une polarisation induite  $P = N\delta q x$ . En calculant l'équilibre des forces :  $-kx = 0$ , avec  $k$  la raideur du ressort symbolisant la force de rappel entre les deux atomes, on en déduit que :

$$P = N \frac{\delta q^2}{k} E \quad (1.9)$$

En combinant ce résultat avec l'équation (1.8) nous pouvons en déduire la susceptibilité linéaire de notre milieu diélectrique simplifié :

$$\chi = N \frac{\delta q^2}{k \epsilon_0} \quad (1.10)$$

Nous allons maintenant étudier cet oscillateur soumis à un champ électrique oscillant  $E(t)$  (voir Figure 3 ci-dessous) en utilisant les équations du mouvement de Newton :

$$m \frac{dx^2}{dt^2} = -m\omega_0^2 x - 2m\Gamma \frac{dx}{dt} + \delta q E(t) \quad (1.11)$$

Nous avons introduit une force de frottement fluide  $2m\Gamma \frac{dx}{dt}$  avec  $\Gamma$  le taux d'amortissement et une fréquence de résonance  $\frac{\omega_0}{2\pi}$ , notons que  $m$  ne représente pas la masse des atomes mais la masse réduite.  $E(t)$  étant considéré comme un champ électrique sinusoïdale (cas d'une onde plane monochromatique) nous pouvons introduire la notation complexe suivante [22] :

$$\begin{aligned} E(t) &= \frac{\varepsilon(t) + \varepsilon^*(t)}{2} & \varepsilon(t) &= \varepsilon e^{-i\omega t} \\ x(t) &= \frac{\xi(t) + \xi^*(t)}{2} & \xi(t) &= \xi e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (1.12)$$

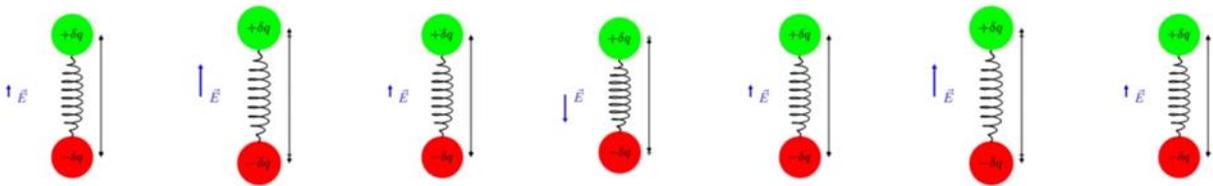


Figure 3 : Oscillateur soumis à un champ électrique sinusoïdal en régime linéaire

Par résolution de l'équation différentielle du mouvement on en déduit la polarisation :

$$P(\omega) = \frac{N \frac{\delta q^2}{m}}{(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\Gamma\omega} \varepsilon \quad (1.13)$$

Et en divisant  $P(t)$  par  $\epsilon_0$  on obtient alors l'expression de la susceptibilité linéaire :

$$\chi(\omega) = N \frac{\delta q^2}{m \epsilon_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\Gamma\omega} \quad (1.14)$$

Dans l'hypothèse où on se place proche de la résonance c'est-à-dire  $\omega \approx \omega_0$  l'expression de la susceptibilité linéaire devient :

$$\chi(\omega) = -N \frac{\delta q^2}{m \epsilon_0 \omega_0} \frac{1}{\omega - \omega_0 + 2i\Gamma} \quad (1.15)$$

La susceptibilité linéaire étant une fonction complexe nous pouvons calculer sa partie réelle et sa partie imaginaire :

$$\mathcal{R}_e\chi(\omega) \simeq \frac{\omega - \omega_0}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad \mathcal{I}_m\chi(\omega) \simeq \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (1.16)$$

La Figure 4 représente l'évolution de la partie réelle et imaginaire de la susceptibilité linéaire autour de la fréquence de résonance :

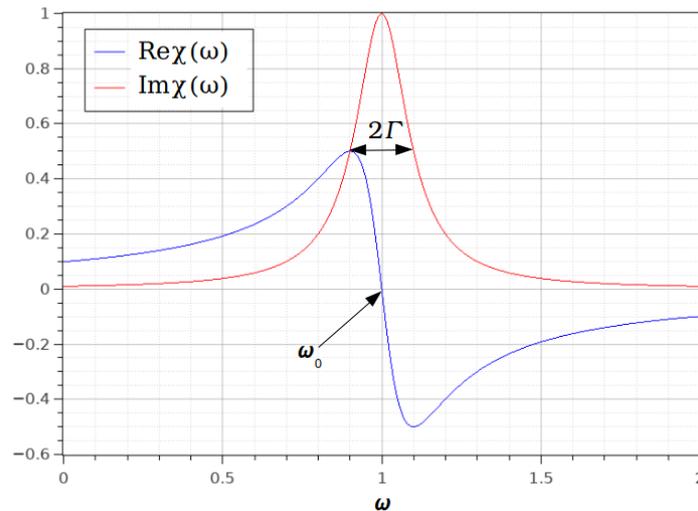


Figure 4 : Evolution de la partie réelle et imaginaire de la susceptibilité linéaire avec la fréquence

A la fréquence de résonance la polarisation est donc une fonction sinusoïdale de même fréquence que le champ incident d'excitation mais déphasé de  $\frac{\pi}{2}$ .

Ce que nous disent les équations de Maxwell c'est que quand on a, comme dans le cas de notre modèle simplifié de milieu diélectrique, une assemblée de dipôles oscillant dans le milieu matériel, ces dipôles oscillants vont induire un champ électrique rayonné qui est proportionnel à la dérivée de la polarisation et va croître linéairement en fonction de l'axe  $z$  de propagation de l'onde incidente [6].

$$\varepsilon_r \propto -z \frac{\partial P(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.17)$$

De l'équation (1.17) nous pouvons déduire que le champ rayonné est donc une fonction sinusoïdale de même fréquence que la polarisation mais déphasé de  $\frac{\pi}{2}$  et donc que à la fréquence de résonance le champ rayonné est donc une fonction sinusoïdale de même fréquence que le champ incident d'excitation mais déphasé de  $\pi$  par rapport à celui-ci comme illustré sur la figure suivante (Figure 5).

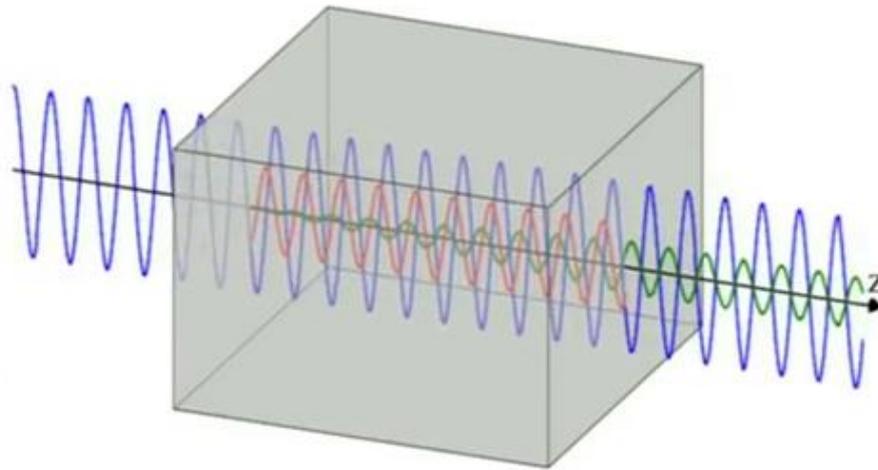


Figure 5 : Génération d'un champ électrique rayonné (en vert) à partir du champ incident (en bleu) et de la polarisation induite (en rouge) dans notre milieu diélectrique

En sortie du milieu l'interférence destructive entre le champ incident et le champ rayonné va induire un champ total qui sera plus faible que le champ incident. On peut ainsi voir ici l'origine physique de l'absorption dans un milieu matériel.

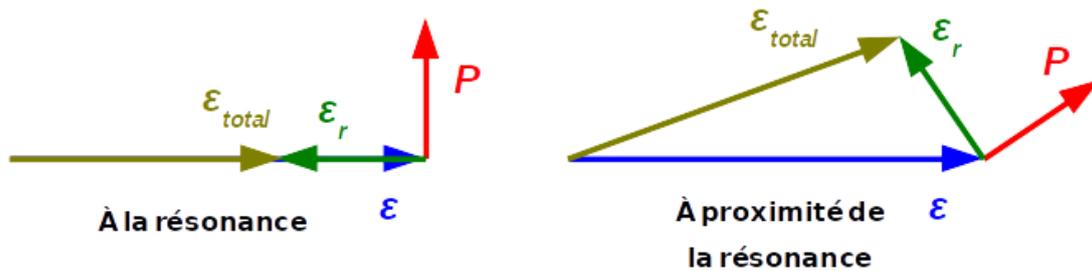


Figure 6 : Représentation vectorielle de la construction du champ de sortie (P : polarisation,  $\epsilon$  : champ incident,  $\epsilon_r$  : champ rayonné)

Sur la figure ci-dessus (Figure 6) on peut voir que lorsqu'on s'écarte de la fréquence de résonance, la partie imaginaire de la susceptibilité devient plus faible que sa partie réelle ce qui a pour conséquence que le champ total sera déphasé par rapport au champ incident. On peut également y voir l'origine physique de la réfraction déterminée par son indice qui est décrit au paragraphe suivant.

## 2.8. Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'un milieu est défini, comme le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide sur la vitesse de la lumière dans ce milieu. C'est un nombre qui définit le pouvoir qu'a cette matière à ralentir et à dévier la lumière. L'indice de réfraction n'a pas d'unité car c'est le rapport de deux vitesses et dépend de la longueur d'onde, de la température, de la pression, de la composition du milieu. Plus la lumière est ralentie, plus l'indice de réfraction de la matière est élevé [21].

Le tableau ci-dessous donne quelques valeurs d'indice de réfraction pour différents milieux.

Milieu	Indice	Milieu	Indice
Air	1.00	Benzène	1.501
Eau	1.33	Verre	1.50
Rubis	1.78	Polystyrène	1.20
Diamant	2.46	Alcool pur	1.32
Saphir	1.77	Glycérine	1.47
Quartz	1.55	Acétone	1.36

Tableau 1: Indice de réfraction de quelques substances.

Il peut également être relié à la susceptibilité linéaire  $\chi^{(1)}$  du matériau par la relation suivante :

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} \quad (1.18)$$

Un matériau uniaxe est caractérisé par deux indices de réfraction : l'indice ordinaire  $n_o$  correspond à une propagation suivant l'axe optique (oz) et l'indice extraordinaire  $n_e$  pour une onde polarisée suivant (oz).

L'indice de réfraction est un nombre complexe : sa partie réelle correspondant à l'indice de réfraction usuel, et gouverne la propagation de la lumière dans les milieux transparents. La partie imaginaire de  $\chi$  n'est à prendre en compte que dans les milieux absorbants, elle correspond au coefficient d'absorption du matériau.

## 2.9. Modèle simplifié de milieu diélectrique en régime non linéaire

Intéressons-nous à présent à ce qui se passe lorsque nous augmentons l'intensité du champ incident. Nous avons en effet considéré jusqu'à présent le champ électrique incident comme étant négligeable vis-à-vis des champs électriques atomiques (de l'ordre de  $10^{10} \text{ Vm}^{-1}$ ). Pour des fortes intensités lumineuses comme celles produites par les lasers, le champ électrique incident ne peut plus être négligé par rapport aux champs électriques atomiques et le comportement de notre dipôle oscillant s'en trouve modifié comme illustré sur la Figure 7.

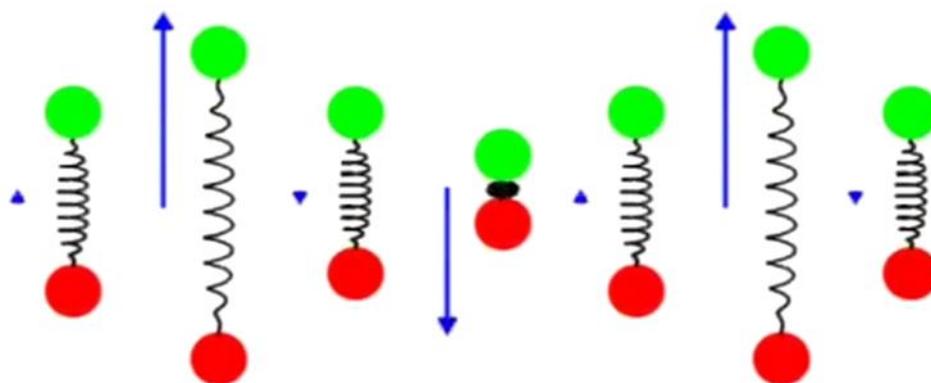


Figure 7 : Oscillateur soumis à un champ électrique sinusoïdal en régime non linéaire

Précédemment l'élongation de notre dipôle était proportionnelle au champ électrique, mais à présent lorsque les deux atomes se rapprochent les forces de répulsion deviennent beaucoup plus importantes donc la polarisation en fonction du champ électrique ne va plus suivre une courbe linéaire et notre oscillateur se comporte alors comme un oscillateur anharmonique [22].

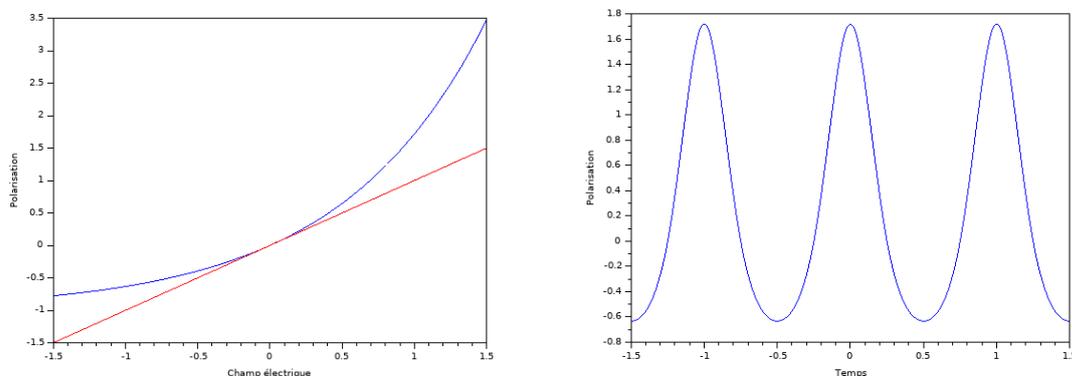


Figure 8 : Polarisation en fonction du champ électrique incident (à gauche), et du temps (à droite).

On peut voir sur la Figure 8 la courbe non linéaire de la polarisation en fonction du champ électrique ainsi que l'évolution dans le temps de cette polarisation qui n'est donc plus sinusoïdale et est même asymétrique, notre milieu semblant, en effet, plus facile à polariser dans un sens que dans l'autre.

La polarisation étant un signal périodique, il est possible de la décomposer en série de Fourier comme illustré sur la Figure 9.

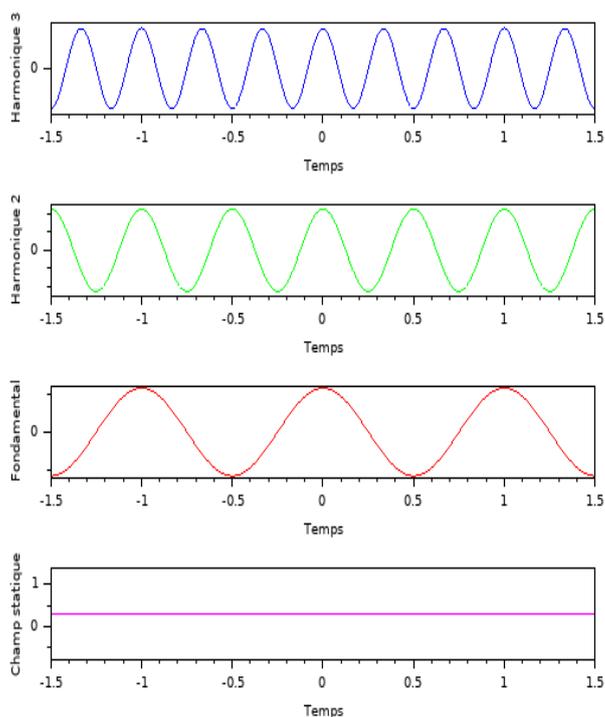


Figure 9 : Décomposition en série de Fourier de la Polarisation induite

Ainsi le milieu est-il susceptible de générer, en plus du champ incident, des champs électriques de fréquences doubles, triples voire même supérieures.

## 2.10. Importance de la symétrie

### 2.10.1. Cas d'un milieu centro-symétrique

Dans notre modèle simplifié de milieu diélectrique nous avons considéré tous nos dipôles oscillants orientés dans le même sens. Ainsi toutes les polarisations individuelles s'additionnaient pour donner une polarisation totale ayant la même forme, c'est-à-dire de forme asymétrique en régime non linéaire donc susceptible de générer des harmoniques pairs et impairs. Mais dans un milieu comportant une symétrie d'inversion, il y aurait autant de dipôles oscillant orientés dans un sens que dans le sens opposé. La polarisation totale du milieu en régime non linéaire se trouverait donc être symétrique comme illustré sur la Figure 10.

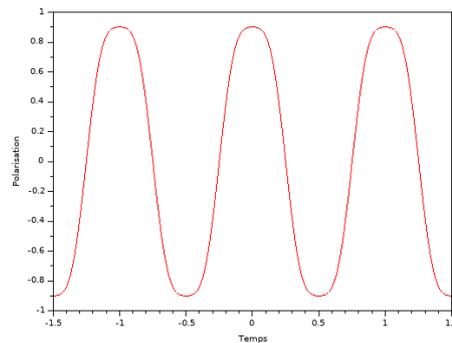


Figure 10 : Polarisation en fonction du temps dans un milieu centro-symétrique.

Comme on peut le voir sur la Figure 11, la décomposition en série de Fourier d'un signal périodique symétrique ne comporte aucune harmonique paire. Cela explique pourquoi les effets optiques non linéaires du second ordre ne sont pas possibles dans des milieux centro-symétriques.

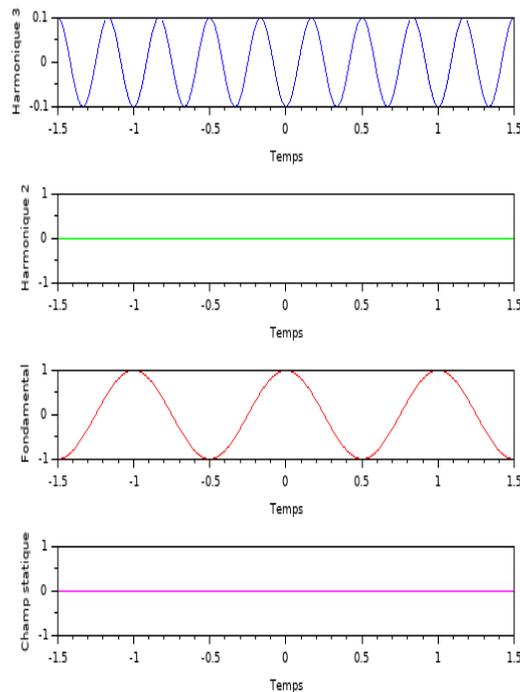


Figure 11 : Décomposition en série de Fourier de la polarisation du milieu centro-symétrique.

### 2.10.2. Dipôles oscillants orientés aléatoirement

Lorsque nous déposons les molécules à étudier en couches minces, par les techniques qui seront décrites au chapitre suivant, l'orientation des chromophores se trouve être totalement aléatoire. C'est donc comme si dans notre modèle simplifié de milieu diélectrique les dipôles oscillants étaient tous orientés de façon aléatoire. Qu'en est-il alors de la polarisation ? Une orientation totalement aléatoire des dipôles oscillants veut dire qu'il y a statistiquement autant de dipôles dans une orientation donnée que de dipôles ayant une orientation symétriquement opposée. La somme de toutes les polarisations individuelles en régime non linéaire donnera donc une polarisation symétrique. On se retrouve donc dans le même cas que pour un milieu centro-symétrique et on a donc très peu de chance d'avoir des effets non linéaires du second ordre dans nos couches minces. C'est pourquoi nous verrons dans le chapitre suivant, que la technique de corona-poling nous permet de réorienter nos chromophores après déposition afin d'optimiser nos chances d'observer des effets optiques non linéaires du second ordre dans nos matériaux.

## 3. Propriétés optiques non linéaires

Les phénomènes optiques non linéaires sont "non linéaires" dans le sens où ils se produisent lorsque la réponse d'un système matériel à un champ optique appliqué dépend de façon non linéaire à la force du champ optique. Contrairement au domaine de l'optique linéaire, où l'intensité lumineuse transmise est proportionnelle à l'intensité lumineuse incidente comme c'est le cas pour des interactions classiques telles la diffusion élastique, la réfraction et la réflexion.

### 3.1. Polarisation et susceptibilité

Le champ électrique macroscopique dans lequel est plongé le matériau est souvent différent du champ électrique local qui agit réellement sur les constituants microscopiques et qui donc engendre la polarisation. Il est donc important de différencier la polarisation macroscopique de la polarisation microscopique, ou autrement dit, de distinguer la susceptibilité (grandeur macroscopique) de la polarisabilité (grandeur microscopique).

#### 3.1.1. Origine physique des non linéarités optiques

Un matériau peut être essentiellement considéré comme un ensemble de particules chargées (noyaux et électrons, ions éventuellement). Soumises à un champ électrique, les charges tendent à se déplacer dans le sens du champ électrique pour les charges positives et dans le sens opposé pour les charges négatives.

Une onde lumineuse qui traverse un milieu transparent agit, par l'intermédiaire de ses champs électriques et magnétiques, sur les charges se trouvant dans ce milieu. C'est le phénomène de polarisation qui résulte de la déformation et de l'orientation des nuages électroniques et qui peut être aussi bien d'origine microscopique que macroscopique [20].

En effet, la relation entre  $P$  et  $E$  est linéaire tant que le champ électrique reste faible mais est non linéaire lorsque celui-ci devient élevé au point de modifier la force de rappel exercée par l'électron sur le noyau.

L'effet du champ magnétique de l'onde électromagnétique est quant à lui négligeable.

### 3.1.2. Polarisation macroscopique

L'interaction de la lumière avec un matériau optiquement non linéaire modifie les propriétés du matériau même. Cela permet l'interaction de plusieurs champs électriques, et par là même modifie la fréquence, la phase ou la polarisation de la lumière incidente. Ainsi, à l'aide de sources lasers, nous pouvons obtenir des champs électriques comparables au champ électrique régnant à l'intérieur des atomes ( $10^{-11}$ V/m). Avec de telles intensités, la matière peut générer des processus non linéaires, trouvant leur origine dans de nouvelles sources de polarisation électrique.

Afin de décrire plus précisément ce phénomène de l'optique non linéaire, On se place dans le cas de l'optique classique linéaire où la polarisation induite  $\vec{P}$  d'un système matériel dépend linéairement de l'intensité du champ électrique  $\vec{E}$ .

La propagation de la lumière dans un milieu transparent est gouvernée par ses propriétés diélectriques et la réponse au champ électromagnétique, au niveau microscopique, est exprimée par la polarisation:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1.19)$$

Avec  $\alpha$  est la polarisabilité linéaire.

L'expression la plus utilisée afin d'exprimer la polarisation macroscopique est alors [8] :

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(t) \quad (1.20)$$

Le terme  $\chi^{(1)}$  représente la susceptibilité linéaire, une quantité tenseur de rang deux. Il est directement relié à l'indice de réfraction linéaire du milieu également responsable de l'absorption linéaire et est le seul terme non négligeable lorsque l'intensité de l'onde électromagnétique est faible.

L'équation (1.19) est la relation sur laquelle l'optique a été construite avant 1961. En raison des lasers et les champs élevés qu'ils produisent, la réponse du milieu à une telle excitation n'a plus la forme linéaire, donc il est maintenant nécessaire de tenir compte d'autres termes dits non linéaires qui apparaissent dans l'équation précédente (1.20).

Ceci est accompli par l'écriture de la nouvelle expression de la polarisation qui dépend du champ électrique comme une expansion en série de Taylor en fonction des pouvoirs carrés, cubes ou plus, de l'intensité de l'onde incidente.

$$\begin{aligned} \vec{P}(t) &= \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \vec{E}(t) + \chi^{(2)} \vec{E}^2(t) + \chi^{(3)} \vec{E}^3(t) + \dots + \chi^{(n)} \vec{E}^n(t)] \\ &\equiv \vec{P}^{(1)}(t) + \vec{P}^{(2)}(t) + \vec{P}^{(3)}(t) + \dots + \vec{P}^{(n)}(t) \end{aligned} \quad (1.21)$$

Les termes  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont les susceptibilités non linéaires respectivement d'ordre deux et trois.

Le deuxième terme  $\chi^{(2)} \cdot \vec{E}^2$  correspond à l'optique non linéaire produisant des effets du second ordre comme par exemple la génération de la seconde harmonique. Il dépend fortement de la symétrie du milieu.

Le troisième terme  $\chi^{(3)} \cdot \vec{E}^3$  correspond à l'optique non linéaire produisant des effets du troisième ordre. Ces effets ne dépendent pas de la symétrie du milieu car ils peuvent intervenir même dans les milieux possédant un centre d'inversion. On peut citer comme exemples, la génération de la troisième harmonique, la diffusion Raman etc...

En définitive, la polarisation peut s'écrire comme la somme d'une polarisation linéaire  $\vec{P}^{(N)}$  et d'une polarisation non linéaire  $\vec{P}^{(NL)}$ . Cette dernière fait intervenir les susceptibilités non-linéaires optiques  $\chi^{(n)}$  d'ordre  $(n)$  et qui sont en réalité des tenseurs de rang  $(n + 1)$ .

$$\vec{P}(t) = \vec{P}^{(N)}(t) + \vec{P}^{(NL)}(t) \quad (1.22)$$

L'unité et l'ordre de grandeur des susceptibilités sont utiles à préciser :  $\chi^{(1)}$  est une grandeur sans dimension qui est de l'ordre de l'unité,  $\chi^{(2)}$  a la dimension de l'inverse d'un champ électrique (unité m/V).  $\chi^{(3)}$  a la dimension de l'inverse du carré du champ, dont l'ordre de grandeur est  $(m^2/V^2)$ .

### 3.1.3. Polarisation microscopique

D'un point de vue microscopique, le nuage électronique de chaque atome ou entité moléculaire peut se déformer sous l'effet du champ électrique extérieur créant ainsi un moment dipolaire induit. En raison de la polarisation du milieu, le moment dipolaire de l'entité polarisable dépend alors d'un champ électrique local  $\vec{E}_{Loc}$  plutôt que du champ électrique associé à l'onde électromagnétique.

On peut donc relier l'amplitude de l'onde au dipôle créé via la notion de polarisabilité, qui est une caractéristique propre à chaque atome.

La polarisation microscopique peut s'écrire en fonction du champ électrique local  $\vec{E}_{Loc}$  suivant la relation ci-dessous:

$$\vec{P}_m = N \left( \alpha \vec{E}_{loc} + \beta \vec{E}_{loc}^2 + \gamma \vec{E}_{loc}^3 + \dots \right) \quad (1.23)$$

Le terme  $N$  désigne la densité volumique des particules (nombre de particules par unité de volume), et  $\alpha$  représente le tenseur de polarisabilité linéaire. Les termes  $\beta$  et  $\gamma$  sont les tenseurs de polarisabilité non linéaires respectivement d'ordre deux et trois, également appelés tenseurs d'hyperpolarisabilité non linéaire.

L'hyperpolarisabilité du premier ordre  $\beta$ , caractérise la réponse non linéaire d'une unité élémentaire (liaison chimique, molécule) du matériau. Faible pour les liaisons métal-oxyde des cristaux inorganiques, et elle est beaucoup plus importante pour des molécules organiques conjuguées dérivées du benzène.

La polarisation s'écrit en fonction du champ électrique local qui représente un champ électrique actif et qui est appliqué pour chaque molécule.

Le vecteur du champ électrique local peut être relié au vecteur du champ électrique atomique en utilisant l'approximation de Lorentz et est exprimé par l'équation suivante:

$$\vec{E}_{loc} = l \vec{E} \quad (1.24)$$

Où  $l$  désigne le facteur de correction du champ local de Lorentz qui intervient à l'endroit de la molécule et qui s'écrit comme suit:

$$l = \frac{n_0^2 + 2}{3} \quad (1.25)$$

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

### 3.1.4. Susceptibilité non linéaire du deuxième ordre

La susceptibilité diélectrique d'ordre deux,  $\chi^{(2)}$ , est un tenseur de rang trois constitué de 27 composantes  $\chi_{ijk}$  suivant les axes (x,y,z) d'un repère cartésien.

La commutativité des produits  $E_j(\omega).E_k(\omega) = E_k(\omega).E_j(\omega)$  permet de réduire le nombre de composantes indépendantes à 18 et d'écrire la polarisation sous la forme :

$$\begin{bmatrix} P_x(\omega) \\ P_y(\omega) \\ P_z(\omega) \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{211} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{212} \\ \chi_{311} & \chi_{322} & \chi_{333} & \chi_{323} & \chi_{313} & \chi_{312} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.26)$$

Kleinman a démontré que le tenseur  $\chi^{(2)}$  est symétrique par rapport aux permutations des trois indices  $ijk$  [6], ce qui donne :

$$\chi_{ijk} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{jki} = \chi_{kij} = \chi_{kji} \quad (1.27)$$

Alors, la polarisation non linéaire du deuxième ordre peut être simplifiée sous la forme:

$$\begin{bmatrix} P_x(\omega) \\ P_y(\omega) \\ P_z(\omega) \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} \chi_{111} & \chi_{122} & \chi_{133} & \chi_{123} & \chi_{113} & \chi_{112} \\ \chi_{112} & \chi_{222} & \chi_{233} & \chi_{223} & \chi_{213} & \chi_{122} \\ \chi_{113} & \chi_{223} & \chi_{333} & \chi_{233} & \chi_{313} & \chi_{123} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.28)$$

D'autres souhaitent exprimer la polarisation en fonction du tenseur  $d_{il}$ , aussi appelé tenseur de susceptibilité non-linéaire qui est souvent introduit à la place du tenseur  $\chi_{ijk}$ . Les deux tenseurs sont reliés par la relation qui suit:

$$d_{il} = \frac{\chi_{ijk}}{2} \quad (1.29)$$

Où  $jk$  et  $l$  sont reliés comme indiqué dans le tableau suivant:

jk	11	22	33	23=32	13=31	12=21
l	1	2	3	4	5	6

Tableau 2: Relations entre les indices  $jk$  et  $l$ .

En utilisant cette nouvelle expression de la formule (1.28) et en tenons compte de la relation entre les indices, nous pouvons réécrire la polarisation non linéaire d'ordre deux sous une nouvelle forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} P_x(\omega) \\ P_y(\omega) \\ P_z(\omega) \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.30)$$

Le long de ce travail de recherche, les susceptibilités du deuxième ordre sont données par le tenseur  $\chi^{(2)}$ .

### 3.1.5. Susceptibilité non linéaire du troisième ordre

Le tenseur de la susceptibilité électrique du troisième ordre est une grandeur qui décrit les effets optiques du troisième ordre au niveau macroscopique. Comme nous l'avons déjà précisé auparavant, il est un tenseur de rang 4. Il a donc, au total, 81 composantes.

$\chi_{ijkl}^{(3)}$  est le tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre trois et  $i, j, k$  et  $l$  représentent les axes cristallographiques du milieu. En fonction de la structure cristallographique du matériau, l'expression du tenseur  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  se simplifie pour ne laisser qu'un nombre limité de valeurs non nulles et indépendantes. L'ensemble de ces simplifications est présenté pour chaque classe cristallographique dans la plupart des ouvrages qui traitent des processus non linéaires d'ordre trois dans le détail [3][7].

Dans le cas de milieux isotropes, le tenseur  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  possède les caractéristiques suivantes de symétrie :

$$\begin{aligned} \chi_{xxxx} &= \chi_{yyyy} = \chi_{zzzz} = \chi_{xxyy} + \chi_{xyxy} + \chi_{xyyx} \\ \chi_{yyzz} &= \chi_{zzyy} = \chi_{zzxx} = \chi_{xxzz} = \chi_{xxyy} = \chi_{yyxx} \\ \chi_{yzzy} &= \chi_{zyzy} = \chi_{zxzx} = \chi_{xzxz} = \chi_{xyxy} = \chi_{yxxy} \\ \chi_{zyyz} &= \chi_{zyyz} = \chi_{zxxx} = \chi_{xxzz} = \chi_{xyyx} = \chi_{yxxy} \end{aligned} \quad (1.31)$$

Le tenseur de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  ne contient donc que trois composantes qui sont indépendantes les unes des autres :  $\chi_{xxyy}$ ,  $\chi_{xyxy}$  et  $\chi_{xyyx}$ .

En effet, les composantes du tenseur de la susceptibilité non linéaire sont généralement complexes et s'écrivent sous la forme d'une sommation d'une partie réelle  $\chi'^{(3)}$  liée aux variations non linéaires de l'indice de réfraction et une partie imaginaire  $\chi''^{(3)}$  responsable des phénomènes liés à l'absorption non linéaire de la lumière :

$$\chi^{(3)} = \chi'^{(3)} + \chi''^{(3)} \quad (1.32)$$

Avec:

$$\chi'^{(3)} = \left( \frac{4n_0^2 \epsilon_0 c}{3} \right) n_2 \quad \text{et} \quad \chi''^{(3)} = \left( \frac{n_0^2 \epsilon_0 c \lambda}{3\pi} \right) \beta \quad (1.33)$$

Où  $n_2$  désigne l'indice de réfraction non linéaire du milieu et  $\beta$  représente le coefficient d'absorption non linéaire du milieu étudié.

## 3.2. Phénomènes d'optique non linéaire du second ordre

L'optique non linéaire est basée sur des processus mettant en jeu dans la matière des phénomènes apparaissant lorsqu'on la stimule à l'aide de sources lumineuses intenses. Avec de telles intensités, la matière peut générer des processus non linéaires, trouvant leur origine dans de nouvelles sources de polarisation électrique. Ces sources de polarisation non linéaires sont à la base des processus tels que la génération du second harmonique (SHG), la génération de fréquence-somme ou différence (SFG ou DFG), qui sont tous des phénomènes du second ordre, c'est-à-dire qu'ils proviennent d'une source de polarisation non linéaire du second ordre du matériau ainsi éclairé. Notre étude sera limitée dans cette thèse au phénomène de doublage de fréquence. Bien que ce dernier, comme tous les phénomènes non linéaires, soit susceptible de se produire dans n'importe quel matériau, son efficacité dépend fortement des propriétés de symétrie de ce dernier.

Il existe d'autres processus optiques non linéaires du deuxième ordre. Citons :

- La somme de fréquence
- La différence de fréquence
- La génération de second harmonique (doublage de fréquence)
- L'amplification paramétrique
- L'effet électro-optique (Pockels)

Dans ce manuscrit nous nous limiterons aux effets du second ordre décrits par la génération de la seconde harmonique.

### 3.2.1. Milieux centro-symétriques

$\chi^{(2)}$  est un tenseur dont les propriétés de symétrie spatiale sont identiques à celles du milieu non-linéaire. La connaissance de ses propriétés est nécessaire pour prévoir l'annulation de certains éléments  $\chi_{ijk}$ , ainsi que des relations internes existant entre eux.

Un matériau possède une symétrie d'inversion lorsque ses constituants élémentaires responsables de la réponse non linéaire sont invariants par parité : échange des directions d'espace  $r \rightarrow -r$ . Cette propriété de symétrie est vérifiée par les milieux liquides, gazeux, solides amorphes, et par les cristaux centro-symétriques appartenant à 11 des 32 classes cristallines.

Considérons maintenant le cas particulier d'un matériau dit centro-symétrique, ce qui signifie qu'il admet un centre d'inversion et qu'il est donc inchangé par la symétrie ponctuelle  $r \rightarrow -r$ . En conséquence, la susceptibilité non-linéaire du matériau doit rester identique lors de cette symétrie, d'où l'on peut déduire  $\chi^{(2)} = -\chi^{(2)}$  et donc  $\chi^{(2)} = 0$ . Donc, la réponse non-linéaire du deuxième ordre d'un matériau centro-symétrique est nulle. Ainsi, cette propriété implique que toutes les polarisations non linéaires d'ordre pair sont nulles.

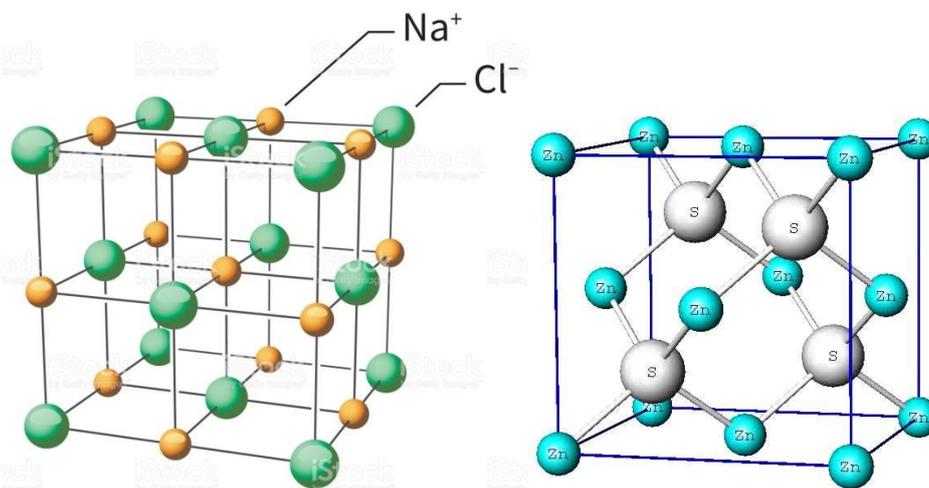


Figure 12 : Exemples de structures cristallines : A droite Blende (ZnS), A gauche (NaCl)

La Figure 12 montre l'exemple de deux différentes structures dont celle à droite, représente une structure n'ayant pas la symétrie d'inversion, contrairement, à celle de gauche, ayant une symétrie d'inversion.

En revanche, les processus non linéaires du troisième ordre décrits par  $\chi^{(3)}$  peuvent se produire dans tous les milieux.

### 3.2.2. Doublage de fréquence

Le doublage de fréquence, ou beaucoup plus connue en tant que la génération de seconde harmonique (SHG), est un phénomène non linéaire du second ordre qui fait intervenir la susceptibilité non linéaire d'ordre 2. Il consiste à générer une onde de pulsation double  $2\omega$  à partir d'un rayonnement incident à la pulsation  $\omega$ . Son principe est schématisé sur la figure 2.

Lorsque deux ondes de fréquence  $\omega_1$  et  $\omega_2$  traversent un milieu non linéaire, il peut se former une onde de fréquence  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$  à la sortie de ce milieu. Si  $\omega_1 = \omega_2$  l'onde émise  $\omega_3$  a alors une fréquence de  $2\omega$  et est dite de seconde harmonique. Ce processus ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centro-symétriques.

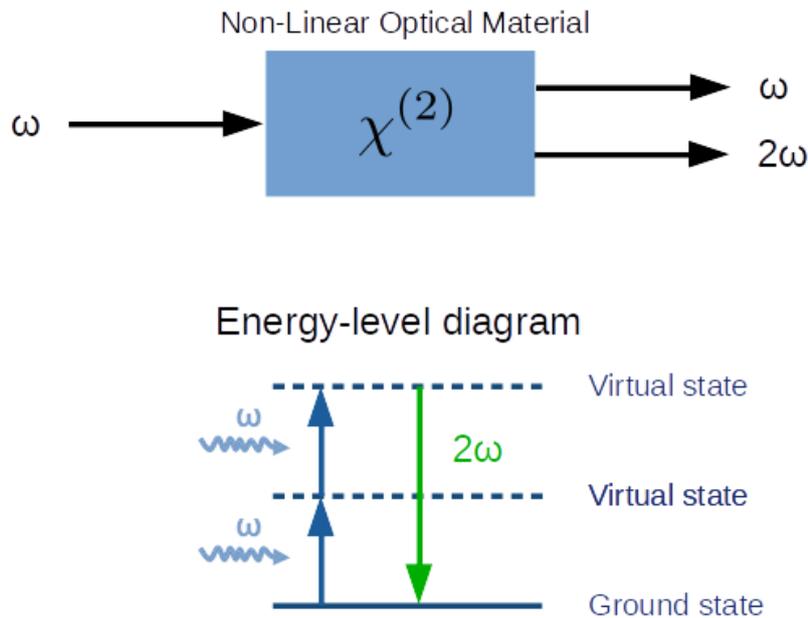


Figure 13 : Diagramme quantique du processus de génération de seconde harmonique

Les traits pleins représentent les niveaux d'énergie réels alors que le trait pointillé symbolise le niveau virtuel qui ne coïncide pas avec les niveaux excités de l'atome : c'est un phénomène non résonnant.

Cette technique est largement utilisée, notamment pour générer de la lumière verte à 532 nm à partir d'un laser Nd:YAG infrarouge à 1064 nm. Certains pointeurs laser verts utilisent cette technique.

### 3.2.3. La longueur de cohérence

La longueur de cohérence  $L_c$  dans un matériau non linéaire est la longueur de propagation pour laquelle l'intensité de l'onde de seconde harmonique obtenue est maximale. Cette grandeur caractérise la différence de phase entre l'onde libre et l'onde liée, et varie avec l'angle d'incidence. Elle peut également s'exprimer en fonction de la différence des vecteurs d'onde à  $\omega$  et  $2\omega$ , c'est-à-dire  $\Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega$ . On a alors :

$$L_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_\omega)} \quad (1.34)$$

Avec  $n_\omega$  et  $n_{2\omega}$  représentant l'indice de réfraction respectivement à l'onde fondamentale et l'harmonique générée.

Cristaux	$n_{\omega}$ (à 1064nm)	$n_{2\omega}$ (à 532nm)	$L_c$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>Quartz(SiO 2 )</b>	1.5340	1.5470	20.4
<b>KDP(KTiOPO 4 )</b>	1.4837	1.4999	16.5
<b>KTP (KH 2 PO 4 )</b>	1.7688	1.8149	5.8
<b>LNO (LiNbO3 )</b>	2.2100	2.2830	3.6

Tableau 3 : Longueur de cohérences de quelques cristaux usuels.

D'une manière générale, la Longueur  $L_c$  de cohérence des matériaux non linéaires varie de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  [8] (voir quelques matériaux usuels sur le Tableau 3).

### 3.2.4. Franges de Maker

La méthode des franges de Maker a été développée dans le but de mesurer les coefficients non linéaires d'un matériau. Elle consiste à enregistrer le signal harmonique généré dans l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence du laser de pompe sur l'échantillon.

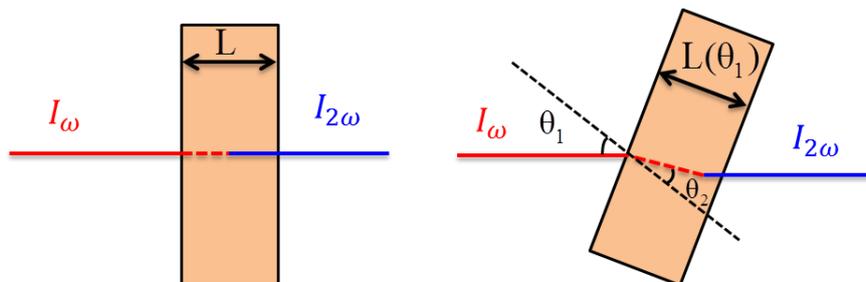


Figure 14: Schéma illustrant la variation de la longueur effective  $L$  en fonction de l'angle incident  $\theta_1$ .

En effet lorsque l'on fait varier la longueur effective  $L$  du milieu traversé par l'onde fondamentale en changeant continûment l'angle d'incidence de cette onde sur le matériau (Figure 14), l'interaction entre l'onde libre et l'onde forcée donne lieu à des interférences, se propageant à une fréquence  $2\omega$  [9].

La longueur du cristal effectivement traversée par la lumière dépend de l'angle d'incidence  $\theta$  sur le cristal. L'intensité  $I_{2\omega}$  transmise si ( $L \gg L_c$ ) présente alors une suite alternée de maxima et de minima formant ce que l'on nomme des franges de Maker. La Figure 15 (ci-dessous), représente un exemple de frange de Maker en fonction de l'angle incident  $\theta_i$ .

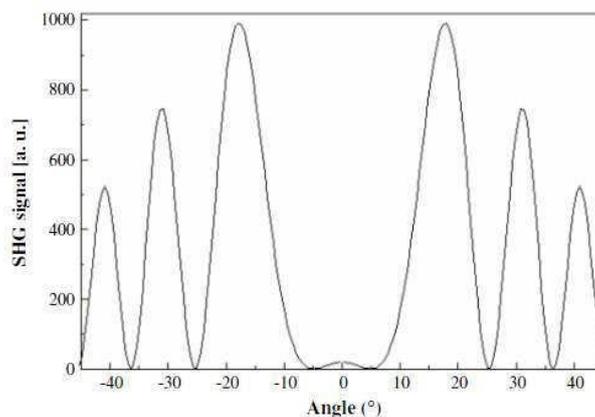


Figure 15: Représentation des franges de Maker en fonction de l'angle incident  $\theta_i$ .

### 3.2.5. Accord de phase

S'il est délicat de parler de propagation pour une onde forcée, la résolution des équations de Maxwell montre l'existence d'une onde libre de polarisation se propageant à la fréquence  $2\omega$  avec un vecteur d'onde  $\vec{k}(2\omega)$ . L'onde forcée, contrairement à l'onde libre, ne se propage pas dans le matériau. Elle est créée au passage de l'onde incidente de fréquence  $\omega$ . Ces deux ondes libre et forcée vont donc interférer tout au long de leur propagation au sein du matériau. Le transfert d'énergie  $\omega \rightarrow 2\omega$  sera optimal lorsque ces deux ondes oscilleront en phase, c'est à dire lorsque  $\Delta k = 0$ . On appelle cette condition l'accord de phase. La condition d'accord de phase est vectorielle et peut s'écrire:

$$2\vec{k}(\omega) - \vec{k}(2\omega) = 0 \quad (1.35)$$

$\vec{k}(\omega)$  et  $\vec{k}(2\omega)$  sont les vecteurs d'onde des ondes fondamentale de pulsation  $\omega$  et doublée de pulsation  $2\omega$  respectivement.

Ainsi, pour le doublement de fréquence, l'accord de phase se traduit par une condition sur les indices de réfraction aux fréquences  $\omega$  et  $2\omega$ . En écrivant les modules des vecteurs en fonction des fréquences et des indices vus par les ondes, on a:

$$2\vec{k}(\omega) - \vec{k}(2\omega) = 0 \quad (1.36)$$

Où  $n\omega = n(\omega)$ ,  $n2\omega = n(2\omega)$  sont les indices vus par les ondes fondamentale et doublée et  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

Ceci implique que la condition d'accord de phase aura lieu lorsque :

$$n(2\omega) - n(\omega) = 0 \quad (1.37)$$

Il faut cependant remarquer que, si l'on travaille dans la région de transparence des matériaux, la condition des indices n'est jamais vérifiée à cause de la dispersion normale ( $n_{\omega} < n_{2\omega}$ ). L'utilisation des matériaux anisotropes biréfringents se révèle donc nécessaire si l'on veut remplir les conditions d'accord de phase.

Le respect de cette condition est très important lors de la conversion de l'onde fondamentale dans la mesure où un faible écart de la propagation de l'onde de second harmonique par rapport à sa direction optimale de propagation entraîne une baisse considérable de l'efficacité de la SHG [2].

### 3.2.6. Désaccord de phase

L'onde incidente de pulsation  $\omega$  se propage dans le milieu avec la vitesse de phase  $v_{\omega} = c/n(\omega)$ . Elle génère sur son passage une onde réponse de pulsation  $\omega$ , qui se propage, elle aussi, à la vitesse de phase  $v_{\omega}$ , et avec laquelle elle est en phase et interfère constructivement. Cela donne l'onde totale de pulsation  $\omega$  se propageant dans le milieu. L'onde incidente génère aussi une onde de pulsation  $2\omega$  se propageant avec la vitesse de phase  $v_{2\omega} = c/n(2\omega)$ . A cause du phénomène de dispersion, on a généralement  $n(2\omega) \neq n(\omega)$  et donc des vitesses différentes pour l'onde incidente et pour l'onde de fréquence double. Cela signifie que l'onde de fréquence double est en avance ou en retard par rapport à l'onde qui lui donne naissance : il y a un désaccord de phase entre ces deux ondes, qui empêche l'interférence constructive entre l'onde de pulsation  $2\omega$  créée en un point et celle arrivant en ce point après avoir été créée un peu plus en amont.

Il peut être exprimé par :

$$\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda(\omega)}(n_{2\omega} - n_{\omega}) \quad (1.38)$$

### 3.3. Phénomènes d'optique non linéaires du troisième ordre

Nous allons à présent nous intéresser aux effets associés au terme du troisième ordre de la susceptibilité non linéaire. Dans ce cas-là, la polarisation dépend du cube de l'amplitude du champ électrique ( $P^{(3)} = \chi^{(3)}E^{(3)}$ ), ce qui peut donner lieu à un certain nombre de phénomènes d'optique non linéaire différents.

#### 3.3.1. Origine des effets cubiques

En présence d'effets non linéaires provenant d'une source excitatrice intense comme le laser, le matériau devient le siège d'un certain nombre de processus (échauffement, électrostriction) qui peuvent se produire et conduire à des changements de propriétés.

Il existe différents mécanismes qui peuvent contribuer à la réponse non linéaire du troisième ordre. On peut isoler quatre contributions à l'indice non linéaire ayant différentes origines :

Electro-strictive, nucléaire, électronique et thermique [10] :

- Les processus électroniques très rapides, de l'ordre de la femto-seconde  $\tau \approx 10^{-15}$  s. Ils sont dus à la distorsion du nuage électronique sous l'effet du champ électrique et du potentiel créé par le squelette moléculaire figé.
- Les processus nucléaires sont dus aux vibrations et rotations des molécules. Leurs lentes mobilités par rapport aux mouvements électroniques induisent des temps de réponse qui peuvent être beaucoup plus longs (entre 100 fs et quelques nanosecondes)
- Les processus électro-strictifs sont dus aux propagations d'ondes acoustiques induites par le faisceau laser dans le matériau. Les temps de réponse de ces effets sont typiques du temps de parcours d'une onde acoustique dans un matériau, c'est-à-dire de l'ordre de la nanoseconde.
- Les processus thermiques (variation de température induite par absorption): dans un milieu absorbant, l'énergie absorbée finit par retourner à la translation et provoque une élévation locale de la température et par conséquent une variation de l'indice de réfraction. Ce processus généralement lent est par contre très souvent très efficace.

### 3.3.2. Triplage de fréquence

On peut décrire le triplage de fréquence ou aussi la génération de la troisième harmonique (THG) comme un événement de diffusion non linéaire combinant trois photons d'énergie  $\omega$  pour donner un photon d'énergie  $3\omega$ . L'expression "troisième harmonique" vient du fait que pour une longueur d'onde initiale (fondamentale), on génère la longueur d'onde trois fois plus petite. On obtient donc une fréquence trois fois plus importante.

Ce phénomène n'a lieu que lorsque les trois photons arrivent sur la molécule dans un intervalle de temps très court, c'est-à-dire si l'intensité instantanée du faisceau excitateur est très importante.

Le processus peut également être représenté en termes d'excitation des molécules du milieu :

Une molécule donnée est excitée jusqu'à un niveau « virtuel » qui ne correspond pas à l'un de ses états propres. Cet état est donc instable et la molécule diffuse instantanément un photon d'énergie triple sans absorber d'énergie.

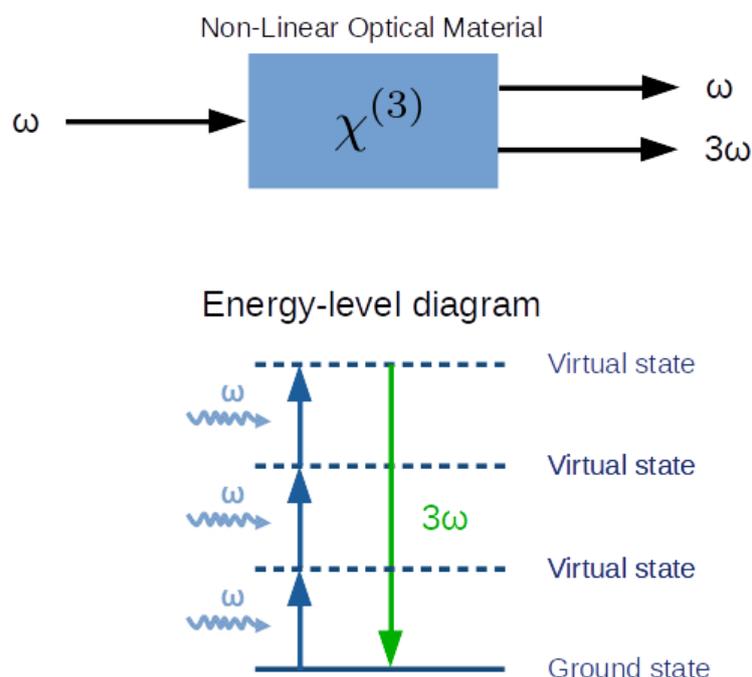


Figure 16 : Diagramme quantique du processus de génération de troisième harmonique.

La génération de troisième harmonique est un phénomène bien compris et relativement bien modélisé. Comme pour la génération de deuxième harmonique, il est nécessaire d'avoir une condition d'accord de phase qui permette le recouvrement entre le faisceau à la fréquence fondamentale et le faisceau naissant à l'harmonique trois. Cette condition peut être satisfaite dans des matériaux anisotropes.

### 3.3.3. L'absorption à deux photons

L'absorption à deux photons a été prévue théoriquement en 1931 par Maria Göppert-Mayer à partir d'un traitement perturbatif de l'Hamiltonien d'interaction entre une onde lumineuse et la matière [11]. C'est durant sa thèse en physique, qu'elle a démontré théoriquement l'existence de ce phénomène (ADP) en 1929. La première mise en évidence expérimentale de ce phénomène n'a eu lieu que 30 ans plus tard lors de l'apparition des lasers.

Dès lors, de nombreux autres travaux et théoriques se sont évertués à décrire ce processus et l'on trouve dans la plupart des livres d'optique non linéaire différents modèles à même de l'illustrer [2][3][12].

L'absorption à deux photons (ADP) est un effet non linéaire du troisième ordre. C'est un processus optique par lequel deux photons sont absorbés simultanément pour permettre à un système de passer d'un état d'énergie inférieure (ou état fondamental) à un état d'énergie plus élevée (état excité). Voir la figure ci-dessous :

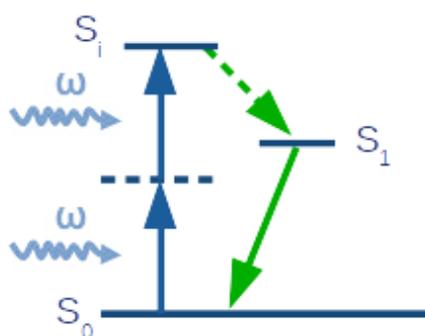


Figure 17 : Schématisation de l'absorption à deux photons avec une onde incidente de fréquence  $\omega$ .

La différence d'énergie entre les états inférieurs et supérieurs impliqués de la molécule est égale à la somme des énergies des deux photons.

Aux basses longueurs d'onde, les photons sont absorbés par le matériau au cours des transitions électroniques entre bande de valence et de conduction. Aux hautes longueurs d'ondes, l'absorption des photons se fait par les vibrations interatomiques du matériau.

La probabilité du processus d'absorption à deux photons est plus faible en comparaison à l'absorption à un photon, d'où la nécessité d'utiliser une source lumineuse suffisamment intense. Et puisqu'il s'agit d'un processus du troisième ordre, il sera évident de s'intéresser à la susceptibilité non linéaire  $\chi^{(3)}$  qui représente un nombre complexe et qui peut s'écrire sous forme :

$$\chi^{(3)} = \chi'^{(3)} + i\chi''^{(3)} \quad (1.39)$$

La partie réelle de cette susceptibilité non linéaire du troisième ordre  $\chi'^{(3)}$  est plus connue sous le nom d'indice non-linéaire car elle est responsable des variations non linéaires de l'indice de réfraction. Elle intervient dans de nombreux effets comme l'auto-focalisation ou la bistabilité.

Cette partie réelle est reliée à l'indice de réfraction non linéaire  $n_2$  par la relation [13] :

$$\chi'^{(3)}(esu) = \frac{10^{-6}cn_0^2}{480\pi^2} \gamma \quad (1.40)$$

Où  $n_0$  représente l'indice linéaire de réfraction du milieu et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

Quant à la partie imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre  $\chi^{(3)}$ , elle correspond aux processus impliquant des transferts d'énergie et liée aux phénomènes d'absorption non linéaire, c'est l'absorption à deux photons. Le coefficient de l'absorption non linéaire  $\beta$  est relié à cette partie imaginaire par la relation suivante :

$$\chi^{(3)}(esu) = \frac{10^{-7} c^2 n_0^2}{96 \pi^2 \omega} \beta \quad (1.41)$$

Où  $\omega$  représente la pulsation de l'onde incidente.

### 3.3.4. Applications du processus d'ADP

De nombreuses applications ont été développées à partir du processus de l'absorption à deux photons (ADP), telles que la limitation optique, le stockage optique 3-D de l'information, l'imagerie biomédicale, la micro-fabrication (Figure 18) et la thérapie photo-dynamique [14][15].

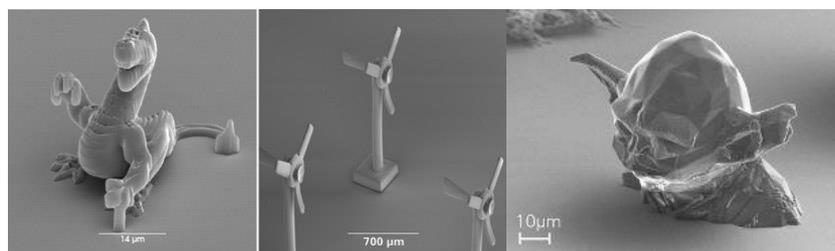


Figure 18 : Micro-fabrication d'objets en 3D par photo-polymérisation induite par excitation à deux photons.

Elle peut également être mise à profit pour envisager la création de circuits optiques de très faibles dimensions, dans lesquels la lumière sera non seulement canalisée mais également traitée et distribuée, ouvrant ainsi, pour le futur, la voie à des circuits optiques intégrés organiques.

### 3.3.5. Effet Kerr optique

Découvert en 1875 par le physicien écossais John Kerr, l'effet Kerr est l'un des processus non linéaires d'ordre trois. C'est une biréfringence causée par la polarisation électronique et nucléaire des molécules sous l'effet de la lumière. La réponse électronique est essentiellement instantanée, alors que la polarisation nucléaire implique une réorientation des molécules.

Lorsque le champ électrique est interrompu, la biréfringence d'origine électronique disparaît instantanément, alors que la décroissance de la biréfringence nucléaire nécessite à nouveau la réorientation moléculaire.

Ce phénomène se réfère à la dépendance en intensité de l'indice de réfraction. Il se traduit par une modulation de l'indice de réfraction du milieu non linéaire en fonction de l'intensité de l'onde qui traverse le matériau. C'est cet effet qui est à l'origine de l'auto-focalisation (self-focusing) des faisceaux lasers de très forte intensité.

La modulation de l'indice de réfraction due à l'effet Kerr optique devient alors

$$n = n_0 + n_2 |E^2| \quad (1.42)$$

Où  $n_0$  représente l'indice de réfraction linéaire du milieu,  $|E^2|$  est la moyenne temporelle quadratique du champ, par exemple le carré de l'amplitude du champ dans le cas harmonique [16]. Où  $n_2$  est le coefficient non-linéaire caractéristique du matériau.

Dans sa plus simple forme, l'indice  $n_2$  est couramment défini comme :

$$n = n_0 + n_2 I \quad (1.43)$$

On peut isoler quatre contributions à l'indice non linéaire ayant différentes origines qu'on a détaillé auparavant. Et donc, l'indice non linéaire peut aussi prendre la forme suivante :

$$n_2 = n_{2\text{électronique}} + n_{2\text{nucléaire}} + n_{2\text{électrostréctive}} + n_{2\text{thermique}} \quad (1.44)$$

L'indice de réfraction non linéaire  $n_2$  est directement relié à la partie réelle de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois  $\chi^{(3)}$ .

## 4. Conclusion

L'optique non linéaire se base sur l'interaction rayonnement/matière dans le cas de l'utilisation d'intensités d'éclairement élevées. Sous l'effet de champs intenses, les propriétés optiques du matériau sont modifiées, et cela peut, en retour, agir sur l'onde ou les ondes électromagnétiques qui le traversent.

Nous avons présenté brièvement au cours de ce chapitre différentes approches rapportées dans la littérature portant sur les phénomènes de l'optique non linéaire en introduisant la notion de polarisation et de susceptibilité non linéaire, ainsi que l'origine physique de la non linéarité microscopique et macroscopique et les différents types d'interaction non linéaire. Cela nous a conduit à l'étude de la propagation non linéaire qui génère des phénomènes dus aux non linéarités du matériau.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux propriétés particulières des susceptibilités non linéaires du deuxième et troisième ordres des composés organiques et organométalliques qui seront détaillés dans les chapitres qui suivent.

## 5. Bibliographie

- [1] R. Sutherland, Handbook of Nonlinear Optics, 2nd Edition, Marcel Dekker, 2003.
- [2] Y. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, Wiley-Interscience, 1984.
- [3] R. Boyd, Nonlinear optics, Academic press, INC., 1992.
- [4] D.A. Kleinman, Phys. Rev. 26 (1962) 1977
- [5] N. Bloembergen, Nonlinear Optics, W.A. Benjamin Inc. (1965).
- [6] R. W. BOYD, Nonlinear Optics, Academic Press, San Diego, 2 ed., 2003.
- [7] P. N. Butcher et D. Cotter, The Elements of Nonlinear Optics (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1990).
- [8] Dmitriev V.G., Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer (1997).
- [9] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, and C. M. Savage, Phys. Rev. Lett., vol. 8, pp. 21–22, Jan. 1962.
- [10] A. Royon, L. Canioni, B. Bousquet, M. Couzi, V. Rodriguez, C. Rivero, T. Cardinal, E. Fargin, M. Richardson and K. Richardson, Phys. Rev B. (2007), 75, 104207
- [11] M. Göppert-Mayer, Ann. Phys., 273–294 (1931).
- [12] P. N. Butcher et D. Cotter, The Elements of Nonlinear Optics (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1990).
- [13] S. Couris, E. Koudoumas, A.A. Ruth, S. Leach, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 28 (1995) 4537.
- [14] Kawata, S. et al., Nature, 2001, 412, 697.
- [15] I. Wang, M. Bouriau, P.L. Baldeck, Optics Letters, Vol. 27, No. 15, 2002, pp. 1348-1350.
- [16] G. P. Agrawal, Nonlinear Fiber Optics, Academic Press, San Diego, 3 ed., 2001.
- [17] M. Born, and E. Wolf, Principles of optics, Pergamon Press, Oxford, 5 (1986)
- [18] A. Yariv, and P. Yeh, Optical waves in crystals, Wiley, New York (2003)
- [19] B. Boulanger, and J. Zyss, Chapter 1.7 : Nonlinear optical properties, in International tables for cristallography, International Union of Cristallography, Kluwert Academic, Dordrecht (2003)
- [20] J. Luc : Propriétés optiques non linéaires et structuration photo-induite de nouveaux complexes organométalliques à base de ruthénium, Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2008
- [21] H. El Ouazzani : Propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre de nouveaux systèmes organiques conjugués de type push-pull, Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2012
- [22] M. Joffre : Optique non-linéaire en régimes continu et femtoseconde, Ecole Polytechnique, CNRS, INSERM, 2009

# Chapitre 2 : Description des outils et méthodes expérimentaux pour la caractérisation optique linéaire et non linéaire.

## 1. Introduction

Le chapitre précédent nous a permis de définir le domaine de l'optique non linéaire, de connaître les différents mécanismes qui peuvent conduire à un ou des phénomènes produits dans ce cadre. Le but poursuivi dans ce manuscrit est de mesurer ainsi que de calculer les paramètres permettant d'aboutir aux informations sur l'origine d'une non linéarité optique produite au sein d'un système quelconque.

Ce chapitre a donc pour but de présenter en détail les méthodes expérimentales en s'appuyant sur les études expérimentales et théoriques de la littérature. Nous allons donc exposer les processus expérimentaux intervenant dans notre étude, ainsi que les techniques utilisées pour étudier les effets optique linéaires et non linéaires du deuxième et troisième ordre.

D'abord nous allons présenter les techniques expérimentales pour caractériser les propriétés optiques linéaires, ensuite nous décrirons des méthodes de préparations des couches minces et enfin nous exposerons les différentes techniques expérimentales de caractérisations des propriétés optiques du second et troisième ordre ainsi que les modèles théoriques disponibles.

## 2. Caractérisations linéaires expérimentales, spectres d'absorption UV-Visible

### 2.1. Généralité sur l'absorption linéaire

Lorsqu'un matériau est soumis à une onde lumineuse d'intensité  $I_0$  (Figure 19) celle-ci peut être diffusée ( $I_d$ ), réfléchi ( $I_r$ ), absorbée ( $I_a$ ) ou transmise ( $I$ ). L'intensité  $I$  de la lumière transmise est donc inférieure à  $I_0$ . Le rapport de ces deux intensités (l'intensité transmise et incidente) peut nous informer autant sur la valeur de l'absorbance ( $A$ ) que de celle de la transmission ( $T$ ), pour un matériau quelconque. Et cette quantité est mesurable par la technique d'absorption UV-Visible. Cette dernière nous renseigne sur les transitions électroniques et peut pareillement donner des informations sur la concentration d'un milieu.

Le pic d'un spectre d'absorbance est caractérisé par sa longueur d'onde,  $\lambda$ , exprimée en nm et son intensité caractérisée par son coefficient d'extinction molaire,  $\epsilon$ .

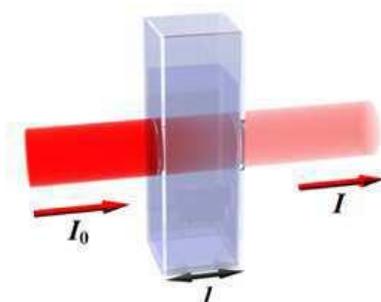


Figure 19 : Illustration du faisceau de lumière incident  $I_0$  traversant une cuvette de quartz. Le faisceau sortant est désigné par  $I$ .

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. Ainsi plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme suivante:

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (2.1)$$

L'absorbance du composé est définie pour chaque longueur d'onde par :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) \quad (2.2)$$

$T$  (qui n'a pas d'unité) est la transmission de l'échantillon à la longueur d'onde ( $\lambda$ ) choisie. Il y a bien une dépendance logarithmique entre  $T$  et l'absorbance  $A$ .

$$A = \epsilon l C \quad (2.3)$$

$\epsilon$  (la lettre grecque epsilon) représente l'absorptivité molaire, aussi parfois appelé coefficient d'extinction molaire, ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $C$  est la concentration de la solution ( $\text{mol/L}$ ) et  $l$ , la distance parcourue par le faisceau dans l'échantillon, soit la largeur de la cuvette ( $\text{cm}$ ).

## 2.2. Spectres d'absorption UV-Visible

La première étape de la caractérisation des échantillons consiste à déterminer la bande d'absorption des composés étudiés. Un spectre UV-Vis est en règle générale le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (usuellement en nm).

Les spectres d'absorption UV-Visible durant ce travail ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Lambda 19. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm et les coefficients d'extinction molaire,  $\epsilon$ , en  $L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$ .



Figure 20 : Spectrometre Perkin Elmer Lambda

## 3. Méthodes de préparation des couches minces

Les matériaux élaborés sous forme de couches minces ont connu un grand succès au cours des deux dernières décennies dans le domaine de la recherche et aussi en application, car la surface de ces couches peut être responsable de nombreuses propriétés. Une majorité des scientifiques préfèrent utiliser aussi l'expression « films minces ».

Les propriétés physiques des matériaux sont étroitement liées à leur micro/nanostructure. Le contrôle de la croissance des couches minces nous permet de mieux comprendre les comportements de ces nouveaux matériaux [1].

La préparation de couches homogènes et de bonne qualité est indispensable afin de pouvoir mener ce travail de recherche dans des bonnes conditions.

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné [2]. Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie ou sa taille.

### 3.1. La technique de « Spin-coating »

Le spin-coating est une méthode rapide et peu coûteuse pour produire des couches homogènes. Elle a l'avantage de la facilité de mise en œuvre. Elle consiste à déposer quelques gouttes de la solution sur le substrat et faire tourner l'échantillon une première fois assez lentement pour étaler la goutte entièrement sur la plaque et une deuxième fois à vitesse élevée pour évaporer le solvant et ajuster l'épaisseur [3].

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la figure ci-dessous (Figure 21) :

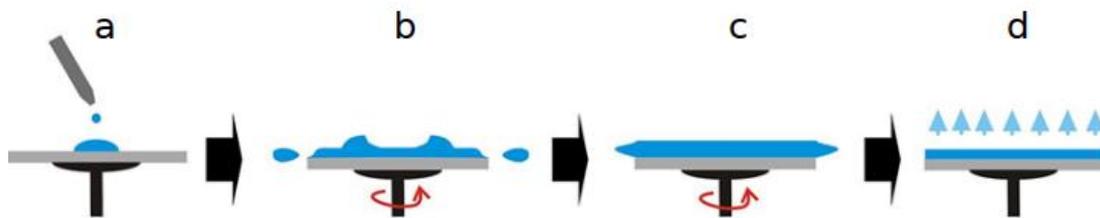


Figure 21 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la technique de spin-coating.

- a. le dépôt de la solution
- b. le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support
- c. la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme
- d. l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

L'épaisseur du film peut être ajustée en faisant varier la vitesse de rotation, le temps de rotation, et la concentration de la solution utilisée. Les substrats fréquemment utilisés sont des lames de verre. La première étape consiste à nettoyer le substrat. Le nettoyage dépend de la nature de celui-ci. Il est donc placé successivement dans des bains d'acétone puis agité par ultrasons. Ce dernier étant particulièrement volatil, son usage facilite le séchage du substrat.

L'utilisation de ces substrats est un avantage pour l'étude des non linéarités optiques du second ordre, car c'est une structure amorphe qui ne génère donc pas de seconde harmonique, mais également pour les non linéarités du troisième ordre puisqu'il génère un signal de troisième harmonique relativement faible.

### 3.2. La technique de dépôt par laser pulsé (PLD)

L'histoire de l'ablation laser débute en 1965 avec la réalisation de couches pour l'optique par Smith et Turner en utilisant comme source d'évaporation un laser à rubis [4]. Ce n'est qu'en 1987, après le succès des films minces supraconducteurs à haute température critique, que la PLD a acquis une grande notoriété au sein de la communauté scientifique. Depuis, le nombre de publications s'appuyant sur cette technique augmente d'une

Guichaoua Dominique | Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand « iminopyridine azobenzène »

manière quasi-exponentielle d'année en année. Cette technique est souvent plus connue par son nom anglais : « Pulsed laser deposition » (PLD). La méthode consiste à diriger un faisceau laser pulsé (UV et non IR pour éviter de surchauffer le matériau) sur une cible constituée du matériau à déposer ; au contact de ce faisceau, de la matière va s'arracher pour venir se déposer sur le substrat placé en face de l'impact laser.

La Figure 22 représente le dispositif expérimental du processus de dépôt par laser pulsé. Un faisceau laser à excimer XeCl pulsé ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ , durée d'impulsion = 10 ns, taux de répétition = 10 Hz) est utilisé comme faisceau incident sur une cible tournante avec un angle de  $45^\circ$  et un diamètre du faisceau autour de 0,1 mm. Un moteur pas à pas est utilisé pour la rotation de la cible à la vitesse de 10 tours par minute.

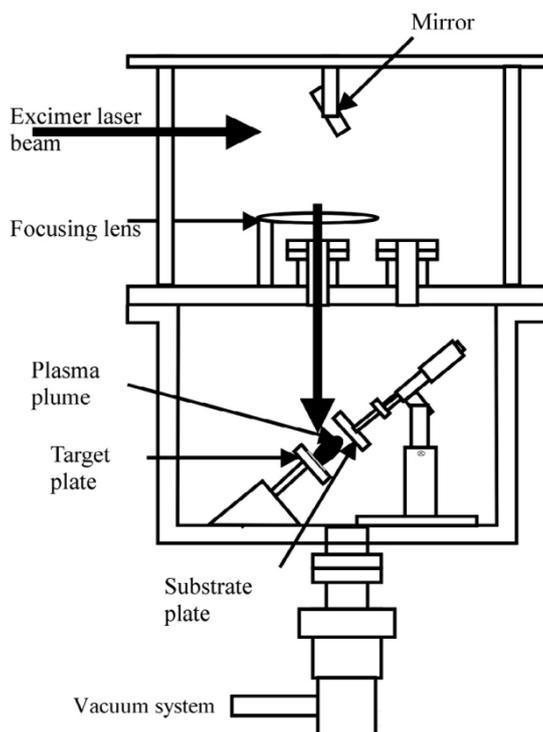


Figure 22 : Configuration expérimentale du processus PLD.

Au cours de ce processus un plasma composé d'électrons, d'ions, d'atomes et d'espèces excitées est produit. Bien que l'ionisation fractionnée du plasma naissant à partir d'oxydes métalliques soit relativement faible, les ions peuvent jouer un rôle important dans le processus de dépôt de couches minces. La mesure des temps de vol (TOF) par spectrométrie de masse est l'une des meilleures méthodes pour l'étude du plasma. La résolution du spectromètre à temps de vol dépend de plusieurs paramètres, à savoir la tension du répulseur et la durée de l'impulsion du répulseur [18-20].

La répartition temporelle des espèces ablatées dans la panache du plasma est très importante pour comprendre les processus PLD et aussi le dépôt des couches minces.

Cette technique de dépôt permet d'obtenir des films de meilleure qualité que ceux obtenus avec d'autres méthodes de dépôt comme l'évaporation ou la pulvérisation cathodique ou bien encore par le procédé sol-gel. Les principaux avantages de cette technique sont la possibilité d'obtenir des films de haute densité, avec une stœchiométrie contrôlée, de manière relativement simple comparée à d'autres méthodes de dépôts sous vide et sans contamination extérieure.

## 4. Caractérisations optiques non linéaires expérimentales

### 4.1. La génération de la seconde harmonique

#### 4.1.1. Montage expérimental

La caractérisation des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux des matériaux est alors faite par la technique de génération de la seconde harmonique (SHG). Autrement dit, La méthode des franges de Maker sera utilisée pour déterminer l'intensité du signal de la seconde harmonique en fonction de l'angle incident  $\theta$ . Le principe de cette technique a été développé au chapitre 1.

Par conséquent, pour obtenir un signal détectable, il est nécessaire d'utiliser d'une part des champs optiques intenses, et d'autre part de disposer d'un détecteur de grande sensibilité. On utilise généralement un laser impulsif (forte puissance) ainsi qu'un photomultiplicateur pour détecter l'intensité de l'onde harmonique.

Le montage utilisé pour les expériences de la génération de la seconde harmonique est schématisé sur la figure suivante (Figure 23) :

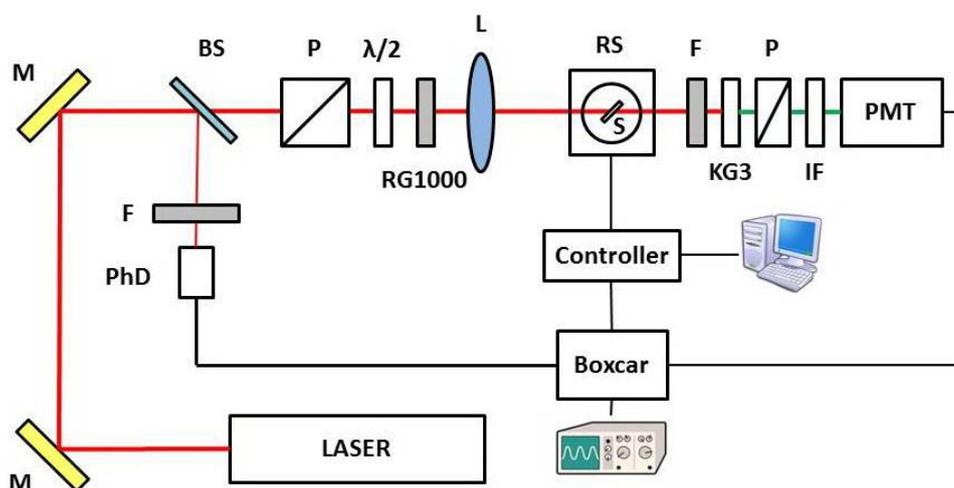


Figure 23 : Le montage principal des mesures de la génération de la seconde harmonique (SHG):

BS 1 , BS 2 - lames séparatrices, PhD - photodiode,  $\lambda/2$ - lame demi-onde, P- polariseur, A-analyseur, L- lentille, RS-moteur de rotation, F- filter/s, PMT- tube photomultiplicateur.

Pour cette technique, l'excitation est assurée par un laser Nd:YAG en mode-locked qui produit des impulsions en régime picoseconde, à une longueur d'onde de 1064 nm, d'une durée de 30 ps, à un taux de répétition de 10 Hz. Deux lames séparatrices (BS) prélèvent une partie du faisceau incident sur une première photodiode (Ph1) pour synchroniser l'acquisition. La direction de la polarisation ayant une influence sur les propriétés non-linéaires, il est nécessaire de pouvoir ajuster la polarisation incidente sur l'échantillon. Nous avons donc inséré un ensemble constitué d'un polariseur de Glan-Taylor (P) et d'une lame demi-onde ( $\lambda/2$ ) afin que l'intensité et la polarisation soient précisément ajustées. Une lentille convergente (L), de distance focale 250 mm, permet de focaliser le faisceau sur l'échantillon dont l'axe de rotation est placé près du foyer de cette lentille. Une platine de rotation (RS) motorisée, fixée sur une platine de translation manuelle de façon à optimiser la position de l'axe de rotation de l'échantillon vis-à-vis du faisceau laser incident, permet la rotation de l'échantillon. Un

deuxième polariseur, positionné juste après l'échantillon, offre la possibilité de changer la direction de polarisation de détection entre S et P. Cela nous permet l'étude des différentes configurations de polarisations. Ensuite, l'onde continue sa propagation vers un ensemble filtrant constitué d'un filtre (KG3) pour couper le faisceau fondamental et un filtre sélectif interférentiel à 532 nm (FL532) pour préserver que le signal SHG. La détection du signal doublé est assurée par un tube photomultiplicateur (PMT) connecté à un oscilloscope numérique synchronisé avec le laser et à un ordinateur afin d'enregistrer le signal. La programmation des procédures de commande et d'acquisition utilise le logiciel Labview. Il nous est ensuite possible de tracer le signal de la seconde harmonique en fonction de l'angle incident. Des filtres (ND) de Densité Neutre sont toujours placés avant le PMT pour éviter la saturation.

Dans ce dispositif expérimental utilisé afin de mettre en évidence la génération de la seconde harmonique, l'échantillon à étudier se présente sous la forme de couches minces.

#### 4.1.2. Vérification expérimentale

Pour vérifier notre montage expérimental de la génération de la seconde harmonique, nous avons réalisé l'expérience sur une lame de quartz en tant qu'échantillon dont l'épaisseur est 0,5 mm.

Le quartz est un matériau dont les propriétés optiques non linéaires ainsi que la courbe qui représente l'intensité du signal doublé en fréquence en fonction de l'angle incidente sont parfaitement connues.

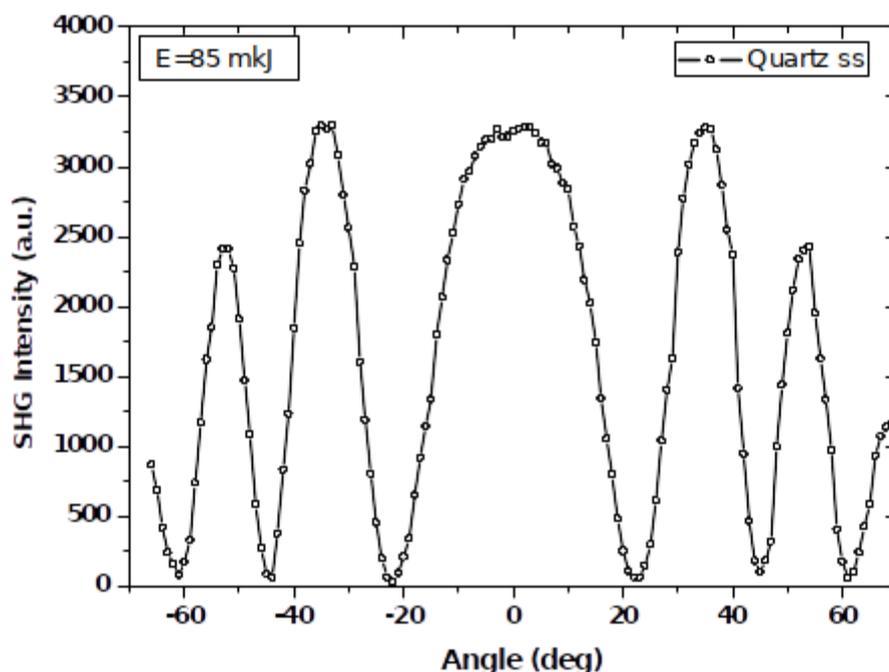


Figure 24 : Franges de Maker expérimentales obtenues sur une lame de quartz.

La courbe continue de la Figure 24, montre les franges de Maker obtenues sur une lame de quartz d'une manière expérimentale. L'utilisation d'un matériau de référence comme le quartz nous permet non seulement de vérifier l'alignement de notre dispositif expérimental mais aussi de calibrer ce dispositif.

### 4.1.3. La technique « Corona poling »

Un milieu non linéaire doit être non-centrosymétrique afin d'optimiser l'efficacité de conversion de l'onde fondamentale vers l'harmonique. Afin de briser la centrosymétrie pour certains milieux, il faut chauffer le matériau et l'orienter. Cette brisure de symétrie est faisable avec la technique appelée « Corona poling ». Le poling thermique par effet corona, dit « Corona poling », est connu pour permettre l'orientation de chromophores à la surface d'une couche mince et pour améliorer les propriétés optiques non linéaires du second ordre du matériau non linéaire constituant cette couche [7]. La méthode de Corona poling est largement utilisée, et correspond au traitement thermique sous champ électrique [8]. Elle est basée sur l'application d'un champ électrique statique, tout en chauffant le film à une température proche de sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) afin d'augmenter la mobilité des chromophores.

Puis, tout en maintenant l'application du champ électrique statique, le système est refroidi à température ambiante [9]. De cette façon, même lorsque le champ électrique statique est coupé, l'orientation du moment dipolaire reste figée durant une longue période qui est fonction de la structure chimique et de la  $T_g$  des systèmes.

Le montage expérimental permettant l'orientation des molécules est représenté par la figure suivante (Figure 25) :

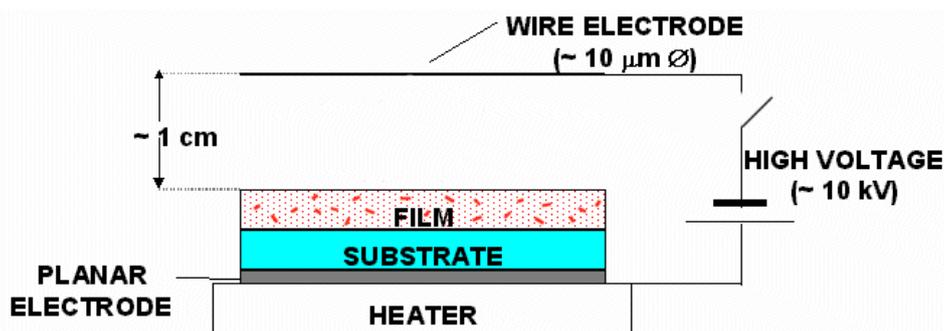


Figure 25 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour corona poling.

On peut donc résumer le principe de cette technique par les trois étapes successives et dans différents intervalles de temps :

1. Thermalisation : Le système est chauffé à la température de transition vitreuse  $[0, t_1]$ .
2. Application de la tension : une fois l'équilibre thermique atteint, la haute tension est appliquée  $[t_1, t_2]$ . Cette dernière n'est désactivée que lorsque la température du système avoisine la température ambiante.
3. Refroidissement : Le système est refroidi à température ambiante  $[t_2, t_3]$ .

Techniquement, l'échantillon qui se présente sous forme de couche mince est soumis à une haute tension ( $\sim 4,5$  kV). Le champ est appliqué par le biais d'une électrode en forme de pointe. L'utilisation d'une pointe est préférable à l'utilisation d'électrodes de contact, car elle présente moins de contraintes et est moins sensible aux défauts du film qui peuvent induire un claquage du diélectrique et un court-circuit [11].

L'orientation des molécules permet alors d'augmenter de manière significative l'efficacité de certains processus, dont la génération de second harmonique fait partie.

## 4.2. Modèles théoriques de calcul de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux

Cette section présente le principe de la mesure de la susceptibilité non linéaire du deuxième ordre  $\chi^{(2)}$ . Beaucoup de travaux de recherche théoriques et des calculs ont été faites afin de déterminer cette grandeur. La caractérisation optique non linéaire est faite par la technique SHG. Il existe différents modèles théoriques permettant de remonter à la valeur de  $\chi^{(2)}$  et qui traitent aussi différents cas de matériaux, soit en solution, couche mince, en poudre, matériau massif, etc...

### 4.2.1. Modèle de Kurtz et Perry

Le modèle de Kurtz et Perry a été conçu théoriquement en 1968 pour des poudres microcristallines [18]. Le principe de ce modèle est de calculer les propriétés optiques non linéaires macroscopiques de deuxième ordre d'une poudre à l'aide d'une comparaison avec celle d'une référence qui est dans ce cas-là, une poudre jaune nommée POM (ou 3-méthyl-4-nitropyridine-1-oxide). Cependant, le seul inconvénient de ce modèle est lié la cristallisation de l'échantillon à étudier, c'est-à-dire que la taille des cristallites a une influence sur l'accord de phase qui joue un rôle très important dans la génération du signal de la seconde harmonique.

Les deux susceptibilités non linéaires d'ordre deux sont liées comme suit :

$$\frac{\chi^{(2)}}{\chi_{POM}^{(2)}} = \left( \frac{I^{2\omega}}{I_{POM}^{2\omega}} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

$\chi^{(2)}$  et  $\chi_{POM}^{(2)}$  représentent respectivement les susceptibilités électriques non linéaires de deuxième ordre de l'échantillon à étudier et la référence (POM) avec  $\chi_{POM}^{(2)} = 12,0 \text{ pm/v}$  [19].  $I^{2\omega}$  et  $I_{POM}^{2\omega}$  sont respectivement les intensités maximales des enveloppes du signal de second harmonique mesuré du matériau à étudier et de la référence (POM).

### 4.2.2. Modèle de Lee

Le modèle simplifié de Lee et al. [12] est utilisé pour des couches minces et basé sur la comparaison des propriétés ONL macroscopiques de l'échantillon étudié avec celles du matériau de référence qui est dans ce cas-là, une lame de cristal de quartz de 0,5 mm d'épaisseur. Ce modèle simplifié prend en compte l'épaisseur du film  $d$  et la longueur de cohérence du quartz  $l_{c,q}$  :

$$\chi^{(2)} = \chi_{Quartz}^{(2)} \left( \frac{2}{\pi} \right) \left( \frac{l_{c,Quartz}}{d} \right) \left( \frac{I^{2\omega}}{I_{Quartz}^{2\omega}} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

$\chi^{(2)}$  et  $\chi_q^{(2)}$  représentent respectivement les susceptibilités électriques non linéaires du deuxième ordre du matériau étudié et du quartz,  $I^{2\omega}$  et  $I_q^{2\omega}$  désignent respectivement les intensités maximales de l'enveloppe du signal de second harmonique du matériau à étudier et du quartz.

Il est nécessaire de disposer d'un matériau de référence pour normaliser l'amplitude des franges obtenues pour l'échantillon étudié. La référence utilisée est donc le quartz, dont la susceptibilité non linéaire d'ordre deux est connue et vaut ( $\chi_q = 1 \text{ pm/V}$ ) [13].

La longueur de cohérence est aussi donnée par l'expression suivant :

Guichaoua Dominique | Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand « iminopyridine azobenzène »

$$l_{c,Quartz} = \frac{\lambda_{\omega}}{4(n_{q(2\omega)} - n_{q(\omega)})} \quad (2.6)$$

$\lambda_{\omega}$  est la longueur d'onde du faisceau fondamental ( $\lambda_{\omega} = 1064 \text{ nm}$ ),  $n_{q(\omega)}$  et  $n_{q(2\omega)}$  sont respectivement les indices de réfraction du quartz à la longueur d'onde des faisceaux fondamental et de second harmonique généré ( $n_{q(\omega)} = 1,534$  à  $1064 \text{ nm}$  et  $n_{q(2\omega)} = 1,547$  à  $532 \text{ nm}$ ) [14].

#### 4.2.3. Modèle de Jerphagnon et Kurtz

En 1970, Jerphagnon et Kurtz étaient les premiers à avoir donné une description théorique des franges [15] que Maker avait observées [16]. Ils considèrent que la puissance de second harmonique induite par la propagation d'une onde fondamentale non déplétée à travers un cristal de longueur  $L$  est donnée sur la face de sortie par la relation :

$$I_{2\omega} = I_M(\theta) \sin^2(\Psi) \quad (2.7)$$

Avec

$$\Psi = \frac{2\pi}{\lambda_{\omega}} (n_{\omega} \cos \theta_{\omega} - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}) L \approx \frac{\pi}{2} \frac{L}{L_c(\theta)} \quad (2.8)$$

$\Psi$  représente le facteur d'interférence entre les ondes libre et liée, et  $L_c$  la longueur de cohérence dépendant des angles  $\theta_{\omega}$  et  $\theta_{2\omega}$ . L'enveloppe des franges de Maker,  $I_M(\theta)$ , est donnée par :

$$I_M(\theta) = \left( \frac{1}{n_{2\omega}^2 - n_{\omega}^2} \right)^2 (d_{eff}(\theta))^2 I_{\omega}^2 [t_{\omega}(\theta)]^4 T_{2\omega}(\theta) \quad (2.9)$$

Où  $d_{eff}$  est la projection du coefficient non-linéaire effectif sur le champ électrique de l'onde fondamentale.  $t_{\omega}$  et  $T_{2\omega}$  sont reliés aux coefficients de transmission (coefficients de Fresnels) respectifs des ondes à la pulsation  $\omega$  et  $2\omega$ . Ces derniers, peuvent être exprimés selon différents état de polarisation.

Si l'on observe la composante polarisée P de l'onde de second harmonique et dans le cas d'une polarisation S de l'onde fondamentale (perpendiculaire au plan d'incidence), ils valent :

$$t_{\omega}(\theta) = \frac{2 \cos \theta}{n_{\omega} \cos \theta_{\omega} + \cos \theta} \quad (2.10)$$

$$T_{2\omega}(\theta) = \frac{2n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} (n_{\omega} \cos \theta_{\omega} + \cos \theta) (n_{\omega} \cos \theta_{\omega} + n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega})}{(n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} + \cos \theta)^3} \quad (2.11)$$

Dans le cas d'une polarisation P de l'onde fondamentale (parallèle au plan d'incidence), ils valent :

$$t_{\omega}(\theta) = \frac{2 \cos \theta}{n_{\omega} \cos \theta + \cos \theta_{\omega}} \quad (2.12)$$

$$T_{2\omega}(\theta) = \frac{2n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega} (n_{\omega} \cos \theta + \cos \theta_{\omega}) (n_{\omega} \cos \theta_{2\omega} + n_{2\omega} \cos \theta_{\omega})}{(n_{2\omega} \cos \theta + \cos \theta_{2\omega})^3} \quad (2.13)$$

Il est possible d'ajuster les paramètres de ce modèle (indices, coefficients non-linéaires) pour reproduire les partitions de franges expérimentales. Ainsi, nous obtenons une information sur l'ordre d'interférence et donc sur la longueur de cohérence. L'enveloppe  $I_M(\theta)$  est dépendante des coefficients non linéaires du matériau. En choisissant les axes de rotation et les configurations de la polarisation en entrée et en sortie du cristal, il est possible de reconstituer le tenseur non linéaire.

#### 4.2.4. Modèle de Herman et Hayden.

Le modèle théorique de Herman et Hayden a été développé en 1995 pour la caractérisation optique non linéaire des matériaux massifs et des couches minces [17]. Ce modèle fait différence avec ceux développés auparavant par son avantage d'exprimer l'intensité de second harmonique en prenant en compte l'absorption des matériaux aux longueurs d'onde fondamentales et de second harmonique.

$$I_{2\omega} = \frac{128\pi^5}{c\lambda^2} \frac{[t_{af}^{1s}]^4 [t_{fs}^{2p}]^2 [t_{sa}^{2p}]^2}{n_{2\omega}^2 \cos^2 \theta_{2\omega}} I_{\omega}^2 (L\chi_{eff}^{(2)})^2 \exp[-2(\delta_1 - \delta_2)] \frac{\sin^2 \Phi + \sinh^2 \Psi}{\Phi^2 + \Psi^2} \quad (2.14)$$

Où  $I_{\omega}$  et  $\lambda$  représentent respectivement l'intensité lumineuse et la longueur d'onde de l'onde fondamentale,  $\chi_{eff}^{(2)}$  la susceptibilité électrique non linéaire effective du second ordre,  $L$  l'épaisseur du film.  $t_{af}^{1s}$ ,  $t_{fs}^{2p}$  et  $t_{sa}^{2p}$  sont les coefficients de transmission de Fresnel (système air-film-substrat-air) pour les faisceaux fondamental et de second harmonique.

Les angles de phase  $\Phi$  et  $\Psi$  peuvent s'exprimer sous la forme :

$$\Phi = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_{\omega} \cos \theta_{\omega} - n_{2\omega} \cos \theta_{2\omega}) \quad (2.15)$$

$$\Psi = \delta_1 - \delta_2 = \frac{2\pi L}{\lambda} \left( \frac{n_{\omega} k_{\omega}}{\cos \theta_{\omega}} - \frac{n_{2\omega} k_{2\omega}}{\cos \theta_{2\omega}} \right) \quad (2.16)$$

Où  $\theta_{\omega}$  et  $\theta_{2\omega}$  sont respectivement les angles entre les faisceaux fondamental et de second harmonique,  $n_{\omega}$  et  $n_{2\omega}$  respectivement les indices de réfraction des ondes fondamentale et harmonique,  $k_{\omega}$  et  $k_{2\omega}$  respectivement les coefficients d'extinction du matériau non linéaire aux pulsations  $\omega$  et  $2\omega$  [18].

### 4.3. Caractérisations non linéaires expérimentales du troisième ordre

#### 4.3.1. La génération de la troisième harmonique

L'expression "troisième harmonique" vient du fait que pour une longueur d'onde initiale (fondamentale), on génère la longueur d'onde trois fois plus petite. On obtient donc une fréquence trois fois plus importante. Contrairement à la SHG, ce processus ne requière pas de conditions de symétrie et est susceptible de se produire dans tous les matériaux.

Cette technique nous permet d'obtenir des informations sur la susceptibilité non linéaire du troisième ordre en utilisant le même montage expérimental que celui de la génération de la deuxième harmonique décrit dans la partie précédente.

#### 4.3.2. Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est le même que pour la génération de seconde harmonique (Figure 23). La source d'excitation est toujours la même (le laser Nd:YAG) à une longueur d'onde de 1064 nm, d'une durée de 30 ps, et à un taux de répétition de 10 Hz. La différence entre les deux techniques se situe au niveau du filtre sélectif interférentiel, placé après le deuxième polariseur et après le filtre KG3 qui coupe le faisceau fondamental (à 1064 nm). On utilise alors un filtre (FL355) pour préserver alors le signal du troisième harmonique à 355 nm.

La silice, dont la formule chimique est  $\text{SiO}_2$ , est utilisée comme matériau de référence pour le calibrage du montage expérimental de cette technique (THG). C'est un matériau largement utilisé dans les applications optiques et constitue, dans la majeure partie des cas, le matériau de base entrant dans la fabrication de systèmes optiques. La Figure 26 donne un aperçu des franges de Maker de la THG générée par une lame de silice de 1 mm d'épaisseur utilisée comme référence. De façon générale, la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 du  $\text{SiO}_2$  est nulle ou très faible, car c'est un matériau centrosymétrique sur une échelle de plusieurs molécules.

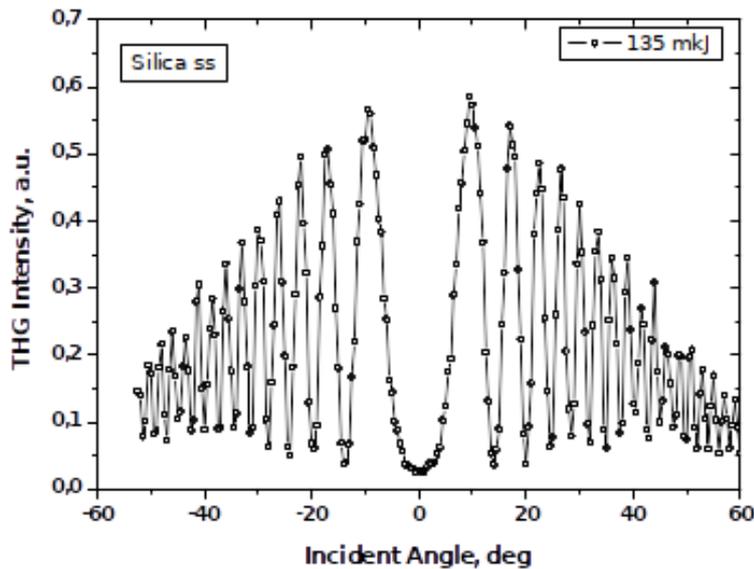


Figure 26 : Frange de Maker obtenu pour le matériau de référence : silice ( $\text{SiO}_2$ ).

## 4.4. Modèles théoriques de calcul de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois

### 4.4.1. Modèle de Kubodera et Kobayashi

Comme nous l'avons vu précédemment, la mesure de franges de Maker nécessite la mesure de l'intensité de SH en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental. Et donc pour la détermination de la susceptibilité non linéaire d'ordre deux, il existe différents modèles théoriques permettant de déterminer l'ordre de grandeur de  $\chi^{(2)}$ . Le même principe s'applique pour la susceptibilité non linéaire d'ordre trois ( $\chi^{(3)}$ ).

Le modèle de Kubodera et Kobayashi a été développé en tenant compte de deux approches, suivant que l'on tienne compte de l'absorption du matériau ou que l'on néglige cette dernière [19][20]. La susceptibilité non linéaire du troisième ordre est donnée, dans le cas où l'absorption du matériau est négligeable, par la formule suivante :

$$\chi^{(3)} = \chi_s^{(3)} \left( \frac{2}{\pi} \right) \left( \frac{l_{c,s}}{d} \right) \left( \frac{I_s^{3\omega}}{I_s^{\omega}} \right)^{1/2} \quad (2.17)$$

$\chi_s^{(3)}$  désigne la susceptibilité non linéaire du troisième ordre de la silice,  $I_s^{3\omega}$  et  $I_s^{\omega}$  désignent respectivement les intensités maximales de l'enveloppe du signal de troisième harmonique du matériau à étudier et de la silice,  $l_{c,s}$  est la longueur de cohérence de silice et  $d$  l'épaisseur de l'échantillon.

$$l_{c,s} = \frac{\lambda_{\omega}}{6(n_s(3\omega) - n_s(\omega))} \quad (2.18)$$

Guichaoua Dominique | Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand « iminopyridine azobenzène »

A une longueur d'onde de 1064 nm, la susceptibilité non linéaire du troisième ordre de la silice  $\chi_s^{(3)}$  est connue et vaut  $\chi_s^{(3)} = 2,0 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ v}^{-2}$  [21][22]

En général, ce modèle compare directement les amplitudes maximales des intensités lumineuses du troisième harmonique du milieu à étudier avec celles du matériau de référence qui est une lame de silice fondue  $\text{SiO}_2$  de 1 mm d'épaisseur.

Cette équation n'est valable que dans le cas où l'absorption du matériau est faible. Dans le cas contraire, où l'absorption devient importante, la relation (2.17) est corrigée en tenant compte de la grandeur liée à l'absorption.

$$\chi^{(3)} = \chi_s^{(3)} \left(\frac{2}{\pi}\right) \left(\frac{l_{cs}}{d}\right) \left(\frac{\frac{\alpha d}{2}}{1 - e^{-\frac{\alpha d}{2}}}\right) \left(\frac{I_{3\omega}}{I_s^{3\omega}}\right)^{1/2} \quad (2.19)$$

Où  $\alpha$  désigne le coefficient d'absorption linéaire du matériau à la longueur d'onde de la troisième harmonique.

#### 4.4.2. Modèle de Kajzar et Messier

Ce modèle traite différentes approches, selon le cas du milieu étudié. Pour un matériau sous forme de couche mince déposé sur substrat et placé entre deux milieux considérés linéaires, l'intensité du troisième harmonique peut s'exprimer sous la forme suivante:

$$I_{3\omega} = \frac{64\pi^2}{c^2} \left[\frac{\chi^{(3)}}{\Delta\varepsilon}\right]_s^2 (I_\omega)^3 \left| e^{i(\varphi_{3\omega}^s + \varphi_\omega^f)} \{T_1 [e^{i\Delta\varphi_s} - 1] + \rho e^{i\phi} T_2 [1 - e^{-i\Delta\varphi_f}]\} + C_{air} \right|^2 \quad (2.20)$$

Avec

$$\rho e^{i\phi} = \left[\frac{\chi^{(3)}}{\Delta\varepsilon}\right]_f / \left[\frac{\chi^{(3)}}{\Delta\varepsilon}\right]_s \quad (2.21)$$

Les indices  $s$  et  $f$  sont utilisés pour indiquer respectivement, le substrat et la couche mince (ou film mince). On utilise le  $f$  pour film mince pour ne pas confondre l'indice  $c$  de couche mince avec par exemple la longueur de cohérence d'indice  $c$ .  $\Delta\varepsilon_s$  et  $\Delta\varepsilon_f$  représentent la dispersion de la constante diélectrique respectivement dans le substrat et dans le film mince [17]. On peut aussi les exprimer sous la forme :

$$\Delta\varepsilon_s = \varepsilon_\omega^s - \varepsilon_{3\omega}^s \quad \text{et} \quad \Delta\varepsilon_f = \varepsilon_\omega^f - \varepsilon_{3\omega}^f \quad (2.22)$$

La différence des angles de phase  $\Delta\varphi_s$  et  $\Delta\varphi_f$  respectivement dans la silice et dans le film mince peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta\varphi_s = \varphi_\omega^s - \varphi_{3\omega}^s = \frac{3\omega d_s}{c} [n_\omega^s \cos \theta_\omega^s - n_{3\omega}^s \cos \theta_{3\omega}^s] \quad (2.23)$$

$$\Delta\varphi_f = \varphi_\omega^f - \varphi_{3\omega}^f = \frac{3\omega d_f}{c} [n_\omega^f \cos \theta_\omega^f - n_{3\omega}^f \cos \theta_{3\omega}^f] \quad (2.24)$$

Où  $d_s$  et  $d_f$  désignent respectivement l'épaisseur du substrat et du film mince.

Pour simplifier l'écriture de l'équation (2.18), les facteurs  $T_1$  et  $T_2$  ont été introduits. Ils sont définis par :

$$T_1 = (t_{12}^\omega t_{23}^\omega)^3 \frac{N_2^{3\omega} + N_2^\omega}{N_2^{3\omega} + N_3^{3\omega}} \quad (2.25)$$

$$T_2 = (t_{12}^\omega)^3 t_{34}^\omega \frac{N_3^{3\omega} + N_3^\omega}{N_3^{3\omega} + N_4^{3\omega}} \quad (2.26)$$

Avec

$$N_j^{\omega,3\omega} = n_j^{\omega,3\omega} \cos \theta_j^{\omega,3\omega} \text{ et } j = 1,2,3,4 \quad (2.27)$$

Les facteurs de transmission  $t_{i,j}^{\omega,3\omega}$  pour l'onde fondamentale ou harmonique entre les milieux  $i$  et  $j$  sont donnés par (en polarisation ss):

$$t_{12}^{\omega} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2^{\omega} \cos \theta_2^{\omega}} \quad (2.28)$$

$$t_{23}^{\omega} = \frac{2n_2^{\omega} \cos \theta_2^{\omega}}{n_2^{\omega} \cos \theta_2^{\omega} + n_3^{\omega} \cos \theta_3^{\omega}} \quad (2.29)$$

$$t_{23}^{3\omega} = \frac{2n_2^{3\omega} \cos \theta_2^{3\omega}}{n_2^{3\omega} \cos \theta_2^{3\omega} + n_3^{3\omega} \cos \theta_3^{3\omega}} \quad (2.30)$$

$$t_{34}^{\omega} = \frac{2n_3^{\omega} \cos \theta_3^{\omega}}{n_3^{\omega} \cos \theta_3^{\omega} + n_4 \cos \theta_4} \quad (2.31)$$

$$t_{34}^{3\omega} = \frac{2n_3^{3\omega} \cos \theta_3^{3\omega}}{n_3^{3\omega} \cos \theta_3^{3\omega} + n_4 \cos \theta_4} \quad (2.32)$$

La dispersion des indices de réfraction  $\Delta n_{\text{air}}$ ,  $\Delta n_s$  et  $\Delta n_f$ , respectivement de l'air, du substrat et du film mince est définie par:

$$\Delta n_{\text{air}} = n_{\text{air}}^{\omega} - n_{\text{air}}^{3\omega} \quad (2.33)$$

$$\Delta n_s = n_s^{\omega} - n_s^{3\omega} \quad (2.34)$$

$$\Delta n_f = n_f^{\omega} - n_f^{3\omega} \quad (2.35)$$

Les valeurs numériques de la différence des indices de réfraction pour l'air et le substrat valent :

$$\Delta n_{\text{air}} = 1,085 \cdot 10^{-5} \text{ et } \Delta n_s = 2,650 \cdot 10^{-2}.$$

A la longueur d'onde de 1064 nm, la susceptibilité non linéaire du troisième ordre de la silice [23][24] et de l'air [25] valent respectivement :

$$\chi_s^{(3\omega)} = 2,0 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2 \text{ v}^{-2} \text{ [27][28]} \text{ et } \chi_{\text{air}}^{(3\omega)} = 9,8 \cdot 10^{-26} \text{ m}^2 \text{ v}^{-2} \text{ [24]}.$$

La contribution de l'air par rapport au vide  $C_{\text{air}}$  s'écrit sous la forme :

$$C_{\text{air}} = 0.24 \frac{[\chi^{(3)}/\Delta\epsilon]_s}{[\chi^{(3)}/\Delta\epsilon]_{\text{air}}} [t_{23}^{3\omega} t_{34}^{3\omega} e^{i(\psi+\alpha)} - (t_{12}^{\omega} t_{23}^{\omega} t_{34}^{\omega})^3 e^{i(\psi+\beta)}] \quad (2.36)$$

Où  $\psi$  désigne la phase du paramètre de contribution de l'air,  $\alpha$  et  $\beta = \alpha + \Delta\psi_s$  désignent la différence de phase entre les ondes fondamentale et harmonique pour la propagation dans l'air respectivement sur les faces d'entrée et de sortie de l'échantillon [18].

#### 4.4.3. Modèle de Reintjes

Le modèle de Reintjes a été développé en se basant sur la résolution de l'équation de propagation d'une onde dans un milieu non linéaire, homogène, non magnétique et non conducteur. Ce modèle nous permet de comprendre les effets non linéaires de troisième harmonique et aussi l'origine de la création des franges de Maker [21].

En se basant sur les équations de Maxwell, l'équation de propagation d'une onde dans un milieu non linéaire, homogène, non magnétique et non conducteur s'écrit comme suit :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 (\vec{P}_{NL})}{\partial t^2} \quad (2.37)$$

Avec  $n^2(3\omega)$  est l'indice de réfraction du milieu non linéaire à la fréquence  $3\omega$ ,  $c$  représente la vitesse de la lumière dans le vide,  $\vec{P}_{NL}$  est le vecteur de polarisation non linéaire du milieu.

Les solutions de l'équation (2.37) peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\vec{E} = \frac{1}{2} [E_1 e^{-i(\omega_1 t)} \vec{e}_1 + E_3 e^{-i(\omega_3 t)} \vec{e}_3 + c. c.] \quad (2.37)$$

$$\vec{P}_{NL} = \frac{1}{2} [P_1^{NL} e^{i(\kappa_1 z - \omega_1 t)} \vec{e}_1 + P_3^{NL} e^{i(\kappa_3 z - \omega_3 t)} \vec{e}_3 + c. c.] \quad (2.38)$$

Où c. c. désigne le complexe conjugué.

Dans la suite nous posons  $E_i = A_{i\omega} e^{i(\kappa_i \omega z)}$ , dans l'équation (2.37) ce qui permet d'aboutir à l'équation suivante :

$$\vec{E} = \frac{1}{2} [A_\omega e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} \vec{e}_1 + A_{3\omega} e^{-i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} \vec{e}_3 + c. c.] \quad (2.39)$$

Où  $A_\omega$  et  $A_{3\omega}$  représentent respectivement les amplitudes du champ incident ou fondamental et du champ harmonique.

Puisque les champs dépendent seulement de la coordonnée longitudinale  $z$ , on peut obtenir les équations suivantes :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} [A_\omega e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} + A_{3\omega} e^{-i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} + c. c.] \quad (2.40)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} = \nabla^2 A_\omega + i\kappa_\omega \frac{\partial A_\omega}{\partial z} e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} - \frac{1}{2} A_\omega \kappa_\omega^2 e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} + \nabla^2 A_{3\omega} + i\kappa_{3\omega} \frac{\partial A_{3\omega}}{\partial z} e^{i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} - \frac{1}{2} A_{3\omega} \kappa_{3\omega}^2 e^{i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} + c. c. \quad (2.41)$$

De la même manière :

$$\begin{aligned} \frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} &= \frac{1}{2} \frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} [A_\omega e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} + A_{3\omega} e^{-i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} + c. c.] \\ &= \frac{1}{2} \frac{n^2(3\omega)}{c^2} [A_\omega \omega_1^2 e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} + A_{3\omega} \omega_3^2 e^{-i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} + c. c.] \end{aligned} \quad (2.42)$$

Sachant que :  $\kappa = \frac{n\omega}{c}$  donc  $\kappa_i^2 = \frac{n_i^2 \omega_i^2}{c^2}$  on a alors :

$$\frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{1}{2} A_\omega \kappa_\omega^2 e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} + A_{3\omega} \kappa_{3\omega}^2 e^{-i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} + c. c. \quad (2.43)$$

D'après les approximations des enveloppes lentement variables, en rassemblant les deux équations (2.40) et (2.42) on peut écrire :

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} + \frac{n^2(3\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = i\kappa_\omega \frac{\partial A_\omega}{\partial z} e^{i(\kappa_\omega z - \omega_1 t)} \vec{e}_1 + i\kappa_{3\omega} \frac{\partial A_{3\omega}}{\partial z} e^{i(\kappa_{3\omega} z - \omega_3 t)} \vec{e}_3 + c. c. \quad (2.44)$$

Pour le second terme de l'équation (2.40) on a :

$$-\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 (\vec{P}_{NL})}{\partial t^2} = -\frac{1}{2} \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} [P_1^{NL} e^{-i\omega_1 t} \vec{e}_1 + P_3^{NL} e^{-i\omega_3 t} \vec{e}_3 + c. c.] \quad (2.45)$$

Par identification, on obtient :

$$\begin{cases} 2i\kappa_{\omega} \frac{\partial A_{\omega}}{\partial z} = -\frac{4\pi}{c^2} \omega_1^2 \frac{\partial^2 P_1^{NL}}{\partial t^2} e^{-i\kappa_{\omega} z} \\ 2i\kappa_{3\omega} \frac{\partial A_{3\omega}}{\partial z} = -\frac{4\pi}{c^2} \omega_3^2 \frac{\partial^2 P_3^{NL}}{\partial t^2} e^{-i\kappa_{3\omega} z} \end{cases} \quad (2.46)$$

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

$$\vec{P}_{NL}^{(3)}(\omega) = \sum_{\omega=\omega_1+\dots+\omega_3} \{ \chi^{(3)}(\omega; \omega_1 \dots \omega_3) : \vec{E}_1(\omega_1) \dots \vec{E}_3(\omega_3) \} \quad (2.47)$$

Nous nous intéressons au cas de la technique de génération de la troisième harmonique, l'expression de la polarisation devient :

$$P_{NL} = \frac{1}{4} \chi^{(3)} A_{\omega}^3 (e^{i\kappa_{\omega} z})^3 \quad (2.48)$$

En utilisant les deux équations (2.46) et (2.47) on trouve :

$$\begin{aligned} 2i\kappa_{3\omega} \frac{\partial A_{3\omega}}{\partial z} &= -\frac{4\pi}{c^2} \omega_3^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[ \frac{1}{4} \chi^{(3)} A_{\omega}^3 e^{3i\kappa_{\omega} z} \right] e^{-i\kappa_{3\omega} z} \\ &= -\frac{\pi}{c^2} \omega_3^2 \chi^{(3)} A_{\omega}^3 e^{-i(\kappa_{3\omega} - \kappa_{\omega})z} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Ce qui donne :

$$\frac{\partial A_{3\omega}}{\partial z} = -i \frac{\pi}{2c^2} \frac{\omega_3^2}{\kappa_{3\omega}} \chi^{(3)} A_{\omega}^3 e^{-i\Delta\kappa z} \quad (2.50)$$

On sait que  $\kappa = \frac{n\omega}{c}$  et  $\omega = \frac{2\pi}{\lambda} c$ , donc  $\frac{\omega^2}{\kappa} = \frac{\omega^2 c}{n\omega} = \frac{\omega c}{n} = \frac{2\pi c^2}{\lambda n}$

Ce qui nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_{3\omega}}{\partial z} &= -i \frac{\pi^2}{\lambda_{3\omega} n_{3\omega}} \chi^{(3)} A_{\omega}^3 e^{-i\Delta\kappa z} \\ &= i \frac{3\pi^2}{\lambda_{\omega} n_{3\omega}} \chi^{(3)} A_{\omega}^3 e^{-i\Delta\kappa z} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Où  $\Delta\kappa$  représente le vecteur de déphasage pour le processus de troisième harmonique.  $n_{3\omega}$  est l'indice de réfraction à la fréquence  $3\omega$ .

D'après l'intégration de l'équation (2.50) de 0 à L on obtient cette solution:

$$A_{3\omega} = \int_0^L \frac{3\pi^2}{\lambda_{\omega} n_{3\omega}} \chi^{(3)} A_{\omega}^3 e^{-i\Delta\kappa z} dz = -\frac{3\pi^2}{\lambda_{\omega} n_{3\omega}} \chi^{(3)} \frac{A_{\omega}^3}{\Delta\kappa} [e^{-i\Delta\kappa z}]_0^L \quad (2.52)$$

Alors l'amplitude du champ harmonique s'écrit comme suite :

$$A_{3\omega} = \frac{3\pi^2}{\lambda_{\omega} n_{3\omega}} \chi^{(3)} A_{\omega}^3 \left( \frac{1 - e^{-i\Delta\kappa L}}{\Delta\kappa} \right) \quad (2.53)$$

La relation entre l'amplitude du champ harmonique et son intensité lumineuse est exprimée comme suit :

$$I_{i\omega} = \frac{n_{i\omega} c}{2\pi} |A_{i\omega}|^2 \quad (2.54)$$

Donc, l'équation (2.51) s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} I_{3\omega} &= \frac{n_{3\omega} c}{2\pi} \left( \frac{3\pi^2}{\lambda_{\omega} n_{3\omega}} \right)^2 \left( \frac{2\pi}{n_{\omega} c} \right)^3 |\chi^{(3)}|^2 I_{\omega}^3 \left| \frac{1 - e^{-i\Delta\kappa L}}{\Delta\kappa} \right|^2 \\ I_{3\omega} &= \frac{576\pi^6}{n_{3\omega} n_{\omega}^3 \lambda_{\omega}^2 c^2} |\chi^{(3)}|^2 I_{\omega}^3 L^2 \left( \frac{\sin\left(\frac{\Delta\kappa L}{2}\right)}{\frac{\Delta\kappa L}{2}} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.55)$$

Où  $I_{3\omega}$  et  $I_{\omega}$  représentent respectivement les intensités lumineuse harmonique et fondamentale,  $L$  est le chemin parcourus dans l'échantillon,  $|\chi^{(3)}|$  désigne le module de la contribution électronique de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre du milieu non linéaire.

## 4.5. La technique de Z-scan

Le Z-scan est une des techniques de caractérisation privilégiée pour la mesure des propriétés optiques non linéaires d'ordre trois des matériaux. Il a été développé pour de nombreuses applications telles que la limitation optique [25], la polymérisation multi-photonique [26], ou la commutation optique [27]. Le principe de mesure est relativement simple, il s'agit de déplacer un échantillon le long d'un faisceau laser focalisé afin de varier l'intensité incidente sur ce dernier. Les deux quantités mesurables connectées avec le z-scan sont l'absorption non linéaire (NLA) et la réfraction non linéaire (NLR) afin d'en déduire la valeur des paramètres non linéaires. Ces derniers sont associés à la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre  $\chi^{(3)}$  et peuvent fournir des informations importantes sur les propriétés du matériau.

Cette technique permet aussi de mesurer le signe de ces deux composantes. Le signe de chacune des composantes peut ainsi être déterminé à partir de la courbe expérimentale.

Cette technique a été développée et mise en place à l'origine par Sheik-Bahae et ses collaborateurs [31] et représente une des méthodes les plus simples et les plus sensibles de mesure de l'indice de réfraction non linéaire [32].

### 4.5.1. Montage expérimental

Le montage expérimental est relativement simple et ne nécessite que peu d'équipement pour peu que l'on possède le laser approprié. La figure ci-dessous (Figure 27), montre le dispositif expérimental utilisé pour les mesures faites dans ce travail de thèse.

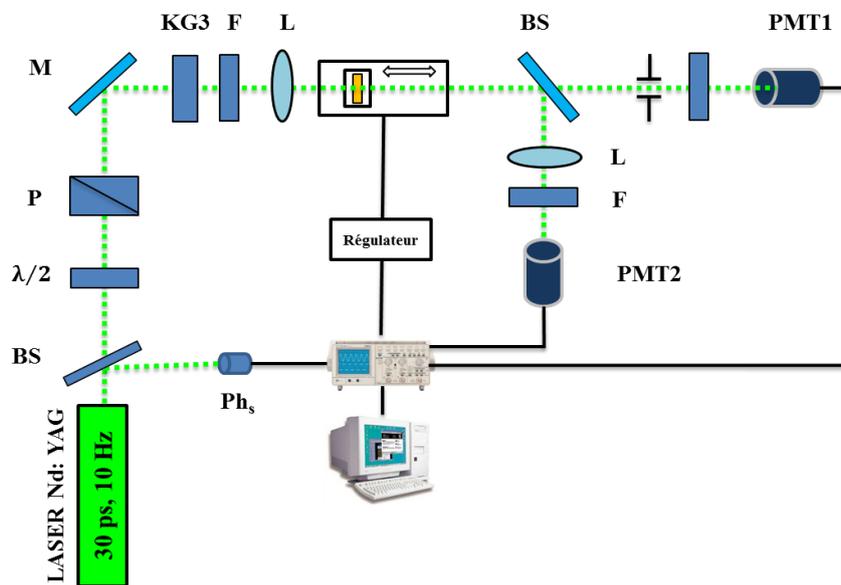


Figure 27 : Illustration du dispositif expérimental pour la technique z-scan.

Le principe de base de la méthode de Z-scan est donc de déplacer longitudinalement un échantillon à faces parallèles le long de l'axe optique d'un faisceau focalisé à l'aide d'une lentille convergente (L). Ce balayage va induire un changement d'indice dépendant de la position, et donc une défocalisation du faisceau dépendante de la position de l'échantillon.

Guichaoua Dominique | Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand « iminopyridine azobenzène »

Le faisceau laser intense pulsé à une longueur d'onde de 532 nm est envoyé vers l'échantillon à travers un polariseur et une lame demi-onde permettant de faire varier, si besoin, l'énergie du faisceau incident. Une lame séparatrice (BS) prélève une partie du faisceau incident sur une première photodiode (Ph<sub>s</sub>) pour synchroniser l'acquisition. L'échantillon (S) est placé sur une platine de translation motorisée permettant son balayage autour du point focale de la lentille convergente (L) utilisée. Des miroirs (M) ont été utilisés afin de dévier le chemin optique du faisceau laser.

Ce montage expérimental peut être utilisé pour déterminer le coefficient d'absorption non linéaire  $\beta$  qui est relié à la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois, et donc on parle de la configuration de z-scan ouverte (Open Z-scan) et pour déterminer l'indice de réfraction non linéaire  $n_2$  qui est relié à la partie réelle de la susceptibilité non linéaire d'ordre trois, et donc on parle de la configuration de z-scan fermée (Closed Z-scan). On peut utiliser à la fois la configuration « fermée » et « ouverte » de z-scan simultanément pour une seule mesure. Et dans ce cas-là, on peut déduire les informations concernant les deux parties, réelle et imaginaire de  $\chi^{(3)}$ . La configuration « fermée » z-scan est souvent connue selon sa nomination anglaise par « Closed Z-scan ».

On peut aussi travailler juste avec la configuration ouverte de z-scan, et dans ce cas-là, le montage expérimental utilisé sera réduit comme suit :

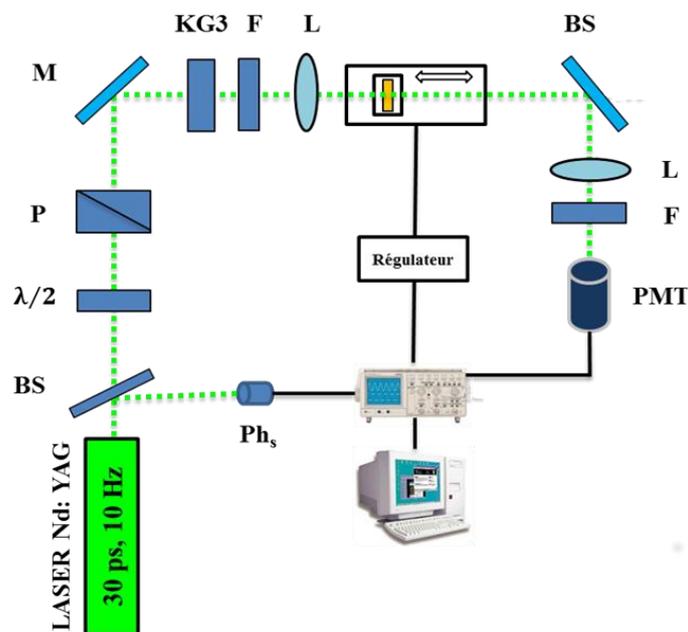


Figure 28 : Illustration du dispositif expérimental pour la technique Open z-scan.

Un autre avantage de cette méthode d'analyse, est que les mesures peuvent se faire à la fois dans les solides, liquides et solutions liquides [29].

#### 4.5.2. Open Z-scan

La quantité mesurable connectée avec la configuration z-scan ouverte est l'absorption non linéaire (NLA). Pour provoquer une telle absorption, il est nécessaire de focaliser spatialement un grand nombre de photons afin

d'augmenter les probabilités d'absorption localement. Ceci peut être obtenu grâce à l'utilisation d'une source lumineuse intense provenant d'un laser impulsif, comme celle utilisée dans notre étude.

Dans ce cas, l'allure des courbes de transmission normalisée est représentée sur la figure suivante (Figure 29) :

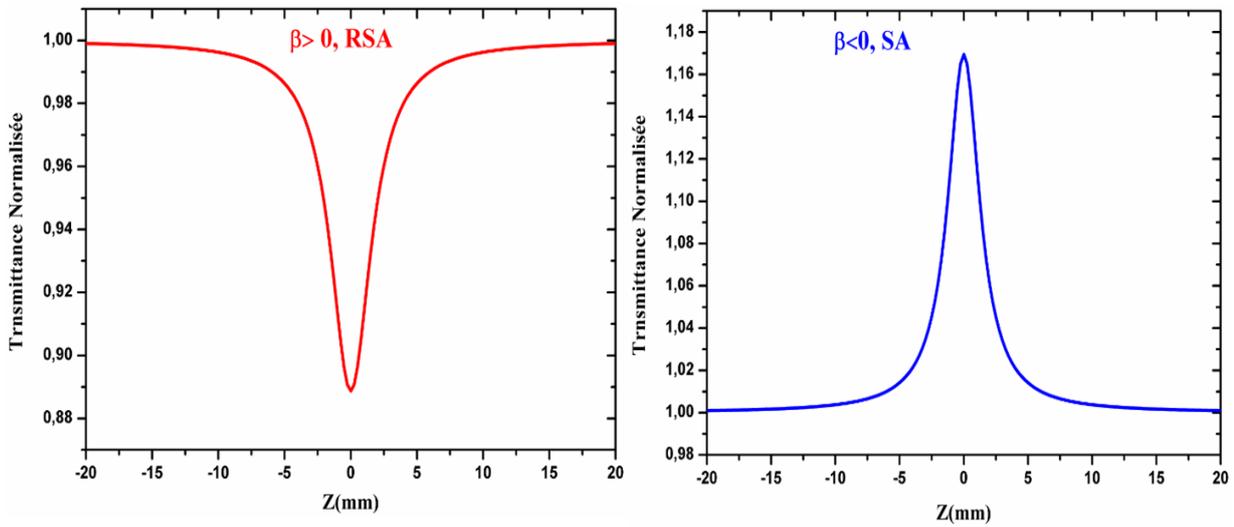


Figure 29 : Courbes d'absorption non-linéaire normalisées, choisies arbitrairement pour la représentation.

Lorsque l'échantillon se trouve au point de focalisation ( $z=0$ ), l'intensité est maximale: C'est le point de mesure pour lequel la variation d'indice dans l'échantillon est la plus élevée.

Deux formes peuvent se présenter (Figure 29) : une absorption saturable inversée (courbe à gauche), lorsque l'échantillon transmet moins au point focal et dans le comportement d'absorption saturable (courbe à droite) le matériau transmet plus au point focal. Pour calibrer le montage expérimental, le fullerène (C60) a été utilisé en tant que matériau de référence.

La partie imaginaire et réelle de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre  $\chi^{(3)}$  sont liés au processus d'absorption et la réfraction non linéaire respectivement [34]. Le coefficient d'absorption  $\alpha$  est exprimé en fonction de l'intensité [33] sous la forme suivante :

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta(I) \quad (2.57)$$

Où  $\alpha_0$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) est un terme linéaire.  $I$  ( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) est l'intensité incidente.  $\beta$  ( $\text{cm} \cdot \text{W}^{-1}$ ) désigne le paramètre d'absorption non linéaire.

La transmission normalisée  $T_{\text{norm}}(Z)$  est décrite par l'équation :

$$T_{\text{norm}}(Z) = \frac{c}{\sqrt{\pi}q_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln(1 + q_0 e^{-t^2}) dt \quad (2.58)$$

La normalisation de la transmission est essentielle afin d'exclure les effets d'absorption linéaires,  $c$  désigne la constante normalisée et  $q_0$  est donnée par :

$$q_0 = \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{(1 + z^2/z_0^2)} \quad (2.60)$$

$I_0$  est le maximum de l'intensité incidente (pour  $z, t = 0$ ),  $z_0$  est la longueur Rayleigh du faisceau laser, définie par ( $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$ ) avec  $w_0$  est la taille du faisceau.  $L_{\text{eff}}$  est l'épaisseur effective de l'échantillon corrigée pour l'absorption linéaire donnée par :

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (2.61)$$

Cela permet de réécrire l'expression précédente (2.60) de la manière suivante, en sachant que  $L$  est l'épaisseur réelle de l'échantillon

$$q_0(z, 0) = \frac{\beta I_0 (1 - e^{-\alpha_0 L})}{\left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right) \alpha_0} \quad (2.62)$$

Pour  $z = 0$  et  $t = 0$ , on obtient :

$$q_{(z=0, t=0)} = \beta I_0 L_{\text{eff}} \quad (2.63)$$

À partir de cette équation on déduit le paramètre non linéaire  $\beta$ , ce qui nous permet enfin de calculer la partie imaginaire de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre. Cela est faisable à partir de l'expression ci-dessous :

$$\text{Im}(\chi^{(3)})[\text{esu}] = \frac{10^{-7} c^2 n_0^2}{96 \pi^2 \omega} \quad (2.64)$$

$c$  est la vitesse de lumière (cm/s) et  $\omega$  est la fréquence fondamentale.

### 4.5.3. Closed Z-scan

La configuration z-scan fermée peut fournir des informations sur l'indice de réfraction non linéaire. L'indice de réfraction  $n$ , comme le coefficient d'absorption  $\alpha$ , peut être exprimé en fonction de l'intensité [29] sous la forme :

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} |E|^2 = n_0 + \gamma' I \quad (2.65)$$

Où  $n_0$  est l'indice de réfraction linéaire du milieu et  $I$  ( $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) est l'intensité incidente.  $\gamma'$  est le paramètre de l'indice de réfraction non linéaire et il est exprimé en  $(\text{cm} \cdot \text{W})$ .  $n_2$  et  $\gamma'$  sont reliés par la relation suivante :  $n_2 = \left(\frac{cn_0}{40\pi}\right) \gamma'$ . Le  $n_2$  est alors exprimée ( $\text{m}^2/\text{W}$ ) et  $c$  (m/s) est la vitesse de la lumière dans le vide.

Ces paramètres sont reliés à la susceptibilité non linéaire d'ordre trois par l'équation suivante :

$$\text{Re}(\chi^{(3)})[\text{esu}] = \frac{10^{-6} c n_0^2}{480 \pi^2} \gamma' \quad (2.66)$$

En l'absence d'effets non linéaires dans l'échantillon, le signal transmis reste constant. En présence d'effets non-linéaires, on s'intéresse alors à l'évolution de la transmission normalisée en fonction de la position longitudinale de l'échantillon sur l'axe optique du faisceau.

Deux cas peuvent se présenter, où l'indice de réfraction non linéaire est négatif ou positif (selon le signe de  $n_2$ ) . L'allure des courbes de transmission normalisée est représentée sur la figure qui suit (Figure 30) :

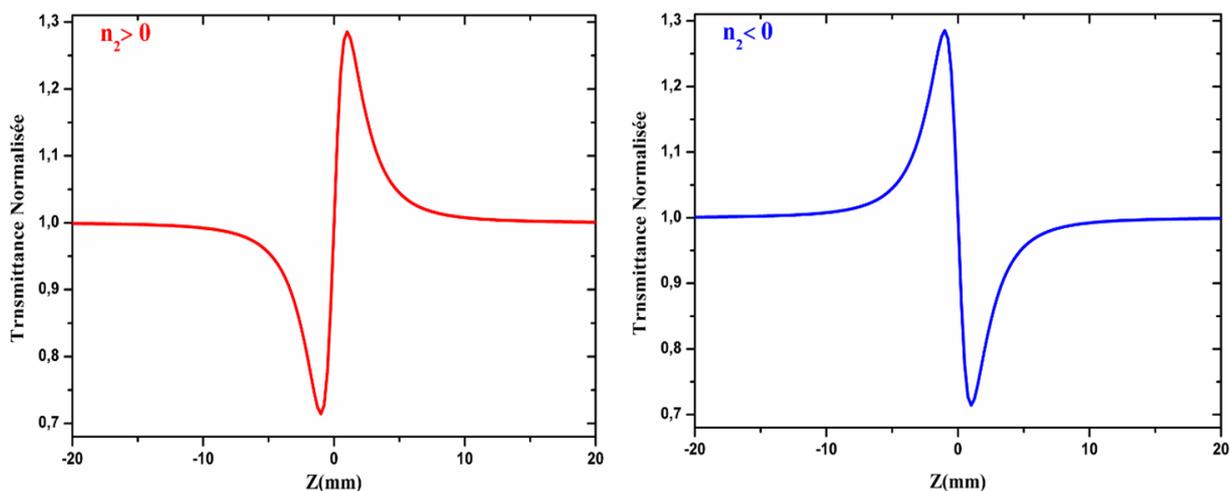


Figure 30 : Courbes « Closed Z-scan » normalisées choisies arbitrairement pour la représentation.

Dans le cas où l'indice de réfraction non linéaire est négatif, la figure montre la signature caractéristique du signal de Z-scan comportant un maximum et un minimum de part et d'autre du point de focalisation. Le graphe de la transmission normalisée en fonction de la position de l'échantillon nous donne donc, soit une configuration « sommet-vallée » lorsque le milieu se comporte comme une lentille divergente ( $n_2 < 0$ ), soit une configuration « vallée-sommet » lorsque le milieu se comporte comme une lentille convergente ( $n_2 > 0$ ).

La différence de transmission normalisée, notée  $\Delta T_{p-v} = T_p - T_v$ , entre la transmission maximale (sommet, en anglais peak) et minimale (vallée, en anglais valley) normalisée est proportionnelle au déphasage non linéaire selon une relation établie numériquement par :

$$\Delta T_{p-v} = 0.406 \frac{\Delta\phi_0}{\sqrt{2}} (1 - S)^{0.25} \quad (2.67)$$

$\Delta\phi_0$  désigne la valeur maximale du déphasage non linéaire obtenue au foyer de la lentille ( $z = 0$ ) et au centre du faisceau ( $r = 0$ ). Et  $S$  est la transmission en puissance du diaphragme placé devant le détecteur, et elle vaut, dans le cas d'un faisceau à profil gaussien :

$$S = 1 - e^{-\left(\frac{2r_a^2}{w_a^2}\right)} \quad (2.68)$$

$r_a$  et  $w_a$  désignent respectivement le rayon du diaphragme et le rayon en intensité du faisceau dans le plan du diaphragme. Le maximum de sensibilité est atteint lorsque  $S \ll 1$ , c'est-à-dire lorsque le diamètre du diaphragme est faible devant le diamètre du faisceau. Et c'est bien le cas de la configuration z-scan fermée « Closed z-scan ».

Cependant, quand  $S = 1$ , on est dans le cas de la configuration de Z-scan ouverte « Open z-scan », et donc la méthode n'est plus sensible à la réfraction non linéaire, mais par contre, sensible à l'absorption non linéaire.

Si la mesure en configuration "ouverte" est insensible au phénomène de réfraction non linéaire, il est important de noter que l'absorption non-linéaire intervient, quant à elle, lors de l'acquisition pour  $S \ll 1$  et déforme les courbes de Z-scan. Dans ce cas-là, on fait appel à une courbe dite « divided z-scan ». Cette dernière a la même forme que « closed z-scan », la différence est qu'elle prend en compte la courbe de l'absorption non linéaire qui elle est obtenue en divisant les données de la configuration "fermé" de Z-scan par celle de la configuration "ouverte" [35][36]. En effet, une partie du faisceau est absorbée et l'intensité transmise est inférieure à l'intensité initiale. Or, si l'absorption non linéaire est absente, la courbe obtenue reste la même.

Dans le cas d'un échantillon fin, on peut considérer que le faisceau incident induit une variation d'indice dans le matériau qui s'exprime par la formule suivante :

$$\Delta n_0 = \gamma' I_0 \quad (2.69)$$

$\Delta n_0$  représente la variation d'indice sur l'axe optique en  $z = 0$ ,  $I_0$  est l'intensité sur l'axe optique au point de focalisation. Le déphasage introduit étant relié à une variation d'indice du milieu, il est alors possible de le calculer. En tenant compte de l'épaisseur utile du matériau  $L$  et de  $k$ , le vecteur d'onde du laser, nous obtenons :

$$\Delta\phi_0 = k \Delta n_0 L_{\text{eff}} \quad (2.70)$$

Avec  $k = 2\pi/\lambda$

Cette variation d'indice est liée à la non linéarité induite dans l'échantillon.

Dans le cas d'un faisceau gaussien, d'un échantillon fin, de faibles non linéarités et d'une observation en champ lointain avec une ouverture de diaphragme faible devant le diamètre du faisceau sur l'ouverture, la différence  $\Delta T_{p-v}$  entre la transmission normalisée maximale et minimale est proportionnelle au déphasage non linéaire et donc à l'indice de réfraction non linéaire.

La différence de transmission normalisée prend alors une nouvelle forme :

$$\Delta T_{p-v} = 0.406 \frac{k\gamma I_0 L_{\text{eff}}}{\sqrt{2}} (1-S)^{0.25} \quad (2.71)$$

Sachant que  $I_0$  vaut :

$$I_0 = \frac{2E}{\pi w_0^2 \tau} \quad (2.72)$$

Avec  $w_0$  est la taille du faisceau,  $E$  est l'énergie de faisceau incident. On réécrit alors l'équation précédente (2.71) sous la forme suivante :

$$\Delta T_{p-v} = \frac{1.624\gamma L_{\text{eff}} E (1-S)^{0.25}}{\lambda \sqrt{2} w_0^2 \tau} \quad (2.73)$$

Et donc  $\gamma$  est exprimée par la forme qui suit :

$$\gamma = \frac{\lambda \sqrt{2} w_0^2 \tau}{1.624 L_{\text{eff}} E (1-S)^{0.25}} \Delta T_{p-v} \quad (2.74)$$

Où  $c$  est la vitesse de lumière (cm/s) et  $\omega$  est la fréquence fondamentale.

## 5. Conclusion

Le but poursuivi dans cette étude est la détermination des propriétés optiques non linéaires des systèmes conjugués organiques tout en tenant compte de tous les mécanismes issus des propriétés optiques linéaires telles que l'absorption linéaire.

L'utilisation d'un faisceau laser intense représente la manière la plus directe de mesurer cela. Par ailleurs, différentes méthodes du troisième ordre ont été discutées, qui donnent des informations séparées et complémentaires sur la susceptibilité non linéaire du troisième ordre. Contrairement aux propriétés du deuxième ordre où seule la méthode de la génération de la seconde harmonique a été utilisée.

Afin d'avoir une étude complète sur les propriétés physico-chimiques des composés à étudier lors de ce travail, il était donc nécessaire d'avoir une connaissance parfaite des principes de fonctionnement des techniques permettant d'aboutir à des informations et les propriétés optiques des matériaux.

Ce chapitre a donc pour but de présenter une description détaillée des outils et des méthodes de caractérisation des propriétés optiques linéaire et non linéaire en s'appuyant sur les études expérimentales et théoriques de la littérature, ainsi que sur notre propre expérience du sujet.

## 6. Bibliographie

- [1] F. W. Low et C. W. Lai, « Recent developments of graphene-TiO<sub>2</sub> composite nanomaterials as efficient photoelectrodes in dye-sensitized solar cells: A review », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, p. 103-125, févr. 2018.
- [2] P. Jiang et M. J. McFarland, « Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no 42, p. 13778-13786, oct. 2004.
- [3] R. Aslam et W. González-Viñas, « Spin-coating of moderately concentrated superparamagnetic colloids in different magnetic field configurations », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 532, p. 530-534, nov. 2017
- [4] G. B. Bokas, L. Zhao, D. Morgan, et I. Szlufarska, « Increased stability of CuZrAl metallic glasses prepared by physical vapor deposition », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 728, p. 1110-1115, déc. 2017
- [5] J. A. Stewart et D. E. Spearot, « Phase-field simulations of microstructure evolution during physical vapor deposition of single-phase thin films », *Computational Materials Science*, vol. 131, p. 170-177, avr. 2017.
- [6] M. Z. B. Abdullah, M. A. Ahmad, A. N. Abdullah, M. H. Othman, P. Hussain, et A. Zainuddin, « Metal Release of Multilayer Coatings by Physical Vapour Deposition (PVD) », *Procedia Engineering*, vol. 148, p. 254-260, 2016.
- [7] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel, B. G. Higgins, and A. Dienes, Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures, *J. Opt. Soc. Am. B*, 6, 4, 733-741 (1989)
- [8] S. P. Stagon, « Physical Vapor Deposition of Nanorods from Science to Technology », 2013.
- [9] H. M. Smith et A. F. Turner, « Vacuum deposited thin films using a ruby laser », *Applied Optics*, vol. 4, no 1, p. 147-148, 1965.
- [10] C. G. Levey, S. Etemad, et A. Inam, « Optically detected transient thermal response of high T<sub>c</sub> epitaxial films », *Applied Physics Letters*, vol. 60, no 1, p. 126-128, janv. 1992.
- [11] S. S. Bamji, K. J. Kao, et M. M. Perlman, « Piezoelectricity and pyroelectricity of polyvinylidene fluoride corona-poled at elevated temperature », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 18, no 9, p. 1945-1954, 1980.
- [12] B. Kulyk, A. P. Kerasidou, L. Soumahoro, C. Moussallem, F. Gohier, P. Frère, et B. Sahraoui, « Optimization and diagnostic of nonlinear optical features of n-conjugated benzodifuran-based derivatives », *RSC Adv.*, vol. 6, no 18, p. 14439-14447, 2016.
- [13] J. Niziol, J.-L. Fillaut, M. Sniechowski, F. Khammar, et B. Sahraoui, « Alkynyl-ruthenium based azo-organometallics: Thermal evolution of thin films microstructure », *Optical Materials*, vol. 34, no 10, p. 1670-1676, août 2012.

- [14] P. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, et G. Weinreich, « Generation of optical harmonics », *Physical Review Letters*, vol. 7, no 4, p. 118, 1961.
- [15] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2008.
- [16] G. J. Lee, S. W. Cha, S. J. Jeon, J. I. Jin, et J. S. Yoon, « Second-order nonlinear optical properties of unpoled bent molecules in powder and in vacuum-deposited film », *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 39, no 5, p. 912-915, nov. 2001.
- [17] F. Kajzar, Y. Okada-Shudo, C. Meritt, et Z. Kafafi, « Second-and third-order non-linear optical properties of multilayered structures and composites of C 60 with electron donors », *Synthetic metals*, vol. 117, no 1, p. 189-193, 2001.
- [18] S. K. Kurtz et T. T. Perry, « A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials », *Journal of Applied Physics*, vol. 39, no 8, p. 3798-3813, juill. 1968.
- [19] M. Guillaume, E. Botek, B. Champagne, F. Castet, et L. Ducasse, « Theoretical investigation of the linear and second-order nonlinear susceptibilities of the 3-methyl-4-nitropyridine-1-oxyde (POM) crystal », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, no 15, p. 7390-7400, oct. 2004.
- [20] J. Jerphagnon et S. K. Kurtz, « Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals », *Journal of Applied Physics*, vol. 41, no 4, p. 1667-1681, mars 1970.
- [21] P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, et C. M. Savage, « Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics », *Physical Review Letters*, vol. 8, no 1, p. 21, 1962.
- [22] W. N. Herman et L. M. Hayden, « Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials », *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*, vol. 12, no 3, p. 416-427, mars 1995.
- [23] B. Sahraoui, J. Luc, A. Meghea, R. Czaplicki, J.-L. Fillaut, et A. Migalska-Zalas, « Nonlinear optics and surface relief gratings in alkynyl-ruthenium complexes », *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 11, no 2, p. 024005, févr. 2009.
- [24] F. Kajzar et J. Messier, « Third-harmonic generation in liquids », *Physical Review A*, vol. 32, no 4, p. 2352, 1985.
- [25] N. Bloembergen et P. S. Pershan, « Light waves at the boundary of nonlinear media », *Physical Review*, vol. 128, no 2, p. 606, 1962.
- [26] F. Kajzar, J. Messier, et C. Rosilio, « Nonlinear optical properties of thin films of polysilane », *Journal of Applied Physics*, vol. 60, no 9, p. 3040-3044, nov. 1986.
- [27] C. Bosshard, U. Gubler, P. Kaatz, W. Mazerant, et U. Meier, « Non-phase-matched optical third-harmonic generation in noncentrosymmetric media: cascaded second-order contributions for the calibration of third-order nonlinearities », *Physical Review B*, vol. 61, no 16, p. 10688, 2000.
- [28] U. Gubler et C. Bosshard, « Optical third-harmonic generation of fused silica in gas atmosphere: Absolute value of the third-order nonlinear optical susceptibility  $\chi(3)$  », *Physical Review B*, vol. 61, no 16, p. 10702, 2000.
- [29] K. Kubodera et H. Kobayashi, « Determination of Third-Order Nonlinear Optical Susceptibilities for Organic Materials by Third-Harmonic Generation », *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, vol. 182, no 1, p. 103-113, mai 1990.

- [30] X. H. Wang, D. P. West, N. B. McKeown, et T. A. King, « Determining the cubic susceptibility  $\chi(3)$  of films or glasses by the Maker fringe method: a representative study of spin-coated films of copper phthalocyanine derivation », *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*, vol. 15, no 7, p. 1895-1903, juill. 1998.
- [31] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, et E. W. Van Stryland, « High-sensitivity, single-beam  $n^2$  measurements », *Optics letters*, vol. 14, no 17, p. 955-957, 1989.
- [32] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, et E. W. Van Stryland, « Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam », *IEEE journal of quantum electronics*, vol. 26, no 4, p. 760-769, 1990.
- [33] E. W. V. Stryland, H. Vanherzeele, M. A. Woodall, M. J. Soileau, A. L. Smirl, S. Guha, et T. F. Boggess, « Two Photon Absorption, Nonlinear Refraction, And Optical Limiting In Semiconductors », *OE, OPEGAR*, vol. 24, no 4, p. 244613, août 1985.
- [34] B. Gu, J. Yan, Q. Wang, J.-L. He, et H.-T. Wang, « Z-scan technique for characterizing third-order optical nonlinearity by use of quasi-one-dimensional slit beams », *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB*, vol. 21, no 5, p. 968-972, mai 2004.
- [35] S. Zongo, K. Sanusi, J. Britton, P. Mthunzi, T. Nyokong, M. Maaza, et B. Sahraoui, « Nonlinear optical properties of natural laccaic acid dye studied using Z-scan technique », *Optical Materials*, vol. 46, p. 270-275, août 2015.
- [36] S. Mirershadi, S. Ahmadi-Kandjani, A. Zawadzka, H. Rouhbakhsh, et B. Sahraoui, « Third order nonlinear optical properties of organometal halide perovskite by means of the Z-scan technique », *Chemical Physics Letters*, vol. 647, p. 7-13, mars 2016.
- [37] J. Luc : Propriétés optiques non linéaires et structuration photo-induite de nouveaux complexes organométalliques à base de ruthénium, Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2008
- [38] H. El Ouazzani : Propriétés optiques non linéaires du deuxième et troisième ordre de nouveaux systèmes organiques conjugués de type push-pull, Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2012



# Chapitre 3 : Films de polymère à base de composés organiques photoactifs de styrylquinoline.

## 1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les détails de la synthèse et de la caractérisation en optique linéaire et optique non linéaire pour six molécules obtenues à partir de polymères méthacryliques incorporant des groupes latéraux de styrylquinoline et différents substituants. Les paramètres optiques non linéaires (susceptibilités optiques non linéaires du deuxième et du troisième ordre) des polymères méthacryliques contenant de la styrylquinoline se sont révélés comparativement élevés et régis par les caractéristiques structurelles et l'état photostationnaire des isomères. Nous présentons également le calcul théorique quantique [11] de l'effet de la délocalisation électronique du système moléculaire  $\pi$ -conjugué pour deux des six molécules étudiées. Pour l'optimisation géométrique, les moments dipolaires et les énergies orbitales moléculaires de frontière HOMO et LUMO, nous utilisons le B3LYP fonctionnel de Becke avec un ensemble de base 6-311G (d, p) [12] polarisé et diffusé. Pour le calcul des hyperpolarisabilités du premier ordre ( $\beta$ ) et du second ordre ( $\gamma$ ), nous utilisons le niveau de théorie Hartree-Fock (TDHF) dépendant du temps avec la fonction 6-31G (d, p). Enfin, nous discutons de la corrélation entre les structures chimiques des polymères à base de styrylquinoline et leurs propriétés NLO.

## 2. Détails expérimentaux

### 2.1. Matériaux

Les polymères P1 à P6 ont été synthétisés au département de chimie de l'université Taras Shevchenko de Kiev en Ukraine par le Docteur Oksana Krupka et son équipe. Les structures chimiques des six molécules étudiées sont représentées sur la Figure 31. Le polymère P1 ne possède pas de substituant à la différence des polymères P2, P3, P4 et P6 qui présentent comme substituant un groupe accepteur d'électrons respectivement le dioxyde d'azote (-NO<sub>2</sub>), le brome (-Br), le chlore (-Cl) et le Fluor (-F). Le Polymère P5 quand à lui présente comme substituant un groupe donneur d'électron (-OCH<sub>3</sub>).

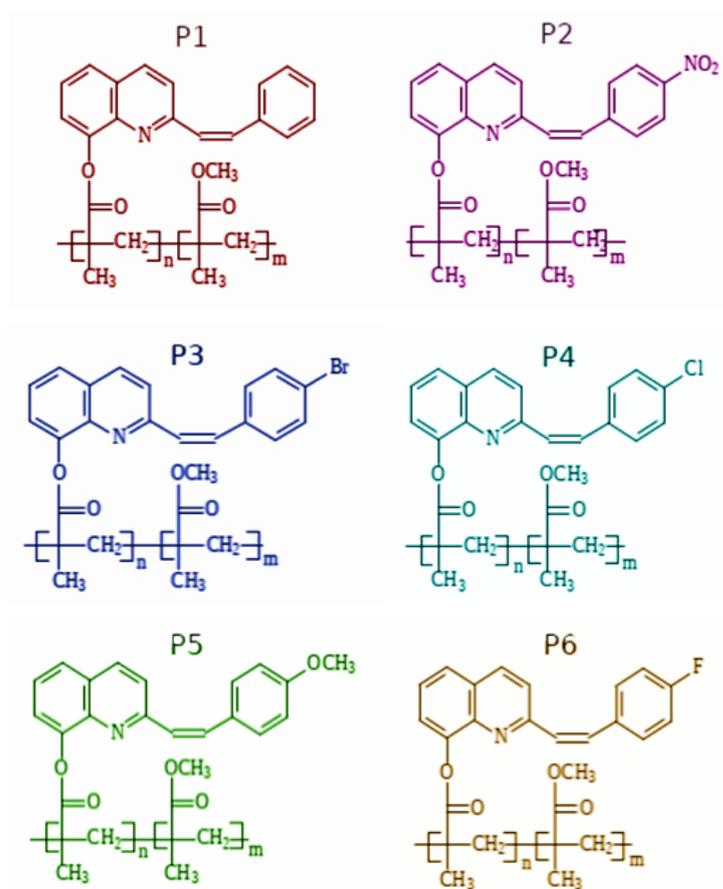


Figure 31 : Structures chimiques des molécules étudiées.

Les polymères P1 à P6 ont été préparés par polymérisation radicalaire des monomères styrilquinoléiniques méthacryliques et du méthacrylate de méthyle (MMA) dans une solution à 10% de N,N-diméthylformamide (DMF) en présence d' azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur radicalaire (1% du poids du monomère) à 80°C sous atmosphère neutre d'argon. Le mélange a été dégazé avec des cycles de congélation et de décongélation répétés, puis ensuite chauffé pendant 11 h. La solution visqueuse résultante a été ajoutée dans du méthanol pour précipiter le matériau polymère, le solide a été séparé par filtration. Le polymère a été redissous dans du DMF et re-précipité. Le polymère a ensuite été filtré et séché sous vide à 70°C pendant 30h. Le ratio de copolymérisation a été calculé sur la base du taux d'intégration des mesures RMN 1H [5].

## 2.2. Préparation des films minces

Les films minces ont été préparés par centrifugation. La technique de centrifugation (ou spin coating) a été décrite au chapitre 2 (page 34). Cela a permis de produire des films minces de polymères de styrylquinoline d'épaisseur contrôlée, sur des lames de verre BK7. Les films ont été réalisés par centrifugation à une vitesse de 1000 tr/mn durant 60 secondes, à partir d'une solution à 10% en poids de 1,2-dichloroéthane préalablement filtrée à travers un filtre à seringue en nylon d'une taille de pores de 400 nm. Immédiatement après le dépôt, les films ont été durcis dans un four à 50°C pendant 180 minutes afin d'éliminer tous restes de solvant. Leurs épaisseurs ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre (profilomètre de surface Stylus 6K de Dektak, Veeco) et se sont avérées être comprises entre 420 nm et 920 nm pour les différents échantillons.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Synthèse des copolymères

La voie de synthèse des copolymères avec des groupes latéraux de styrylquinoline est représentée sur la Figure 32.

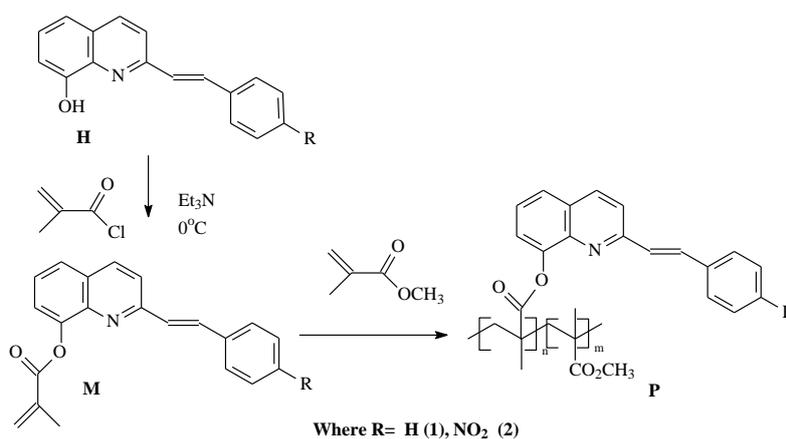


Figure 32 : Synthèse de copolymères à fonctionnalité styrylquinoline P1 et P2.

Les copolymères ont été synthétisés par polymérisation radicalaire en utilisant l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme initiateur radicalaire. Les structures des polymères obtenus ont été confirmées par les spectres RMN 1H. Les compositions des copolymères ont été bien contrôlées ainsi que le rapport initial des monomères de styrylquinoline et de méthacrylate de méthyle (MMA) [5]. Les résultats pour les polymères P1 et P2 sont présentés dans le Tableau 4.

Polymer	Mole ratio in the copolymer n/m <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> <sup>b</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> <sup>b</sup> (g/mol)	M <sub>z</sub> <sup>b</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>b</sup>	T <sub>g</sub> <sup>c</sup> (°C)
P1	1:2.6	4500	8800	14100	1.97	155
P2	1:2.8	5300	8700	12300	1.63	153

<sup>a</sup>Determined by <sup>1</sup>H NMR integration; <sup>b</sup> Measured by GPC; <sup>c</sup> Measured by DSC

Tableau 4 : Caractéristiques des polymères contenant des motifs styrylquinoline.

Pour les copolymères, la saturation du groupement styrylquinoline a été observée en raison de la capacité de polymérisation hautement active des monomères méthacryliques M1 et M2. L'analyse par DSC a montré que les copolymères de styrylquinoline P1 et P2 possèdent des températures de transition vitreuse allant de 153 à 155°C. La mesure de GPC a montré la masse moléculaire moyenne en poids de 8700 et 8800 contre un échantillon standard de polystyrène et des distributions de poids moléculaire étroites. Les spectres RMN 1H des copolymères ont montré l'élargissement des pics, mais les caractéristiques spectrales sont cohérentes avec la structure des copolymères et les intégrations de protons expliquent le nombre de protons dans les rapports des copolymères [6].

### 3.2. Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des solutions de THF des copolymères P1, P2 obtenus dans la progression de leur irradiation UV sont représentés sur la Figure 33. Ces spectres d'absorption ont une bande d'ondes longues intensive avec le maximum à environ 325 et 352 nm. Le substituant électro-attracteur NO<sub>2</sub> en position para du cycle benzénique favorise le décalage du rouge dans les spectres d'absorption de P2 par rapport à P1, principalement en raison de l'extension de la longueur conjuguée.

Pendant l'irradiation UV, la diminution de l'intensité d'absorption à 325 nm pour P1 et 352 nm pour P2 est attribuée à la transition  $\pi - \pi^*$  de l'unité styrylquinolines et l'augmentation de l'intensité d'absorption à 210-255 nm avec le point isosbien à 255 nm pour P1 et 225- 245 nm avec un point isosbien à 245 nm pour P2 ont été observés.

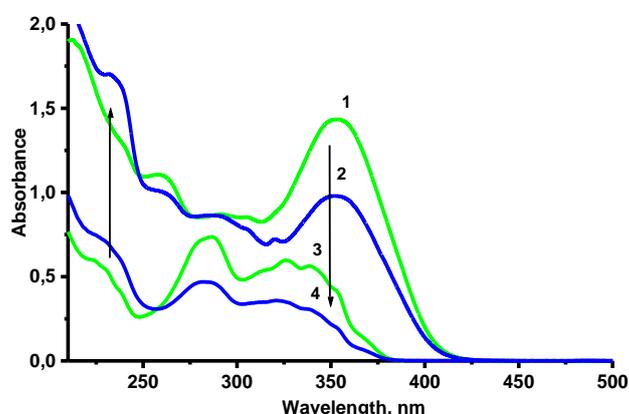


Figure 33 : Modifications des spectres d'absorption de P1 (3,4) et P2 (1,2) dissous dans le THF avant (1,3) et après 30 s (4,2) après irradiation à  $\lambda = 366$  nm révélant la transformation trans-cis .

Les changements spectraux ont été observés lors de l'irradiation de copolymères avec des fragments de styrylquinoline à 20 ° C avec une lampe UV (366 nm, 15 W) à une distance de 5 cm entre la lampe et la surface des échantillons. Les spectres initiaux appartiennent aux trans-isomères, et les spectres finaux appartiennent aux états photostationnaires PS366 pour P1 et P2 consistant en un mélange d'isomères trans et cis.

Les spectres d'absorption UV-VIS des films minces de copolymères P1 à P6 sont présentés sur la Figure 34. Comme constaté sur les spectres d'absorption en solution, le substituant accepteur d'électron NO<sub>2</sub> favorise le plus fort décalage vers le rouge dans du spectre d'absorption de P2 par rapport à P1. Le substituant donneur d'électron OCH<sub>3</sub> favorise également pour P5 un décalage vers le rouge du spectre d'absorption mais dans une

moindre mesure que pour P2. Il n'y a pas de décalage du spectre d'absorption de P3 et P4, seulement une diminution de l'intensité d'absorption. Quant au substituant fluor (F) du polymère P6, celui-ci favorise le décalage vers le bleu du spectre d'absorption par rapport à P1.

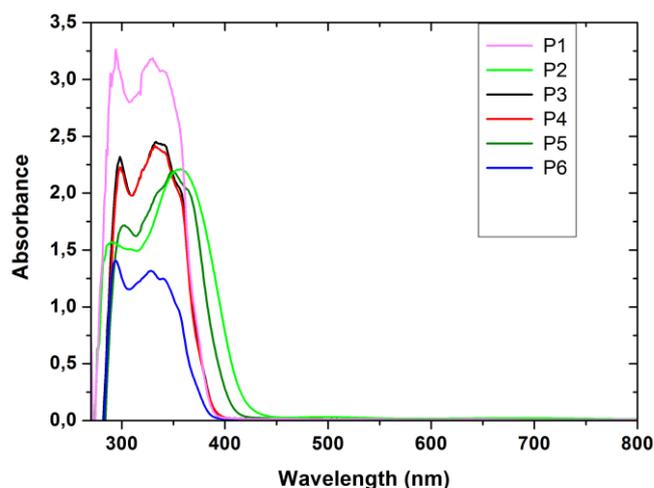


Figure 34 : Spectre UV-VIS des films minces des polymères P1 à P6.

Les moments dipolaires des chromophores sont initialement orientés de manière aléatoire dans le film et, par conséquent, la réponse optique non linéaire macroscopique du second ordre est négligeable. Pour surmonter ce problème, les molécules ont été orientées par la technique de corona poling [7][8], cette technique a été détaillée au chapitre 2 (page 38). Le champ de polarisation maximum est limité par la résistance au claquage du polymère. Le film est chauffé à une température un peu inférieure à la température de transition vitreuse du polymère et après cela un fort champ électrique est appliqué provoquant la réorientation des chromophores et induisant ainsi la symétrie uni-axiale du film [9].

Afin d'étudier l'influence du processus de photoisomérisation par irradiation UV des films sur leurs spectres d'absorption ainsi que sur leurs réponses optiques non linéaires, les films sont placés pendant vingt minutes sous une lampe UV à 360nm (Figure 35).

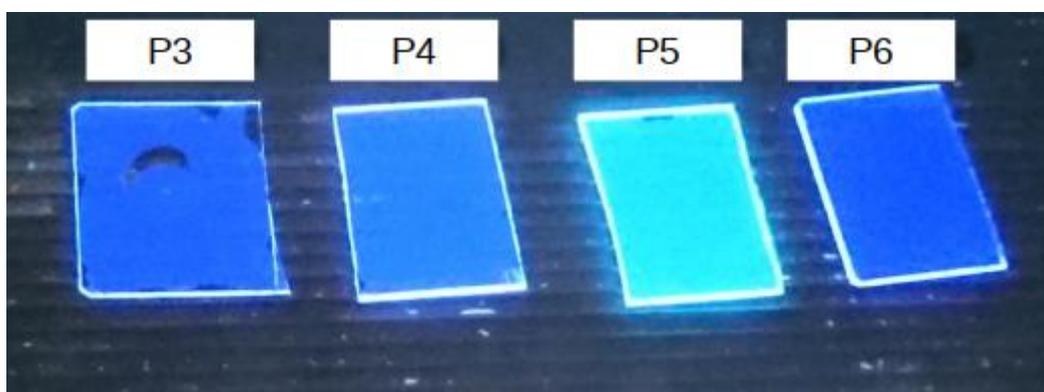


Figure 35 : Films minces polymères P3 à P6 pendant l'irradiation UV.

Sur la Figure 36 les spectres d'absorption des films minces de copolymères P1 et P2 sont représentés avant corona poling, après corona poling et enfin après corona poling suivi d'une irradiation UV. La réduction

Guichaoua Dominique | Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand « iminopyridine azobenzène »

d'absorption dans ces films après le corona poling peut être vue en raison de la diminution de l'absorption optique. La chute supplémentaire d'absorption des films traités par irradiation UV confirme les processus de photoisomérisation qui se sont produits dans les films.

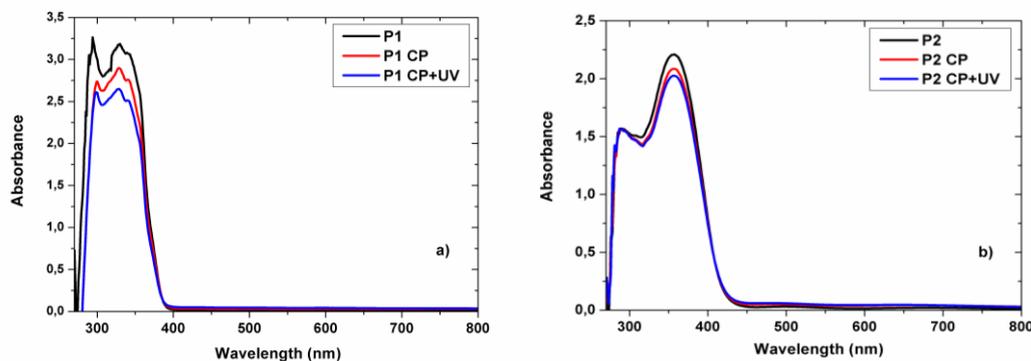


Figure 36 : Les spectres d'absorption des films minces P1 (a) et P2 (b): avant corona poling, après corona poling (CP) et après corona poling plus irradiation UV (CP + UV).

### 3.3. Génération de deuxième harmonique

Les mesures des réponses de second ordre ont été réalisées par la technique des franges de Maker décrite au chapitre 2 (page 36), pour des polarisations du faisceau laser fondamental s et p. Les mesures de la réponse optique non linéaire du second ordre par génération de la seconde harmonique dans les films P1 à P6 ont été effectuées après la réorientation des chromophores par corona poling. Les mesures ont été réalisées avant et après une irradiation supplémentaire à la longueur d'onde de  $\lambda = 366$  nm pendant vingt minutes. Les mesures dans deux configurations de polarisation d'ondes fondamentales et harmoniques (s-p et p-p) ont été réalisées en utilisant deux polariseurs Glan-Taylor.

Les dépendances angulaires de l'intensité de la seconde harmonique obtenues pour les films P1 à P6 aux configurations de polarisation s-p et p-p sont montrées sur la Figure 37.

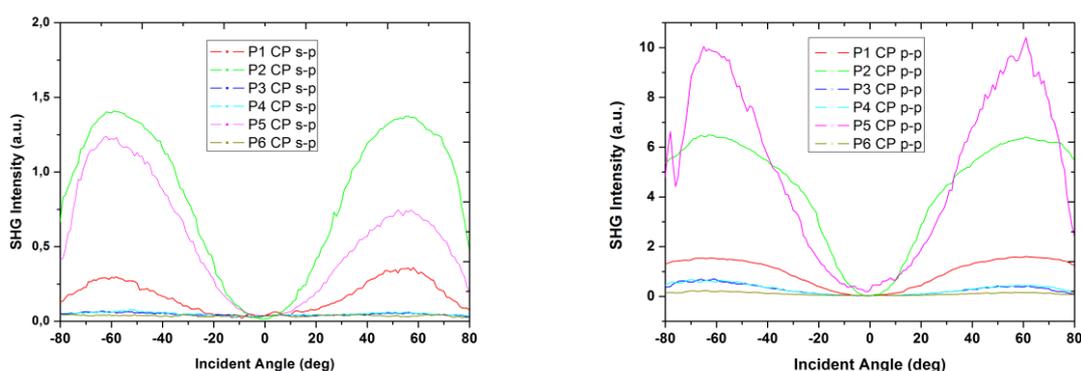


Figure 37 : SHG dépendances angulaires obtenues pour les films P1 à P6 dans les mêmes conditions expérimentales pour les configurations de polarisation s-p (à droite) et p-p (à gauche).

Les valeurs calculées, à partir du modèle théorique de Lee décrit au chapitre 2 (page 39), des susceptibilités non linéaires quadratiques obtenues pour les films P1 à P6 mesurés sont données dans le Tableau 5. La réponse SHG dans les copolymères P1 à P6 pour la configuration de polarisation entrée-sortie p-p s'est révélée être

beaucoup plus élevée que pour la configuration s-p. Ceci est dû à la différence de valeurs des éléments tensoriels  $\chi^{(2)}$  responsables du schéma d'expérience correspondant  $-\chi_{zzz}^{(2)}$  et  $\chi_{zxx}^{(2)}$ . Théoriquement est prédit un ratio  $\chi_{zzz}^{(2)}/\chi_{zxx}^{(2)} = 3$  pour les systèmes moléculaires [10].

Les réponses SHG les plus élevées ont été obtenues pour les polymères P2 et P5 et sont même supérieures à notre matériau de référence. On peut même noter une nette amélioration de la réponse SHG par rapport au polymère P1, où la substitution électron-accepteur en position para est manquante. L'augmentation de la susceptibilité optique non linéaire de second ordre de P2 par rapport à P1 est due à la présence d'un accepteur fort NO<sub>2</sub> et donc à un transfert de charge plus élevé dans ce polymère. De plus, le groupe nitro accepteur d'électrons prolonge la longueur conjuguée du substituant et favorise une meilleure délocalisation des électrons, ce qui entraîne un impact plus fort sur la réponse optique non linéaire. Le polymère P5 bénéficie de la présence d'un groupe donneur d'électron (OCH<sub>3</sub>) qui a un impact très positif sur la réponse optique non linéaire du second ordre en favorisant également une meilleure délocalisation des électrons mais dans le sens inverse de P2. Les polymères P3, P4 et P6 ne présente pas d'amélioration par rapport à P1 et on peut même noter une forte dégradation sur la réponse optique non linéaire du second ordre pour P6. Si on compare les mesures effectuées avant et après irradiation aux UV, excepté pour P3, tous les polymères montrent une nette diminution de la réponse optique non linéaire du second ordre, de l'ordre de 20 à 30%. Ceci peut s'expliquer par la désorientation des substituants lors de leur photoisomérisation conduisant à l'abaissement de la symétrie.

Film	$\chi^{(2)}_{eff} (\text{pmV}^{-1})$				Group
	As deposited		UV-irradiated		
	s-p	p-p	s-p	p-p	
Input-output polarization					
<b>P1</b>	0.21 ±0.042	0.45 ±0.051	0.13 ±0.017	0.38 ±0.043	-
<b>P2</b>	0.58 ±0.088	1.25 ±0.19	0.42 ±0.066	0.92 ±0.13	NO <sub>2</sub>
<b>P3</b>	0.12 ±0.049	0.35 ±0.086	0.13 ±0.031	0.39 ±0.21	Br
<b>P4</b>	0.12 ±0.049	0.35 ±0.086	<0.10	0.24 ±0.066	Cl
<b>P5</b>	0.47 ±0.11	1.63 ±0.35	0.34 ±0.082	1.17 ±0.26	OCH <sub>3</sub>
<b>P6</b>	<0.10	0.21 ±0.063	<0.10	0.17 ±0.065	F
<b>Y-Cut Quartz</b>	1.0				-

Tableau 5 : Valeurs Effectives  $\chi^{(2)}$  obtenues pour les copolymères P1 à P6 avant et après irradiation UV

Deux approches expérimentales différentes (corona poling avant irradiation CP/UV et irradiation avant corona poling UV/CP) ont été utilisées pour l'étude de l'influence de la photoisomérisation sur la réponse non linéaire des copolymères P1 et P2. Comme on peut le voir sur le Tableau 6, le traitement UV diminue de manière significative les paramètres non linéaire des copolymères lorsqu'il est effectué après le corona poling plutôt que lorsqu'il est effectué auparavant. L'effet pur de la photoisomérisation sur la réponse optique non linéaire du second ordre peut être estimé en comparant les films de polymère CP et UV/CP qui montrent une faible

diminution (environ 5%) des valeurs correspondantes de  $\chi^{(2)}$ . La transformation photochimique trans-cis des fragments de styrylquinoline modifie leurs capacités de délocalisation des électrons influençant leurs réponses optique non linéaire du second ordre. Cependant, une désorientation notable des chromophores, provoquée probablement par le retour des molécules de l'état métastable « cis » à l'état stable « trans », a lieu avec le temps dans les films P1, P2 UV/CP, comme le confirment les paramètres optiques non linéaires obtenus pour les films conservés pendant 100 heures.

Sample	Polarization	$\chi^{(2)}_{eff} (\text{pmV}^{-1})$			
		CP	CP /UV	UV/ CP	UV/CP 100 h after
P1	<i>s-p</i>	0.21 ±0.042	0.13 ±0.026	0.15 ±0.030	0.08 ±0.016
	<i>p-p</i>	0.45 ±0.051	0.38 ±0.043	0.43 ±0.048	0.25 ±0.028
P2	<i>s-p</i>	0.58 ±0.088	0.42 ±0.064	0.54 ±0.082	0.42 ±0.064
	<i>p-p</i>	1.25 ±0.19	0.92 ±0.14	1.22 ±0.18	0.93 ±0.14

Tableau 6 : Valeurs Effectives  $\chi^{(2)}$  obtenues pour les copolymères P1, P2 avant (CP) et après irradiation UV (CP /UV, UV/ CP).

### 3.4. Génération de troisième harmonique

Des mesures de génération de troisième harmonique ont été effectuées afin d'extraire les paramètres optiques non linéaires du troisième ordre des films polymères P1 à P6 avant et après une irradiation UV. Nous n'avons pas constaté de différences significatives entre les films ayant eu une réorientation des chromophores par la technique de corona poling et les autres. Les différentes configurations de polarisation n'ont pas non plus d'incidences significatives sur les résultats. Sur la Figure 38, les dépendances de la troisième harmonique sur l'angle d'incidence de l'onde fondamentale sont représentées.

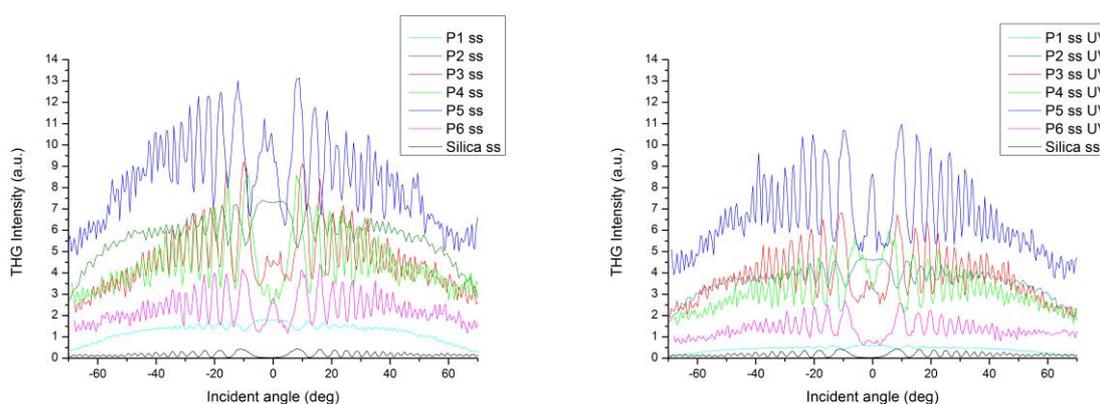


Figure 38 : THG obtenues pour P1 à P6 avant et après irradiation UV.

Les valeurs obtenues de susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre ont été calculées par le modèle théorique de Kubodera et Kobayashi, présenté au chapitre 2 (page 42), en tenant compte de l'absorption optique à la longueur d'onde du troisième harmonique.

Le modèle théorique utilisé tient compte de l'absorption optique à la longueur d'onde du troisième harmonique mais n'est plus valable en présence d'absorption non linéaire. Aussi nous avons effectué des mesures en faisant varier la puissance du faisceau laser incident. La Figure 39 représente l'intensité de la troisième harmonique de la silice (à gauche) et celle du polymère P2 (à droite) en fonction de l'intensité laser sur une échelle logarithmique. Alors que l'intensité de la troisième harmonique de la silice augmente de façon linéaire avec l'augmentation de la puissance laser (absence d'absorption non linéaire), la courbe d'intensité de la troisième harmonique du polymère P2 par contre présente une inflexion dès que l'on dépasse un seuil de puissance du faisceau laser incident. Cette inflexion est probablement due à la présence d'une absorption à deux ou à trois photons aussi avons-nous fait attention à toujours effectuer nos mesures en dessous de ce seuil.

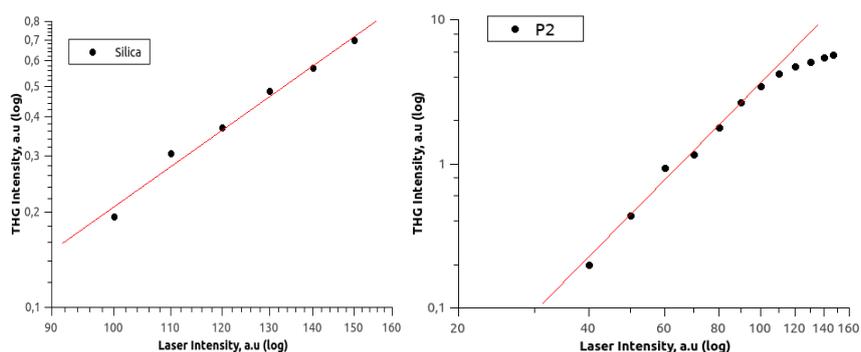


Figure 39 : Dépendance de l'intensité de la troisième harmonique de la silice (à gauche) et de P2 (à droite) avec l'intensité laser.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 7. À partir de la théorie de la génération de la troisième harmonique, nous pouvons supposer que seule la contribution électronique est incluse dans les valeurs obtenues de  $\chi^{(3)}$ .

Sample	$\chi^{(3)}_{elec} (10^{-22} \text{ m}^2\text{V}^{-2})$		Group
	As deposited	After UV	
P1	39.5 ± 0.46	13.6 ± 0.21	-
P2	114.2 ± 1.8	70.6 ± 1.1	NO <sub>2</sub>
P3	205.6 ± 5.0	145.3 ± 3.6	Br
P4	197.6 ± 4.8	125.4 ± 3.1	Cl
P5	275.4 ± 6.7	195.3 ± 4.8	OCH <sub>3</sub>
P6	88.3 ± 2.1	56.3 ± 1.4	F
Silica	2.0		-

Tableau 7 : Susceptibilités du troisième ordre  $\chi^{(3)}_{elec}$  avant et après irradiation UV.

Les copolymères à groupements styrylquinoline présentent une non linéarité cubique élevée comparés au matériau de référence. Le polymère P1, ne possédant pas de substituant, présente la non linéarité cubique la moins élevée mais est quand même près de vingt fois supérieure à celle de la silice fondue. Le polymère

présentant la non linéarité cubique la plus élevée est le P5. Le polymère P5 bénéficie de la présence d'un groupe donneur d'électron ( $\text{OCH}_3$ ) qui a, comme on a pu le constater auparavant, un impact très positif sur la réponse optique non linéaire du second ordre mais également sur la réponse optique non linéaire du troisième ordre puisque celle-ci est mesurée sept fois plus intense que celle du polymère P1. Les groupes accepteurs d'électrons Br et Cl qui n'apportaient pas d'amélioration de la réponse optique non linéaire du second ordre, apportent respectivement, aux polymères P3 et P4 un gain d'un ordre de cinq fois supérieur sur la réponse optique non linéaire du troisième ordre par rapport à P1. Le polymère P2 qui par la présence d'un accepteur fort  $\text{NO}_2$  voyait une augmentation de sa susceptibilité optique non linéaire de second ordre, voit sa réponse optique non linéaire du troisième ordre augmentée d'un ordre de trois fois supérieure à celle de P1. Enfin le substituant fluor (F) du polymère P6 lui permet une amélioration de la non linéarité cubique de l'ordre de deux fois supérieure à celle de P1. De plus, la photoisomérisation sous irradiation UV diminue la réponse THG de façon significative (de 20 à 30% et même jusqu'à 70% pour P1) affectant la propriété de délocalisation des électrons qui est le facteur clé des non linéarités élevées dans les matériaux organiques.

Ainsi, les non linéarités optiques de ces polymères ainsi que leurs propriétés de photoisomérisation sous irradiation UV peuvent leur ouvrir des applications dans des dispositifs optiques, électro-optiques et optiques non-linéaires.

### 3.5. Calculs d'énergie HOMO et LUMO

Dans ce travail, le progiciel GAUSSIAN 09 [11] a été utilisé pour effectuer les calculs d'énergie HOMO et LUMO pour deux des composés organiques P1 et P2 par la théorie fonctionnelle de densité DFT/B3LYP, appelée méthode hybride basée sur trois paramètres de Becke [12]. Nos résultats de calcul sont présentés dans le Tableau 9 et le Tableau 10.

Afin d'analyser la relation des propriétés optiques non linéaires avec la structure des composés, les écarts d'énergie HOMO, LUMO et HOMO-LUMO ont également été calculés. Les interprétations des énergies orbitales donnent des prévisions utiles. Par exemple, l'orbitale moléculaire HOMO fournit une évaluation remarquablement précise du premier potentiel d'ionisation. En général, le niveau d'énergie HOMO et LUMO dépend de la force donneuse d'électrons du donneur et, respectivement, de la force d'absorption des électrons de l'accepteur [13]. L'écart d'énergie ( $\Delta\text{EL-H} = \text{ELUMO} - \text{EHOMO}$ ) explique l'interaction de transfert de charge. Les énergies HOMO et LUMO et les écarts d'énergie HOMO-LUMO sont donnés dans le Tableau 8. La largeur du gap énergétique obtenu pour les deux matériaux est similaire mais le moment dipolaire pour la molécule P2 est nettement plus important. L'étendue de la redistribution électronique est mesurée par le moment dipolaire. Le moment dipolaire élevé obtenu pour la molécule P2 est le résultat de l'addition du groupe nitro  $\text{NO}_2$  aux extrémités du système électronique. La fixation d'une fonctionnalité appropriée conduit à une amélioration de l'asymétrie moléculaire totale dans la configuration à la fois à l'état fondamental et à l'état sortant et influence les propriétés optiques non linéaires quadratiques et cubiques.

Sample	$\mu_{eg}$ [D]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$(Eg)_{HOMO-LUMO}$ [eV]
M1	2.13	-9.0344	-6,2315	2,8028
M2	6.64	-8,9796	-6,2859	2,6939
P1	6.11	-8.6018	-5.6888	2.91
P2	9.78	-6.0940	-3.0670	3.03

Tableau 8 : Calcul des propriétés optiques non linéaires : Moment dipolaire à l'état fondamental  $\mu_{eg}$  (Debye), Gap d'énergie HOMO, LUMO, HOMO-LUMO (B3LYP/6-311G (d,p)).

Comme on peut le voir sur la Figure 40, le LUMO est localisé sur le fragment mésomère de nitrobenzène pour la molécule P2 et sur le groupe benzène pour la molécule P1. La carte HOMO-LUMO de ces molécules indique la présence d'un transfert de charge intra-moléculaire dans le cas des molécules P1 et P2. Les contours orbitaux moléculaires montrés sur la Figure 40 indiquent que l'orbitale HOMO de la molécule est une orbitale de type binding de liaison, alors que le LUMO est l'orbitale de type anti \* anti-liaison. Par conséquent, la transition avec l'intensité la plus élevée dans le spectre d'absorption sera la transition de type  $\pi - \pi^*$ .

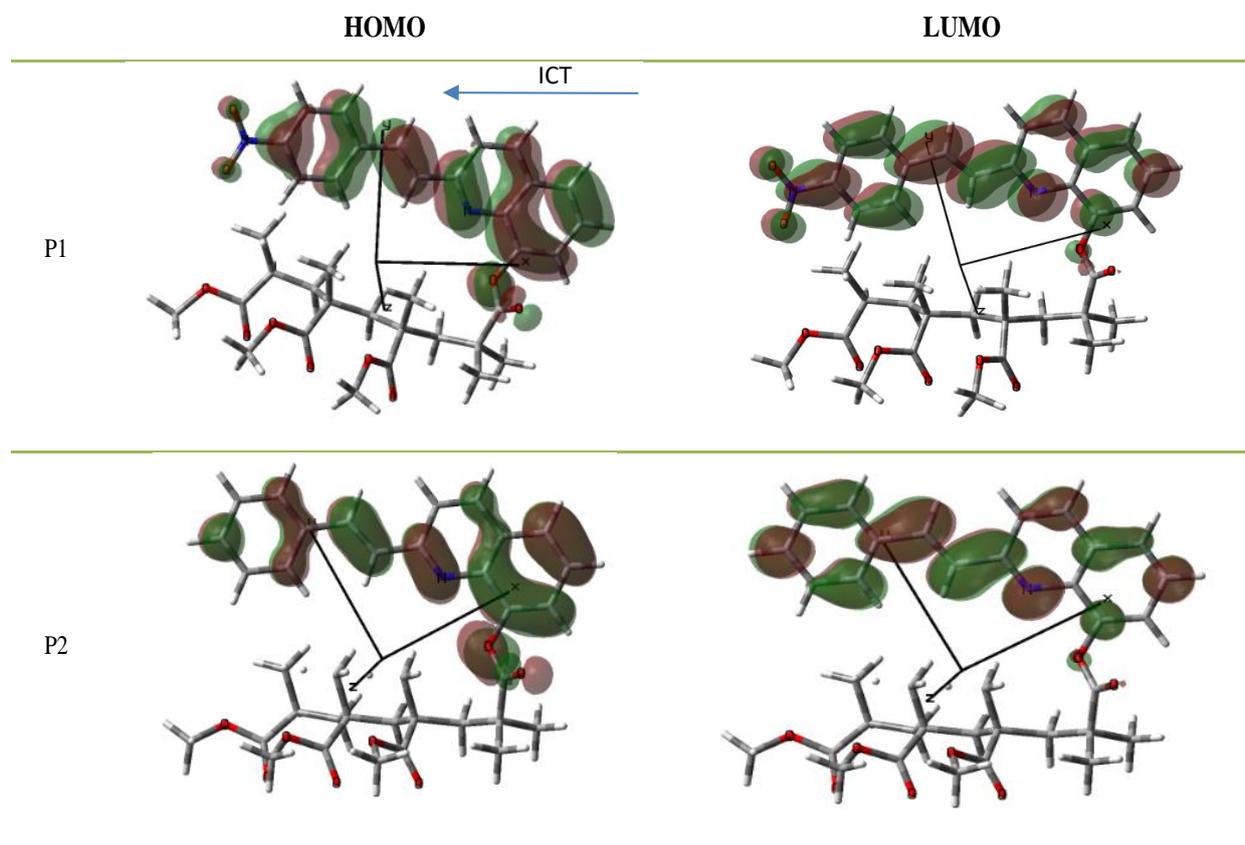


Figure 40 : Les orbitales moléculaires de la frontière: HOMO (à gauche) et LUMO (à droite) pour les copolymères P1, P2 (B3LYP / 6-311G (d, p)).

Une sélection adéquate des substituants permet de contrôler la réactivité chimique du composé. Les substituants  $\text{NO}_2$  accepteurs d'électrons vont diminuer la densité électronique, c'est-à-dire la désactivation du cycle aromatique. Le transfert de charge électronique intramoléculaire est plus prononcé pour un accepteur de dioxyde d'azote dans une unité de styrylquinoline que pour une molécule sans substituant.

Pour comprendre la relation entre la propriété de la structure et les phénomènes optiques non linéaires, nous avons étendu notre étude pour le calcul des hyperpolarisabilités du premier et du second ordre. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 9 et le Tableau 10.

Sample	$\beta_{xxx}$ $\times 10^{-30}$ esu	$\beta_{yyy}$ $\times 10^{-30}$ esu	$\beta_{zzz}$ $\times 10^{-30}$ esu	$\beta_x$ $\times 10^{-30}$ esu	$\beta_y$ $\times 10^{-30}$ esu	$\beta_z$ $\times 10^{-30}$ esu	$\beta_{tot}$ $\times 10^{-30}$ esu	$\chi^{(2)_{eff}}$ ( $\text{pmV}^{-1}$ )
P1	3.612	0.631	1.501	15.051	8.548	1.326	17.360	0.45
P2	11.701	4.470	0.369	65.570	51.195	-33.299	89.606	1.25

Tableau 9 : Valeurs de  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  à  $\omega=0.042827$  a.u. = 1064 nm pour les composés P1 et P2.

La valeur  $\beta_{tot}$  a été calculée en utilisant l'expression suivante [14]:

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (3.1)$$

Généralement, une augmentation de la valeur  $\beta$  se produit conjointement avec l'effet bathochrome (voir Figure 34) en raison d'une plus grande longueur conjuguée et/ou d'une plus forte capacité donneur et accepteur ce qui est clairement observé pour les composés P1 et P2. Le Tableau 9 présente les hyperpolarisabilités moléculaires de premier ordre calculées pour les molécules étudiées. Les résultats théoriques suggèrent que de meilleures propriétés optiques non linéaires sont obtenues pour le composé avec un fort groupe  $\text{NO}_2$  accepteur d'électrons. L'hyperpolarisabilité calculée de P2 ( $\beta_{tot} = 89,606 \times 10^{-30}$  esu) est environ cinq fois plus élevée que pour une molécule sans groupe fonctionnel ( $\beta_{tot} = 17,360 \times 10^{-30}$  esu). Les hyperpolarisabilités calculées de ces molécules ont été comparées à des hyperpolarisabilités de premier ordre de composés organométalliques [15][16]. L'étude révèle que les styrylquinolines ont de grandes valeurs  $\beta$  par rapport aux valeurs obtenues pour les complexes organométalliques, ce qui peut avoir des applications potentielles dans des matériaux optiques non linéaires.

Sample	$\gamma_{xxxx}$ $\times 10^{-36}$ esu	$\gamma_{yyyy}$ $\times 10^{-36}$ esu	$\gamma_{zzzz}$ $\times 10^{-36}$ esu	$\gamma_{xxyy}$ $\times 10^{-36}$ esu	$\gamma_{xxzz}$ $\times 10^{-36}$ esu	$\gamma_{yyzz}$ $\times 10^{-36}$ esu	$\gamma_{tot}$ $\times 10^{-36}$ esu	$\chi^{(3)_{elec}}$ ( $10^{-21} \text{ m}^2 \text{ V}^{-2}$ )
P1	90.387	23.078	12.219	42.068	19.034	8.852	53.118	3.9
P2	191.174	54.239	22.304	103.026	49.637	30.560	126.833	11.4

Tableau 10 : Valeurs de  $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$  à  $\omega=0.042827$  a.u. = 1064 nm pour les composés P1 et P2.

Dans ces matériaux comme dans d'autres composés récemment publiés, la non linéarité optique du second ordre est due à un transfert de charge intramoléculaire fort entre les donneurs et les accepteurs par l'intermédiaire d'un émetteur conjugué.

Les valeurs moyennes  $\gamma_{tot}$  d'hyperpolarisabilité du second ordre ont été calculées en utilisant la formule suivante [17]:

$$\gamma_{tot} = \left(\frac{1}{5}\right) [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy}\gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (3.2)$$

Les composantes théoriques du tenseur d'hyperpolarisabilité du second ordre sont présentées dans le Tableau 10. L'hyperpolarisabilité du copolymère P2 ( $\gamma_{tot} = 126.833 \times 10^{-36}$  esu) est environ deux fois plus grande que pour la molécule P1 ( $\gamma_{tot} = 53.118 \times 10^{-36}$  esu). La valeur de  $\gamma$  obtenue pour P2 est supérieure d'un ordre de grandeur (voir Tableau 10) par rapport à l'hyperpolarisabilités du second ordre du bleu de méthylène ( $\gamma = 32,00 \times 10^{-36}$  esu) rapporté par Leupacher et al. [18]. La dépendance fréquentielle de l'hyperpolarisabilité du second ordre pour les composés P1 et P2 est dominée par la composante longitudinale de  $\gamma_{xxxx}$ . La domination d'un composant particulier indique une délocalisation substantielle des charges dans ces directions. Les résultats théoriques obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales qui montrent que de meilleures propriétés optiques non linéaires du deuxième et du troisième ordre ont été obtenues pour le composé P2 avec un l'ajout d'un groupe de dioxyde d'azote.

## 4. Conclusion

Six nouveaux copolymères méthacryliques à chaîne latérale photochromique avec un motif styrylquinoline ont été étudiés par les techniques de génération de second et de troisième harmonique en utilisant une excitation laser de 30 ps à 1064 nm. Les six copolymères présentent des non linéarités optiques quadratiques et cubiques, qui sont liées à la substitution différente en position para de la chaîne latérale. La présence d'un groupe NO<sub>2</sub> fortement accepteur d'électrons dans la structure de l'unité styrylquinoline augmente la réponse optique non linéaire du copolymère entier en raison d'un transfert de charge plus élevé entraînant une meilleure délocalisation des électrons, qui est responsable de l'efficacité des effets optiques non linéaires ce qui a été confirmé par le calcul à partir du modèle théorique en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ces résultats expérimentaux ont aussi montré que la présence d'un groupe OCH<sub>3</sub> fortement donneur d'électrons améliorerait également le transfert de charge intramoléculaire et donnait même une réponse non linéaire supérieure au polymère présentant le dioxyde d'azote comme substituant. Les substituants clore et brome s'ils n'apportent pas d'améliorations notables de la réponse optique non linéaire quadratique par rapport au polymère P1, apportent par contre une amélioration notable de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre qui est même supérieure qu'avec la présence d'un groupe NO<sub>2</sub>. Le substituant fluor par contre n'apporte qu'une faible amélioration des effets optiques non linéaires cubique et même une dégradation des performances optiques non linéaires quadratiques. Les caractéristiques mesurées des polymères P2, P3, P4 et P5 fournissent une justification pour la réponse optique non linéaire de ces matériaux et sont attrayantes pour la conception de nouveaux composites polymères optiques non linéaires de deuxième et de troisième ordre. La photoisomérisation trans-cis sous irradiation UV de fragments de styrylquinoline réduit la réponse optique non linéaire des copolymères, de façon plus importante pour la génération de la troisième harmonique, en leur attribuant des propriétés utiles d'optiques non linéaires commutables photo-synthétiquement [4]. Ces propriétés utiles ouvrent à ces matériaux un potentiel d'applications dans des dispositifs optiques ou électro-optiques [1] ainsi que pour le stockage optique de données [2][3].



## 5. Bibliographie

- [1] S.R. Marder, B. Kippelen, A.K.Y. Jen, N. Peyghambarian, Design and Synthesis of Chromophores and Polymers for Electro-Optic and Photorefractive Applications, *Nature* 388 (1997) 845-851.
- [2] D. Gindre, K. Iliopoulos, O. Krupka, E. Champigny, Y. Morille, M. Sallé, Image Storage in Coumarin-Based Copolymer Thin Films by Photoinduced Dimerization, *Opt. Lett.* 38 (2013) 4636-4639.
- [3] R. Hagen, T. Bieringer, Photoaddressable Polymers for Optical Data Storage, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1805-1810.
- [4] F. Castet, V. Rodriguez, J.L. Pozzo, L. Ducasse, A. Plaquet, B. Champagne, Design and Characterization of Molecular Nonlinear Optical Switches, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2656-2665.
- [5] O. Kharchenko, V. Smokal, A. Krupka, A. Kolendo Design, Synthesis, and Photochemistry of Styrylquinoline -Containing Polymers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, - Vol. 640, 2016, P. 71-77.
- [6] O. Krupka, V. Smokal, B. Derkowska-Zielinska, A. Kolendo, Optical and photochemical properties of diarylethylenes, *Proceedings of SPIE Vol. 10440*, 2017, 104400C
- [7] F. Kajzar, K.S. Lee, A.K.Y. Jen, Polymeric Materials and Their Orientation Techniques for Second-Order Nonlinear Optics, *Adv. Polym. Sci.* 161 (2003) 1-85.
- [8] B. Kulyk, A.P. Kerasidou, L. Soumahoro, C. Moussallem, F. Gohier, P. Frère, B. Sahraoui, Optimization and Diagnostic of Nonlinear Optical Features of  $\pi$ -conjugated Benzodifuran-Based Derivatives, *RSC Adv.* 6 (2016) 14439-14447.
- [9] D. Gindre, K. Iliopoulos, O. Krupka, M. Evrard, E. Champigny, M. Sallé, Coumarin-Containing Polymers for High Density Non-Linear Optical Data Storage, *Molecules* 21 (2016) 147.
- [10] P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules & Polymers*, Wiley, New York, 1991.
- [11] Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [12] AD Becke, Density-functional Thermochemistry.III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652
- [13] N. Leclerc, A. Michaud, K. Sirois, J. F. Morin, and M. Leclerc, Synthesis of 2,7-Carbazolenevinylene-Based Copolymers and Characterization of Their Photovoltaic Properties, *Advanced Functional Materials*, Vol. 16, no. 13 (2006) 1694-1704.
- [14] K.S. Thanthiriwatte, K.M. Nalin de, Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives ab initio quantum chemical calculations, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 617 (2002) 169.
- [15] A. Karakas, T. Dag, M. Taser, J-L Fillaut, A. Migalska-Zalas and B. Sahraoui Theoretical study of the effect of  $\pi$ -conjugated transmitter of D- $\pi$ -A ruthenium systems on the quadratic NLO properties, *IEEE ICTON 2013*, 2161-2056, (2013) 1-4.
- [16] A. Migalska-Zalas, Theoretical study of the effect of  $\pi$ -conjugated transmitter of D- $\pi$ -A ruthenium systems on the quadratic NLO properties, *Opt. Quant. Electron.* (2016) 48 183
- [17] M. P. Bogaard, B. J. Orr, A. D. Buckingham (Ed.), *MTP International Review of Science*, London: Butterworths, 2, 149 (1975)
- [18] W. Leupacher and A. Penzkofer, "Third-Order Nonlinear Susceptibilities of Dye Solutions Determined by Third-Harmonic Generation", *Appl. Phys. B* 36, 25-31 (1985)



# Chapitre 4 : Complexes de coordination à base d'iminopyridine azobenzène avec les cations métalliques $Zn^{+2}$ et $Ag^{+}$ .

## 1. Introduction

Nous décrivons ici une approche pour ajuster les propriétés optiques non linéaires de deuxième et troisième ordre des ligands iminopyridine azobenzène nitro-substitués par coordination de cations métalliques de zinc (II) et d'argent (I). Cette complexation a une influence bénéfique sur l'hyperpolarisabilité du second ordre par rapport au ligand. De plus, nous mettons l'accent sur l'effet du substituant accepteur d'électrons (nitro-Groupe) ainsi que l'effet du cation métallique (zinc (II) ou argent (I)) pour la complexation du ligand et pour établir une relation entre la structure moléculaire et sa réponse non linéaire.

## 2. Détails expérimentaux

Dans le cadre de notre étude, deux iminopyridines azobenzènes ont été synthétisés avec des cations métalliques  $ZnCl_2$  et  $AgNO_3$ . Leurs structures chimiques ainsi que la structure du ligand sont représentées sur la Figure 41.

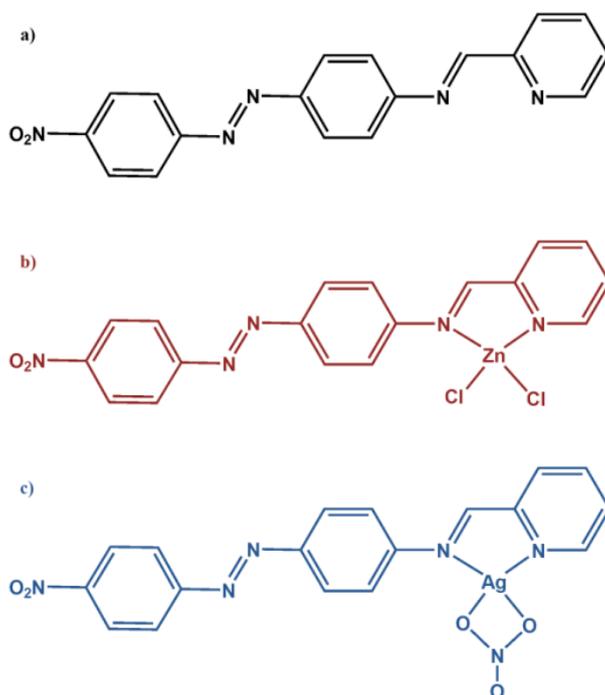


Figure 41 : Structures du ligand à base d'iminopyridine azobenzène et des complexes: a) **L2**; b) **L2ZnCl<sub>2</sub>**; c) **L2AgNO<sub>3</sub>**

Pour la préparation des couches minces, une solution de polyméthacrylate de méthyle (PMMA, Sigma-Aldrich, Mw 1/4 350000 g/mol) dissous dans du 1,1,2-trichloroéthane (concentration de 50 g/l), a été préparée. La concentration des composés était de 40 moles pour 1 g de PMMA. Les composés ont été déposés sur des substrats en verre à par la technique de spin-coating, décrite au chapitre 2 (page 34), à 1000 tr / min. Guichaoua Dominique | Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand « iminopyridine azobenzène »

Les couches minces de polymères obtenues ont été maintenues à température ambiante pendant deux jours afin d'éliminer tout reste de solvant.

L'épaisseur des couches minces a été estimée avec un profilomètre (Dektak 6M, Veeco) soit d'environ 700 nm.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des complexes L2ZnCl<sub>2</sub> et L2AgNO<sub>3</sub> incorporés dans des films de PMMA (concentration de 40 m.mol/g) sont donnés dans la Figure 42. En raison de la faible épaisseur (environ 700 nm) et de la faible concentration, l'absorbance des films est assez faible (< 0,1).

Les spectres des deux films (Figure 42) présentent une large bande d'absorption avec un maximum à 435 nm. Cette bande d'absorption correspond aux transitions du ligand centré (*LC*,  $\pi - \pi^*$  et  $n - \pi^*$ ) [3]. Aux longueurs d'ondes supérieures à 600 nm, les échantillons sont parfaitement transparents.

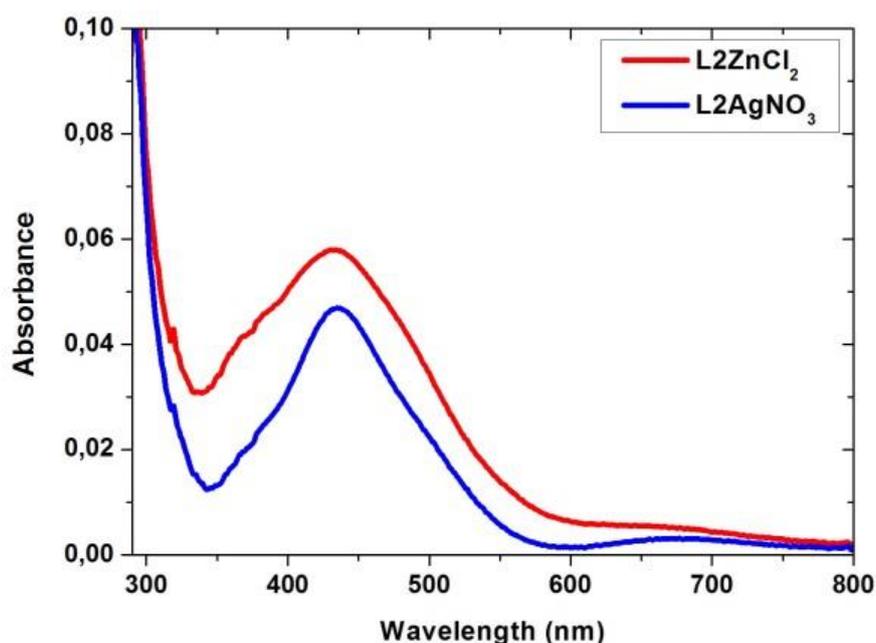


Figure 42 : Spectres d'absorption UV-vis des complexes L2ZnCl<sub>2</sub> et L2AgNO<sub>3</sub> incorporés dans des films de PMMA.

#### 3.2. Génération de second harmonique

Les mesures de génération de seconde harmonique des couches minces des complexes L2ZnCl<sub>2</sub> et L2AgNO<sub>3</sub> incorporés dans des films de PMMA ont été réalisées par la technique des franges de Maker, décrite au chapitre 2 (page 36), pour deux types de polarisation du faisceau laser fondamental (polarisé s et p). Afin d'obtenir une orientation uni-axiale des chromophores, la technique du corona-poling, décrite au chapitre 2 (page 38), a été utilisée sur les échantillons juste avant les mesures de génération de seconde harmonique. La température de

corona-poling était de 95 °C, soit un peu plus bas que la température de transition vitreuse  $T_g$ , et le champ électrique appliqué était 5 kV/cm.

Sur la Figure 43 sont présentées les variations de l'intensité du second harmonique généré en fonction de l'angle d'incidence. Les courbes obtenues ont une forme de « M » avec un maximum compris entre 50° et 65°, et une intensité nulle à incidence normale du faisceau fondamental en raison du manque de non-centrosymétrie dans cette direction. Le faisceau du second harmonique était toujours polarisée p quelle que soit la polarisation du faisceau incident.

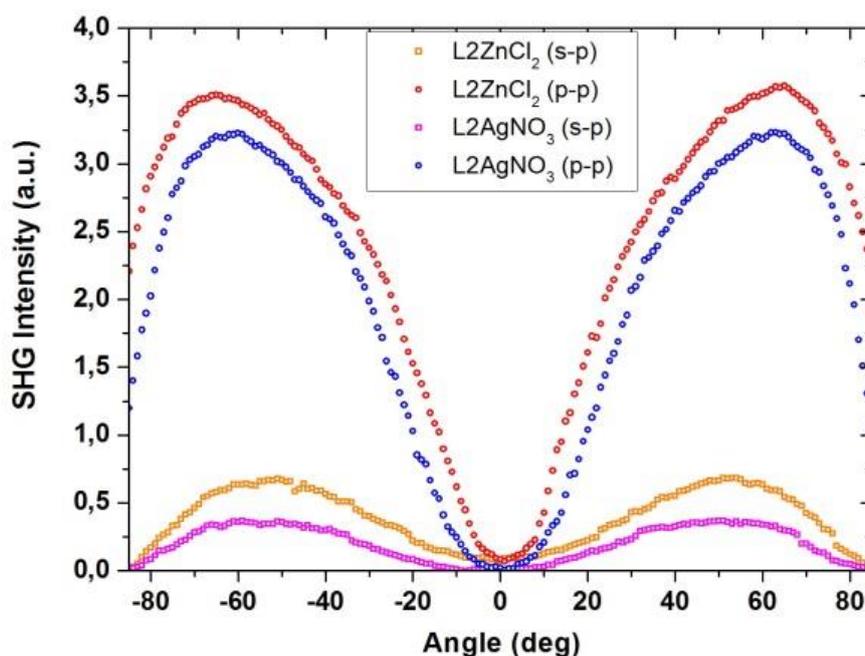


Figure 43 : L'intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence dans les films L2ZnCl<sub>2</sub> et L2AgNO<sub>3</sub> étudiés au niveau du faisceau fondamental polarisé s et p, le signal généré est polarisé p.

Nos films ayant une épaisseur bien inférieure à la longueur de cohérence, l'intensité de SHG a été mesurée et comparée à celle d'une plaque de quartz et la susceptibilité optique non linéaire quadratique a été calculé en utilisant le modèle théorique de Lee (Chapitre 2, page 39). Les résultats obtenus sont présentés dans le

Sample	$\chi_{eff}^{(2)}$ , pm/V		$\chi_{elec}^{(3)}$ , $10^{-22}m^2V^{-2}$	$\gamma_{elec}$ , $10^{-48}m^5V^{-2}$
	s-p	p-p		
L2ZnCl <sub>2</sub>	0.44 ±0.07	1.00 ±0.08	9.93 ±0.20	9.14 ±0.17
L2AgNO <sub>3</sub>	0.32 ±0.04	0.96 ±0.14	7.92 ±0.21	7.29 ±0.18

Tableau 11.

Pour la configuration de polarisation s-p les valeurs efficaces de  $\chi^{(2)}$  se sont révélées être inférieure à celles de la configuration de polarisation p-p. Ceci est dû à la symétrie particulière des couches minces après corona-poling. Comme la symétrie  $C_{\infty v}$  est supposée pour des films orientés par corona-poling, ils peuvent être caractérisés par trois coefficients optiques non linéaires de deuxième ordre non nuls  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  et  $d_{15}$  [5]. Selon les conditions de symétrie de Kleinman:  $d_{31} = d_{15}$ . Les valeurs effectives de  $\chi^{(2)}$  pour des configurations de polarisation s-p et p-p, dues respectivement à  $d_{31}$  et  $d_{33}$ , pour le complexe avec du zinc sont plus élevés que pour le complexe Guichaoua Dominique | Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand « iminopyridine azobenzène »

avec de l'argent. C'est probablement dû à une distribution électronique différente dans les deux complexes en raison du caractère acide de Lewis différent du cation métallique précurseurs ( $ZnCl_2$  et  $AgNO_3$ ).

### 3.3. Génération de troisième harmonique

Les mesures de génération de troisième harmonique, décrite au chapitre 2 (page 41) dans les films  $L2ZnCl_2$  et  $L2AgNO_3$  ont été effectuée pour une configuration de polarisation s-s générée par le faisceau incident. Les mesures de génération de troisième harmonique sont représentées sur la Figure 44.

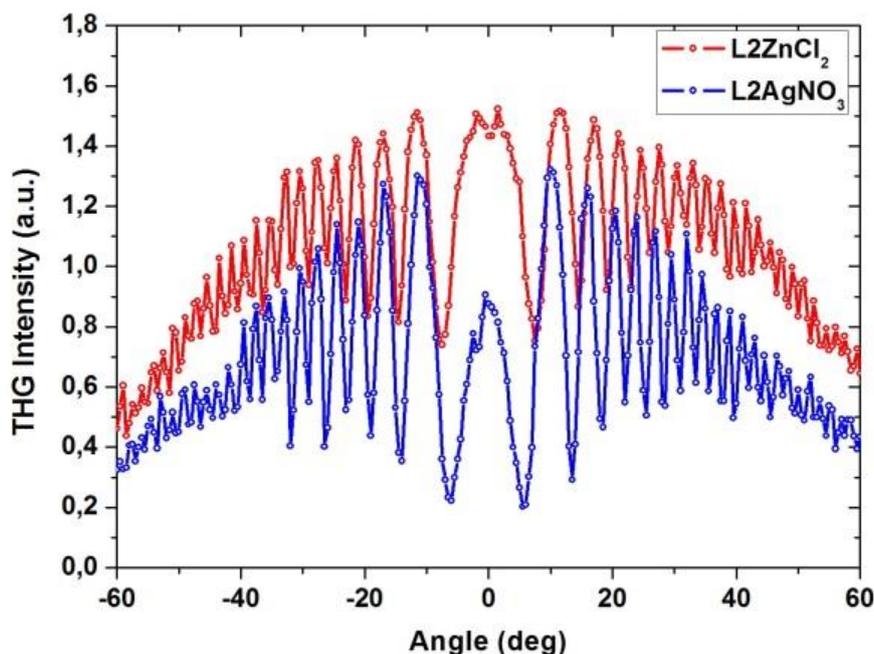


Figure 44 : Intensités THG des films spin-coater  $L2ZnCl_2$  et  $L2AgNO_3$  en fonction de l'angle d'incidence pour la polarisation s-s du signal généré par le faisceau fondamental.

Cependant, l'effet du substrat en verre dans la réponse optique non linéaire d'ordre trois a été pris en compte lors du calcul de la susceptibilité cubique non linéaire. Pour le calcul des susceptibilités optiques non linéaires cubiques, le modèle théorique de Kubodera et Kobayashi (Chapitre 2, page 42) prenant en compte l'absorption optique linéaire a été utilisé.

Les valeurs calculées de  $\chi_{elec}^{(3)}$  pour le  $L2ZnCl_2$  et Les films de  $L2AgNO_3$  sont donnés dans le

Sample	$\chi_{eff}^{(2)}$ , pm/V		$\chi_{elec}^{(3)}$ , $10^{-22}m^2V^{-2}$	$\gamma_{elec}$ , $10^{-48}m^5V^{-2}$
	s-p	p-p		
$L2ZnCl_2$	$0.44 \pm 0.07$	$1.00 \pm 0.08$	$9.93 \pm 0.20$	$9.14 \pm 0.17$
$L2AgNO_3$	$0.32 \pm 0.04$	$0.96 \pm 0.14$	$7.92 \pm 0.21$	$7.29 \pm 0.18$

Tableau 11 et ils dépassent de beaucoup les mesures de génération de troisième harmonique de film PMMA pur [4]. Il est important de rappeler que dans la mesure de génération de troisième harmonique nous ne traitons que de la contribution électronique du  $\chi^{(3)}$ .

Sample	$\chi_{eff}^{(2)}$ , pm/V		$\chi_{elec}^{(3)}$ , $10^{-22}m^2V^{-2}$	$\gamma_{elec}$ , $10^{-48}m^5V^{-2}$
	s-p	p-p		
L2ZnCl <sub>2</sub>	0.44 ±0.07	1.00 ±0.08	9.93 ±0.20	9.14 ±0.17
L2AgNO <sub>3</sub>	0.32 ±0.04	0.96 ±0.14	7.92 ±0.21	7.29 ±0.18

Tableau 11 : Valeurs obtenues pour  $\chi_{eff}^{(2)}$ ,  $\chi_{elec}^{(3)}$  et  $\gamma_{elec}$ .

Le complexe contenant du zinc est caractérisé par un troisième ordre non linéaire plus important que celui contenant de l'argent. Ceci est dû à une délocalisation électronique plus efficace qui est responsable des non linéarités cubiques. Il convient également de noter que les susceptibilités non linéaires cubiques de ces films sont plusieurs fois plus élevées que celle de la silice.

La Figure 45 représente la linéarité de l'intensité de la génération de troisième harmonique en fonction de l'intensité laser sur une l'échelle logarithmique avec une pente d'environ 2,9 et démontre l'absence de dommage aux films aux puissances laser utilisées.

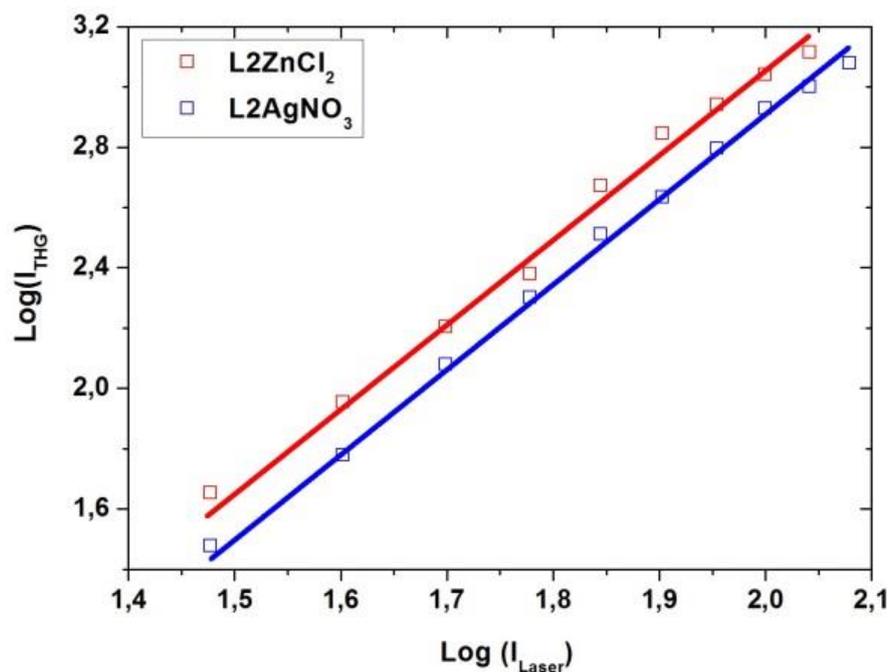


Figure 45 : Dépendances de l'intensité THG sur l'intensité du laser d'entrée en échelle logarithmique.

La contribution électronique moléculaire, l'hyperpolarisabilité du second ordre  $\gamma_{elec}$ , indépendante de la concentration de l'échantillon parce qu'elle correspond à une molécule individuelle, est déduite de la susceptibilité du troisième ordre par l'équation suivante [6]:

$$\gamma_{elec} = \frac{\chi_{elec}^{(3)}}{NL^4} \quad (4.1)$$

Où N est le nombre de molécules par unité de volume et L est le facteur de correction de champ local donné par:

$$L = \frac{n_0^2 + 2}{3} \quad (4.2)$$

### 3.4. Mesures Z-Scan

Les complexes L2ZnCl<sub>2</sub> et L2AgNO<sub>3</sub> ont été préparés en solution dans l'acétonitrile (ACN) à des concentrations molaires 1,5 mM, pour les mesures utilisant la technique Z-scan décrite au chapitre 2 (page 47).

Les spectres d'absorption optique de ces solutions ont été mesurés (Figure 46) afin d'estimer l'absorption à prendre en compte lors du traitement des données Z-scan. Les spectres des deux complexes présentent une large bande d'absorption à 378 nm et 426 nm respectivement pour le complexe L2ZnCl<sub>2</sub> et le complexe L2AgNO<sub>3</sub>. Ces bandes d'absorptions sont affectées aux transitions du ligand centré (LC,  $\pi - \pi^*$  et  $n - \pi^*$ ).

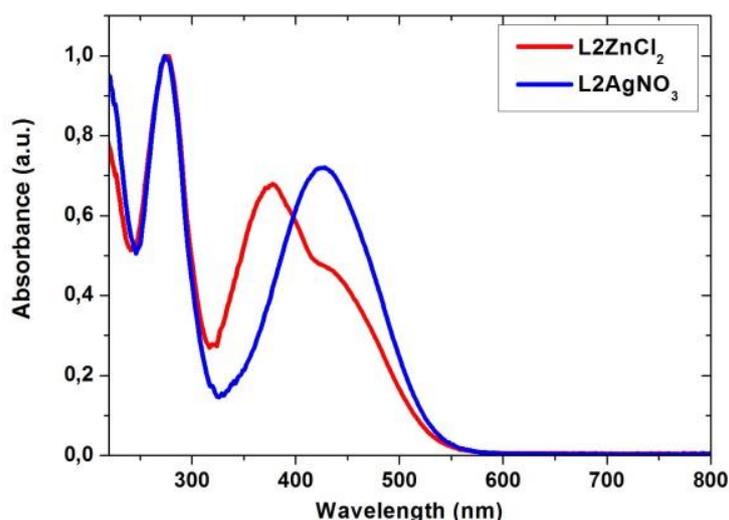


Figure 46 : Spectres d'absorption normalisés des complexes L2ZnCl<sub>2</sub> et L2AgNO<sub>3</sub> dissous dans ACN.

En comparant les spectres d'absorption obtenus avec ceux des films, un déplacement solvatochromique négatif de ces bandes est observé, et fait référence à une forte dépendance des spectres d'absorption avec la polarité du solvant. La bande d'absorption située autour 275 nm est liée à  $\pi - \pi^*$  pour les deux complexes métalliques.

La Figure 47 représente les caractéristiques Z-scan, seulement liée à la réfraction non linéaire, obtenues pour les composés L2ZnCl<sub>2</sub> et L2AgNO<sub>3</sub> à 1,35.

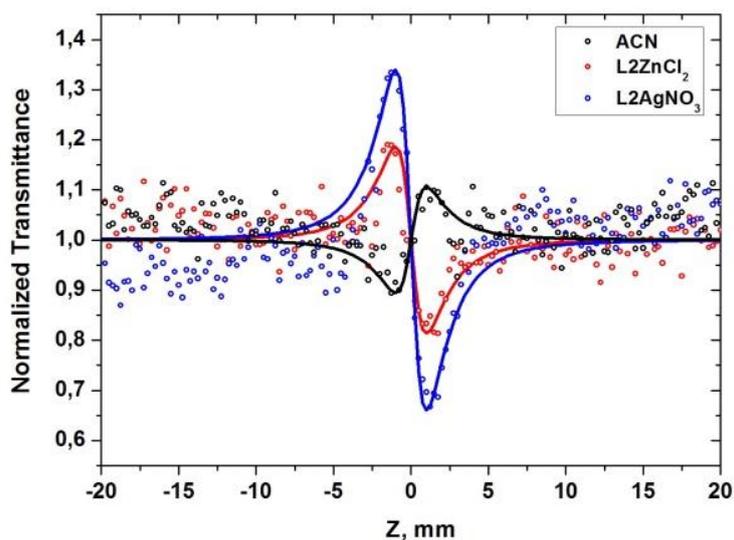


Figure 47 : Caractéristiques Z-scans obtenus pour les complexes L2ZnCl<sub>2</sub> et L2AgNO<sub>3</sub> à la concentration 1,5 mM ainsi que pour l'ACN. Les courbes pleines correspondent à l'ajustement théorique.

Les complexes présentent une configuration en "peak-valley" correspondant une réfraction non linéaire négative. Au contraire, la réponse mesurée de l'ACN a montré une réfraction non linéaire positive.

La Figure 48 représente les caractéristiques Z-scan ouverte obtenus pour L2ZnCl<sub>2</sub> Et L2AgNO. Ces composés présentent un attribut d'absorption saturable inverse (RSA) correspondant à une diminution de la transmittance autour du point focal. Ces composés peuvent agir comme un limiteur optique d'impulsions lasers picoseconde à 532 nm.

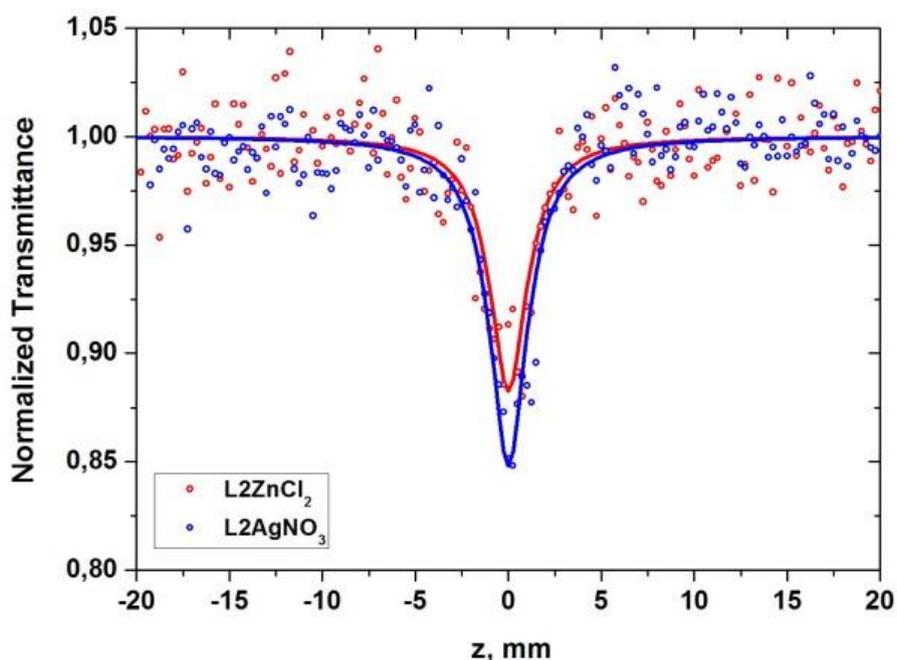


Figure 48 : Caractéristiques OA Z-scan obtenues pour les complexes L2ZnCl<sub>2</sub> et L2AgNO<sub>3</sub> à la concentration de 1,5 mM dans l'ACN. Les courbes pleines correspondent à l'ajustement théorique.

L'absorption saturable inverse (RSA) dans ces complexes peut être principalement liée à l'absorption à deux photons (TPA) puisque l'absorption linéaire significative est à la fréquence laser double. Une absorption d'état excité (ESA) est également probable car les solutions présentent une absorption notable à la longueur d'onde de l'excitation laser.

Les valeurs de l'indice de réfraction non linéaire ( $n_2$ ) et le coefficient d'absorption non linéaire ( $\beta$ ) ont été déterminées à partir des méthodes théoriques décrites au chapitre 2 (page 48).

Pour calculer  $R_e(\chi^{(3)})$  et  $I_m(\chi^{(3)})$  dans le système des unités internationales (SI) les équations suivantes ont été utilisées [7][8]:

$$R_e(\chi^{(3)}) = \frac{4n_0^2 \epsilon_0 c}{3} n_2 \quad (4.7)$$

$$I_m(\chi^{(3)}) = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c \lambda}{3\pi} \beta \quad (4.8)$$

Où  $n_0$  est l'indice de réfraction linéaire du matériau.

L'indice de réfraction de l'ACN à la longueur d'onde de l'excitation laser [9] a été déterminé pour une faible concentration de composés dans l'ACN. Les valeurs dérivées des paramètres optiques non linéaires, pour les complexes étudiés ainsi que pour le ligand, sont données dans le Tableau 12.

Complexe	$C, mM$	$n_2, 10^{-19} m^2 W^{-1}$	$\beta, 10^{-12} m W^{-1}$	$R_e(\chi^{(3)}), 10^{-21} m^2 V^{-2}$	$I_m(\chi^{(3)}) 10^{-21} m^2 V^{-2}$	$\chi^{(3)}, 10^{-21} m^2 V^{-2}$
L2ZnCl <sub>2</sub>	1.5	-8.3	3.2	-5.29	0.86	5.36
L2AgNO <sub>3</sub>	1.5	-12.7	5.4	-8.10	1.46	8.23
L2 [1]	1.5	—	—	-0.70	0.57	0.90

Tableau 12 : Valeurs obtenues de l'indice de réfraction non linéaire, l'absorption non linéaire, la partie réelle, imaginaire et les valeurs totales de  $\chi^{(3)}$  pour les composés étudiés dissous dans l'ACN.

La valeur efficace de la section d'absorption optique non linéaire  $\sigma_{eff}$  qui décrit l'efficacité d'une molécule particulière dans l'état fondamental à atteindre les états excités par des processus d'absorption multiphotonique et/ou d'état excité (ESA) peut être calculée comme suit:

$$\sigma = \frac{\hbar \omega \beta}{N_A \rho} \quad (4.9)$$

Où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $\rho$  est la concentration en mole par volume [10][11]. Les valeurs obtenues de la section d'absorption optique non linéaire et de l'hyperpolarisabilité de second ordre sont donnés dans le Tableau 13.

Molécule	$\gamma, 10^{-45} m^5 V^{-2}$	$\sigma, 10^{-54} m^4 s$
L2ZnCl <sub>2</sub>	2.28	1.33

<b>L2AgNO<sub>3</sub></b>	3.50	2.24
<b>L2 [1]</b>	0.42	–

Tableau 13 : Valeurs obtenues d'hyperpolarisabilité de second ordre et d'absorption non linéaire.

Les valeurs extraites de l'hyperpolarisabilité du second ordre ont été trouvées de trois ordres de grandeur supérieure par rapport à celles observés lors de la génération de troisième harmonique (

Sample	$\chi_{eff}^{(2)}$ , pm/V		$\chi_{elec}^{(3)}$ , $10^{-22}m^2V^{-2}$	$\gamma_{elec}$ , $10^{-48}m^5V^{-2}$
	s-p	p-p		
<b>L2ZnCl<sub>2</sub></b>	0.44 ±0.07	1.00 ±0.08	9.93 ±0.20	9.14 ±0.17
<b>L2AgNO<sub>3</sub></b>	0.32 ±0.04	0.96 ±0.14	7.92 ±0.21	7.29 ±0.18

Tableau 11). Cela peut s'expliquer par le fait que dans le procédé de génération de troisième harmonique, l'hyperpolarisabilité du second ordre n'a qu'une contribution électronique causée par la distorsion du nuage électronique dans les molécules, tandis que dans le cas du Z-scan en plus de la contribution électronique en régime picoseconde de l'excitation laser,  $\gamma$  possède aussi la contribution d'orientation moléculaire et/ou de redistribution. Nous pouvons supposer que la non-linéarité microscopique des complexes étudiés dérivés des mesures de Z-scan sont principalement dû à la contribution de l'orientation moléculaire. L'hyperpolarisabilité du second ordre du complexe contenant du zinc a été jugé moins forte que celui contenant de l'argent, par conséquent, on peut supposer que le L2AgNO<sub>3</sub> est caractérisé par une plus grande polarisabilité anisotrope que le complexe L2ZnCl<sub>2</sub> puisque  $\gamma$  est proportionnel au carré de la différence de polarisabilité moléculaire le long de son axe diélectrique [6]. Il convient également de noter que différents moments dipolaires de ces complexes causés par la force d'accepteur d'électrons ZnCl<sub>2</sub> ou AgNO<sub>3</sub> ont une influence sur leur hyperpolarisabilité. Le ligand L2 avec un groupe accepteur d'électrons (A) nitro montre un ordre de grandeur inférieur pour  $\gamma$  que le ligand L1 avec groupe donneur d'électrons (D) diméthylamine [2]. Cela est probablement dû à la dépendance de la non-linéarité microscopique de la molécule sur sa polarité. Le ligand L1 avec sa structure  $\pi$ -conjuguée D-A possède un moment dipolaire plus élevé que le ligand L2 avec sa structure  $\pi$ -conjuguée A-A. En outre, nous connaissons l'existence d'un transfert plus efficace de charges intramoléculaires (ICT) dans le cas de L1 par rapport à L2 [3]. La section d'absorption non linéaire de L2AgNO<sub>3</sub> dépasse celle de L2ZnCl<sub>2</sub> principalement due à l'absorption d'état excité (ESA) qui est plus conséquente dans le complexe L2AgNO<sub>3</sub> car il présente une absorption à l'état fondamental plus élevée à la longueur d'onde d'excitation laser. Il est important de noter que, par rapport au ligand, les complexes d'iminopyridine azobenzène démontrent une réponse optique non linéaire induite par un métal efficace (un ordre de grandeur plus élevé). La complexation du ligand d'iminopyridine azobenzène par le cation zinc (II) ou argent (I) améliore sa réponse optique non linéaire. Pour une application dans des dispositifs optiques, le matériau doit posséder un bon facteur de mérite. En général, le facteur de mérite  $Re[\chi^{(3)}]/Im[\chi^{(3)}]$  doit être compris entre 1 et 10 selon l'application [12]. Le facteur de mérite des complexes étudiés entre dans cet intervalle (respectivement 6,2 et 5,6 pour L2ZnCl<sub>2</sub> et L2AgNO<sub>3</sub>), on peut donc suggérer que ces composés se révèlent prometteurs pour des applications de dispositifs tout optique.

## 4. Conclusions

Les réponses optiques non linéaires des complexes iminopyridine azobenzène conjuguée avec des cations métalliques de zinc (II) et d'argent (I) ont été étudiées par les techniques de génération de second harmonique, génération de troisième harmonique et Z-scan à l'aide d'un laser picoseconde. On a constaté que les susceptibilités optiques non linéaires de deuxième et troisième ordre du complexe contenant du zinc (II) étaient plus élevées que celles contenant de l'argent (I) en raison de la différence de la distribution électronique qui est responsable des non-linéarités électroniques. Les deux complexes présentent une réfraction non linéaire négative et de l'absorption saturable inverse (RSA). Les valeurs absolues plus élevées de l'indice de réfraction non linéaire ainsi que du coefficient d'absorption non linéaire dans le complexe  $L2AgNO_3$  par rapport au complexe  $L2ZnCl_2$  sont causées respectivement par une plus grande différence de polarisabilité linéaire qui a un impact sur l'orientation moléculaire, et par une absorption linéaire plus élevée qui augmentent la probabilité de processus d'absorption d'état excité (ESA). Enfin, le zinc (II) et Les complexes contenant de l'argent (I) démontrent l'amélioration de la réponse optique non linéaire par rapport au ligand libre L2 et du facteur non linéarité/perte de mérite applicable.

## 5. Bibliographie

- [1] A.P. Kerasidou, F. Khammar, K. Iliopoulos, A. Ayadi, A. El-Ghayoury, N. Zouari, T. Mhiri, B. Sahraoui, *Chem. Phys. Lett.* 597 (2014) 106.
- [2] I. Guezguez, A. Ayadi, K. Ordon, K. Iliopoulos, D.G. Branzea, A. Migalska-Zalas, M. Makowska-Janusik, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 7545.
- [3] A. Ayadi, D.G. Branzea, M.A. Benmensourc, A. Boucekkinec, N. Zouarib, A. El-Ghayoury, *Tetrahedron* 71 (2015) 7911.
- [4] B. Kulyk, A.P. Kerasidou, L. Soumahoro, C. Moussallem, F. Gohier, P. Frère, B. Sahraoui, *RSC Adv.* 6 (2016) 14439.
- [5] A. Vembris, M. Rutkis, E. Laizane, *Proc. of SPIE* 6999 (2008) 699924.
- [6] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, Boston, Amsterdam, 2nd edn, 2003.
- [7] R. Coso, J. Solis, *J. Opt. Soc. Am. B* 21 (2004) 640.
- [8] G.I. Stegeman, R.A. Stegeman, *Nonlinear optics: phenomena, materials, and devices*, Hoboken, Wiley, 2012.
- [9] K. Moutzouris, M. Papamichael, S.C. Betsis, I. Stavrakas, G. Hloupis, D. Triantis, *Appl. Phys. B* 116 (2013) 617.
- [10] J. Szeremeta, R. Kolkowski, M. Nyk, M. Samoc, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 26197.
- [11] A. Ajami, W. Husinsky, R. Liska, N. Pucher, *J. Opt. Soc. Am. B.* 27 (2010) 2290.
- [12] M. Kuzyk, *All-optical materials and devices*, in *Organic Thin Films for Waveguiding nonlinear optics* (F. Kajzar and J.D. Swalen, eds.), Gordon and Breach, Amsterdam, 1996, pp. 759-820.





# Chapitre 5 : Complexes de coordination à base d'iminopyridine azobenzène et de rhénium.

## 1. Introduction

Les complexes métalliques, qui sont des systèmes organométalliques hybrides constitués d'un centre métallique covalent entouré de ligands organiques, possèdent des propriétés électroniques, optiques et optique non linéaire intéressantes et adaptables selon la nature du centre métallique et l'énergétique des interactions métal-ligand, telles que interligand et interactions de transfert de charge métal-ligand [1][2]. Ici, nous en avons étudié deux prolongés par des complexes azobenzène à base de rhénium et d'iminopyridine pour explorer leur performance optiques non linéaires.

Il a été montré au chapitre précédant que la complexation du ligand d'iminopyridine azoïque par le cation zinc (II) ou argent (I) améliore sa réponse optique non linéaire et que de tels complexes possèdent un facteur de non linéarité/perte de mérite approprié pour une application possible dans les dispositifs tout optiques [4]. De plus, en fonction de la longueur de la structure conjuguée azobenzène-iminopyridine, ils peuvent posséder un attribut d'absorption saturable ou saturable inverse [5]. La conception de tels types de système permet un réglage contrôlable des paramètres optiques non linéaires et peut donc ouvrir les possibilités de leur application future.

## 2. Détails expérimentaux

### 2.1. Matériaux

Deux types de complexes d'iminopyridine azobenzène avec des fragments  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  qui contiennent des groupes diméthylamine et nitro ont été synthétisés. Leurs structures chimiques ainsi que les structures des ligands sont montrées sur la Figure 49.

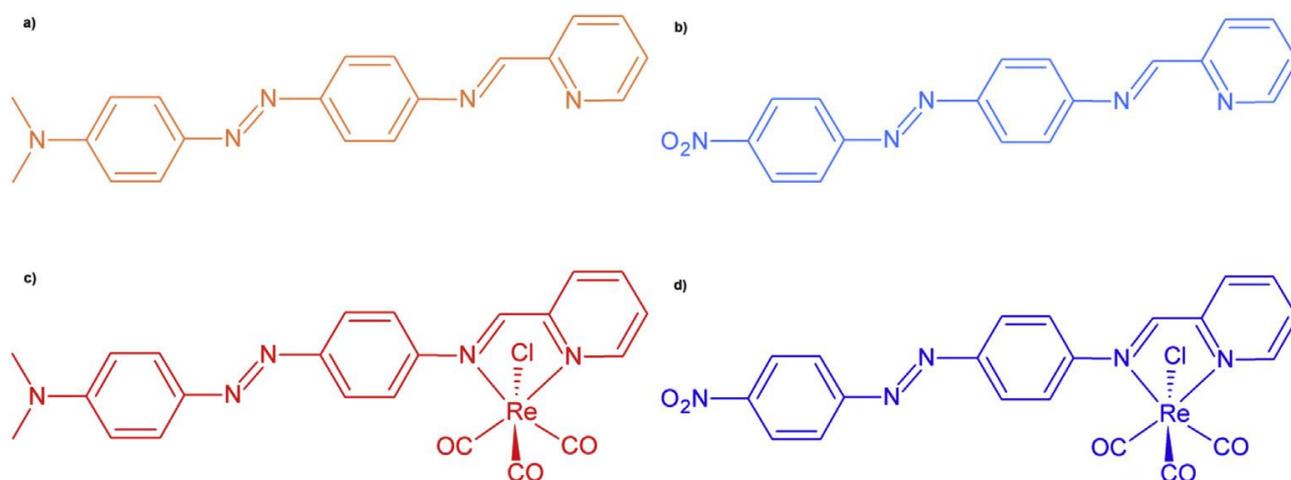


Figure 49 : Structures des ligands et des complexes d'iminopyridine azobenzène:

a) L1; b) L2; c)  $\text{L1Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ; d)  $\text{L2Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ .

## 2.2. Préparation de film mince

Les films minces polymères étudiés ont été préparés à partir d'une solution de polyméthacrylate de méthyle (PMMA, Sigma-Aldrich,  $M_w = 350\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et de 1,1,2-trichloroéthane avec une concentration de  $50\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . La concentration molaire de tous les composés vis-à-vis du PMMA était  $40\text{ moles}\cdot\text{g}^{-1}$ . Les films ont été déposés sur des substrats en verre préalablement nettoyés par centrifugation à  $1000\text{ tr}\cdot\text{min}$ . Les films obtenus ont été conservés à température ambiante pendant plusieurs jours afin d'éliminer tout résidu de solvant. L'épaisseur des films déposés a été ensuite mesurée par un profilomètre (Dektak 6M, Veeco) à environ  $700\text{ nm}$ .

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Propriétés d'absorption optique

Les spectres d'absorption des composés  $\text{L1Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  et  $\text{L2Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  dissous dans l'acétonitrile (ACN) et incorporés dans la matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sont donnés sur la Figure 50.

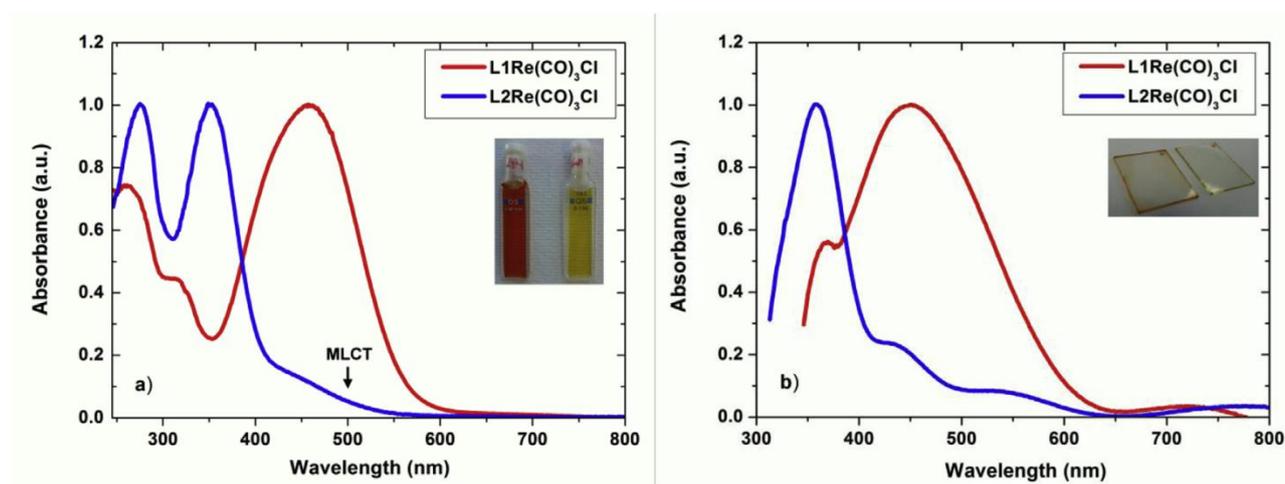


Figure 50 : Spectres d'absorption UV/Vis normalisés des composés  $\text{L1Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  et  $\text{L2Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  :

a) dissous dans de l'ACN à une concentration de  $1,5\text{ mM}$

b) noyés dans des films de PMMA à une concentration de  $40\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$

Les maxima des bandes d'absorption qui correspondent aux transitions  $n - \pi^*$  et  $\pi - \pi^*$  sont situées à  $458$  et  $351\text{ nm}$  en solutions et à  $451$  et  $358\text{ nm}$  pour les films respectivement pour  $\text{L1Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  et  $\text{L2Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ . Les deux composés présentent de hauts coefficients d'extinction d'environ  $1,7\cdot 10^4$  et  $2,6\cdot 10^4\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  pour, respectivement,  $\text{L1Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  et  $\text{L2Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  ainsi qu'une transparence optique élevée aux longueurs d'ondes supérieures à  $600\text{ nm}$ . Le décalage vers le rouge (environ  $100\text{ nm}$ ) de la bande d'absorption dans le complexe avec groupe diméthylamine par rapport à celui contenant un groupe nitro peut être observé en raison d'un transfert de charge intramoléculaire efficace entre les groupe électro-donneur diméthylamine et le fragment d'iminopyridine rhénium coordonné en plus de la présence d'épaulements de transfert de charge de métal à ligand (MLCT) pour les complexes métalliques [7]. Le spectre d'absorption de  $\text{L1Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  en solution montre un décalage solvatochromique positif de  $7\text{ nm}$  par rapport à celui obtenu pour le film. La situation est inversée pour les spectres de  $\text{L2Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ , où un décalage solvatochromique négatif de  $7\text{ nm}$  a lieu. Ces déplacements de maxima d'absorption sont causés par la résistance de polarité du solvant qui a une influence sur la

Guichaoua Dominique | Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand « iminopyridine azobenzène »

stabilisation des états fondamental et excité des molécules. La polarité du diméthylamine attaché au groupe nitro est responsable de la direction de ces changements. Les pics d'absorption dans la gamme 250-300 nm, qui n'étaient pas observés dans les films en raison de l'absorption massive du substrat de verre, correspondent aux transitions centrées sur le ligand ( $LC, \pi - \pi^*$ ) [7].

### 3.2. Génération de deuxième et troisième harmonique

Les mesures des réponses de second et troisième ordre dans  $L1Re(CO)_3Cl$  et les films polymères hôtes  $L2Re(CO)_3Cl$  ont été réalisées par la technique des franges de Maker décrite au chapitre 2 (page 36), pour des polarisations du faisceau laser fondamental s et p. Avant les mesures de génération de second harmonique, les films ont été traités par corona-poling afin d'induire une orientation uni-axiale des molécules dans les films polymères, sinon, les processus optiques non linéaires du second ordre ne pourraient pas être observés en raison de la centrosymétrie macroscopique des films. Le corona-poling a été effectué à une température de 95°C soit un peu moins que la température de transition vitreuse du PMMA, et avec un champ électrique appliqué de  $5 \text{ kV.cm}^{-1}$ . La description détaillée de la procédure de traitement par corona-poling se trouve au chapitre 2 (page 38). Les dépendances angulaires des intensités du second harmonique dans les films polymères  $L1Re(CO)_3Cl$  et  $L2Re(CO)_3Cl$  sont montrées sur la Figure 51.

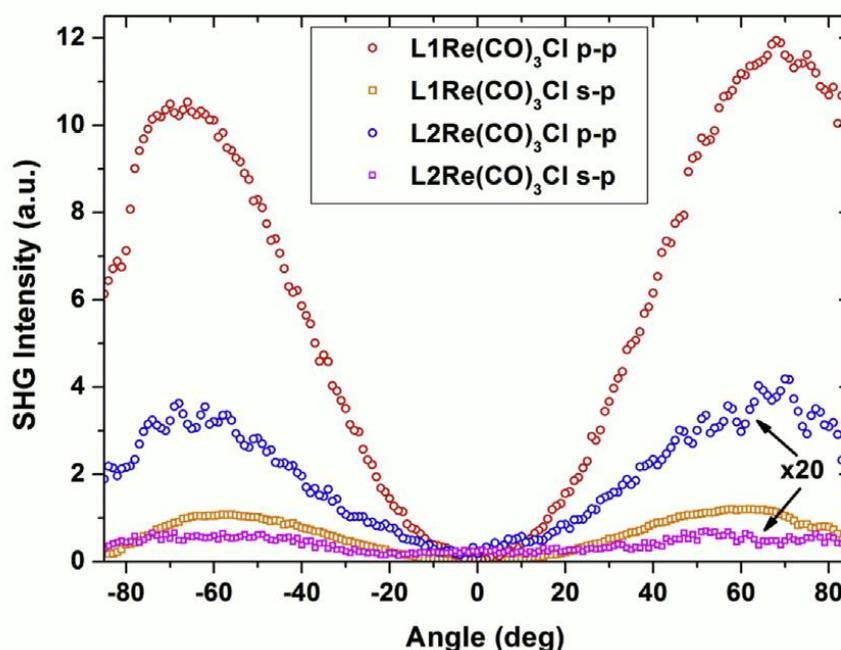


Figure 51 : L'intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser dans les films  $L1Re(CO)_3Cl$  et  $L2Re(CO)_3Cl$  avec un faisceau fondamental polarisé s et p, le signal généré est polarisé p.

La réponse optique quadratique est égale à zéro à l'incidence normale du faisceau fondamental et atteint son maximum à environ  $60^\circ$  par rapport à la normale. Les intensités du second harmonique obtenues pour les faisceaux polarisés p-p (générés-induits) sont plusieurs fois supérieures à celles polarisés s-p du fait qu'une réponse optique non linéaire plus forte de la molécule a lieu lorsque la direction de la polarisation laser est

proche de la direction du moment dipolaire. L'intensité mesurée du second harmonique dans L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl s'est révélée supérieure d'un ordre de grandeur à celle de L2Re(CO)<sub>3</sub>Cl.

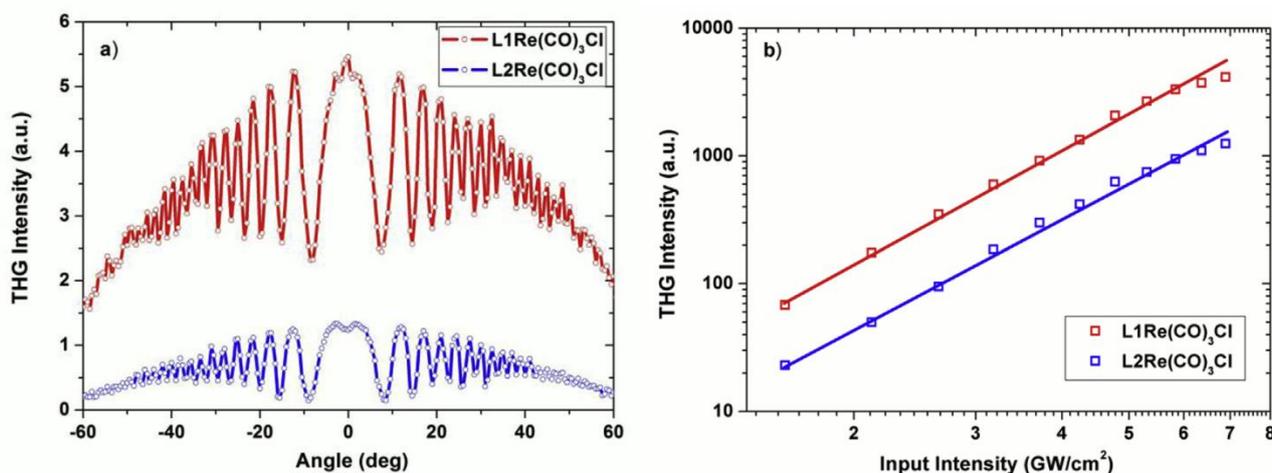


Figure 52 : a) Intensités THG du film L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl et du film L2Re(CO)<sub>3</sub>Cl en fonction de l'angle d'incidence pour la polarisation s-s. b) Tracés logarithmiques de l'intensité THG en fonction de l'intensité du laser.

Les mesures de la réponse optique cubique dans les films L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl et L2Re(CO)<sub>3</sub>Cl (Figure 52a) ont été réalisées pour le schéma de polarisation s-s. Le film L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl montre une réponse optique cubique beaucoup plus élevée comparée à celle de L2Re(CO)<sub>3</sub>Cl. Il convient de noter que la génération du troisième harmonique provient non seulement du film, mais aussi du substrat de verre, par conséquent, l'impact du substrat a été pris en compte lors de l'extraction de la susceptibilité optique non linéaire cubique. Les diagrammes logarithmiques de la dépendance de l'intensité de la troisième harmonique sur l'intensité laser (Figure 52b) sont linéaires avec une pente d'environ 2,9 et confirment un processus de génération de troisième harmonique pur et l'absence de dommages dans les films étudiés aux intensités laser étudiées.

Les méthodes comparatives décrites au chapitre 2 (Modèle de Lee pour la génération de second harmonique et modèle de Kubodera et Kobayashi pour la génération de troisième harmonique) pour le calcul des susceptibilités optiques non linéaires de second et troisième ordre ont été employées en mesurant simultanément la réponse optique non linéaire à partir du matériau de référence (quartz pour la génération de second harmonique et silice pour la génération de troisième harmonique). Les susceptibilités optiques non linéaires obtenues sont présentées dans le Tableau 14 :

Film	$\chi_{eff}^{(2)}$ , pm/V		$\chi_{elec}^{(3)}$ , $10^{-22} m^2 V^{-2}$	$\gamma_{elec}$ , $10^{-47} m^5 V^{-2}$
	s-p	p-p		
<b>L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl</b>	0.41 ±0.06	1.29 ±0.18	30.4 ±0.47	2.59 ±0.41
<b>L2Re(CO)<sub>3</sub>Cl</b>	0.07 ±0.01	0.16 ±0.02	8.19 ±0.39	0.70 ±0.29

Tableau 14 : Valeurs obtenues pour  $\chi_{eff}^{(2)}$ ,  $\chi_{elec}^{(3)}$  et  $\gamma_{elec}$ .

Pour la configuration de polarisation entrée-sortie p-p, les valeurs effectives de  $\chi^{(2)}$  ont été trouvés plus élevés que pour la configuration de polarisation s-p en raison de la symétrie induite  $C_{\infty v}$  des films polymères hôtes

après corona-poling, qui prédit un tel rapport entre les éléments du tenseur  $\chi^{(2)}$  correspondant. Pour déterminer les valeurs de la susceptibilité cubique seule la configuration de polarisation entrée-sortie s-s est utilisée puisque le processus de génération de troisième harmonique n'est pas beaucoup dépendant des polarisations laser employées dans ce type de matériau. Les valeurs efficaces de  $\chi_{eff}^{(2)}$  pour la génération de second harmonique polarisé s-p et p-p, pour le complexe Re contenant un groupe diméthylamine sont d'un ordre de grandeur plus élevées que pour le complexe contenant un groupe nitro. Cela est dû à la polarité différente et donc à la distribution électronique différente dans ces deux complexes.

Le complexe L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl avec un groupe donneur d'électrons diméthylamine possède un moment dipolaire plus élevé que L2Re(CO)<sub>3</sub>Cl avec un groupe accepteur d'électrons nitro parce que le Re(CO)<sub>3</sub>Cl agit comme accepteur et, par conséquent, il montre une non-linéarité plus élevée. Les valeurs de l'hyperpolarisabilité du premier ordre des complexes L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl et L2Re(CO)<sub>3</sub>Cl estimées à partir de  $\chi_{eff}^{(2)}$  sont d'environ  $10^{-39}$  –  $10^{-38}$  m<sup>4</sup> V<sup>-1</sup>. De même, le complexe renfermant un groupe diméthylamine possède une hyperpolarisabilité du second ordre plus élevée (extraite de la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre) que celui avec groupe nitro principalement en raison d'une délocalisation efficace des électrons qui est responsable des non-linéarités cubiques. Dans les mesures de génération de la troisième harmonique, seul la contribution électronique de  $\chi^{(3)}$  ou  $\gamma$  peut être obtenue. Un autre facteur important qui a une influence sur la non-linéarité de la molécule est la longueur conjuguée, qui est un peu plus étendue dans le composé L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl.

### 3.3. Résultats Z-scan

Les caractéristiques de réfraction non linéaire et d'absorption non linéaire ont été étudiées au moyen de la technique Z-scan en utilisant les solutions de complexes L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl et L2Re(CO)<sub>3</sub>Cl dissous dans l'acétonitrile (ACN) à une concentration molaire de 1,5 mM. Des cuvettes de quartz d'une épaisseur de 1 mm ont été utilisées pour les mesures. Les caractéristiques Z-scan obtenues pour les composés étudiés et le solvant utilisé sont présentés sur la Figure 53a. La solution L2Re(CO)<sub>3</sub>Cl présente une configuration "vallée-pic" correspondant à une réfraction non linéaire positive un peu plus élevée que pour l'ACN seul. Au contraire, la caractéristique Z-scan de la solution L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl montre une configuration "pic-vallée" correspondant à une réfraction non linéaire négative beaucoup plus élevée en valeur absolue car elle est obtenue avec des impulsions laser de plus faibles énergies. Le changement de la polarité du groupe connecté du groupe nitro électro-attirant au groupe diméthylamine donneur d'électrons provoque la commutation de la réfraction non linéaire de positive à négative. Il est intéressant de noter que la non-linéarité du solvant a été prise en compte dans l'extraction des indices de réfraction optique non linéaires des complexes.

Les caractéristiques Z-scan obtenues pour L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl et L2Re(CO)<sub>3</sub>Cl (Figure 53b) présentent un comportement d'absorption saturable inverse (RSA) correspondant à une diminution de la transmittance autour du point focal.

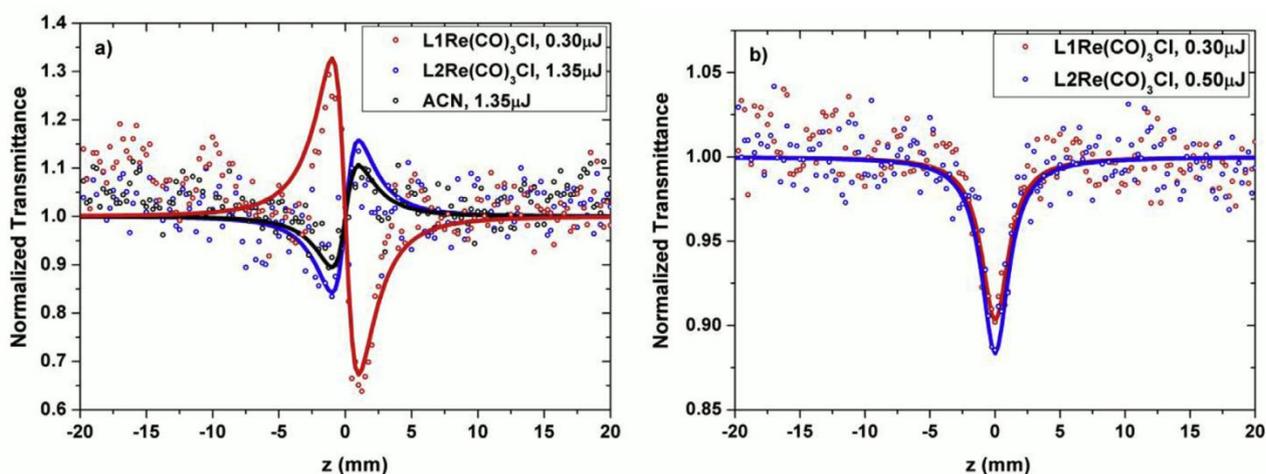


Figure 53 : Caractéristiques Z-scan obtenues à diverses énergies du faisceau laser incident pour L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl et L2Re(CO)<sub>3</sub>Cl dissous dans une solution d'ACN.

Ces composés peuvent fonctionner comme limiteur optique pour les impulsions laser picoseconde à 532 nm. L'absorption saturable inverse (RSA) dans ces complexes peut être uniquement liée au processus d'absorption à deux photons (TPA) puisque l'absorption linéaire significative se trouve au double de la fréquence laser. Sauf absorption à deux photons (TPA), l'absorption de l'état excité (ESA) est également probable pour le complexe L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl car il a une absorption notable à la longueur d'onde de l'excitation laser.

Les valeurs de l'indice de réfraction non linéaire ( $n_2$ ) et le coefficient d'absorption non linéaire ( $\beta$ ) ont été déterminées à partir des méthodes théoriques décrites au chapitre 2 (page 48).

Les valeurs dérivées des paramètres optiques non linéaires sont données dans le Tableau 15. Les valeurs obtenues de  $n_2$  et  $\beta$  se sont révélées beaucoup moins élevées que celles obtenues récemment pour les complexes zinc-porphyrine de ruthénium [9].

Compound	$C, mM$	$n_2, 10^{-19} m^2 W^{-1}$	$\beta, 10^{-12} mW^{-1}$	$Re(\chi^{(3)}), 10^{-21} m^2 V^{-2}$	$Im(\chi^{(3)}) 10^{-21} m^2 V^{-2}$	$\chi^{(3)}, 10^{-21} m^2 V^{-2}$
L1Re(CO) <sub>3</sub> Cl	1.5	-45	23	-28.7	6.21	29.4
L2Re(CO) <sub>3</sub> Cl	1.5	1.5	8.2	0.96	2.22	2.42

Tableau 15 : Obtention des valeurs de l'indice de réfraction non linéaire, du coefficient d'absorption non linéaire, des parties réelles, imaginaires et des valeurs totales de  $\chi^{(3)}$  pour les composés étudiés dissous dans l'ACN.

Les valeurs absolues de l'indice de réfraction non linéaire et du coefficient d'absorption non linéaire et donc de la susceptibilité cubique de la solution de L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl à 1,5 mM dépassent considérablement celle de L2Re(CO)<sub>3</sub>Cl. Les relations utilisées entre  $n_2$  et  $Re(\chi^{(3)})$  ainsi qu'entre  $\beta$  et  $Im(\chi^{(3)})$  dans le système d'unités international (SI) sont les suivantes [10][11]:

$$\begin{aligned} Re(\chi^{(3)}) &= \frac{4n_0^2 \epsilon_0 c}{3} n_2 \\ Im(\chi^{(3)}) &= \frac{n_0^2 \epsilon_0 c \lambda}{3\pi} \beta \end{aligned} \quad (5.1)$$

L'hyperpolarisabilité moléculaire du second ordre  $\gamma$ , caractéristique optique non linéaire microscopique qui est attribuée à la molécule individuelle, a été déduite de la susceptibilité du troisième ordre par l'équation [12]:

$$\gamma = \frac{\chi^{(3)}}{NL^4} \quad (5.2)$$

Où N est le nombre de molécules par unité de volume et L est le facteur de correction du champ local. La valeur efficace de la section efficace d'absorption non linéaire  $\sigma_{eff}$  qui décrit l'efficacité d'une molécule particulière dans l'état fondamental à atteindre les états excités par des processus d'absorption multi-photonique et/ou d'état excité (ESA) peut être calculée comme suit:

$$\sigma_{eff} = \frac{\hbar\omega\beta}{N_A\rho} \quad (5.3)$$

Où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro et  $\rho$  est la concentration en mole par volume [13][14]. Les paramètres optiques non linéaires microscopiques des complexes étudiés et de leurs ligands correspondants sont présentés dans le Tableau 16 :

Molécule	$Re(\gamma), 10^{-45}m^5V^{-2}$	$Im(\gamma), 10^{-45}m^5V^{-2}$	$\gamma, 10^{-45}m^5V^{-2}$	$\sigma, 10^{-54}m^4s\ photon^{-1}molecule^{-1}$
<b>L1Re(CO)<sub>3</sub>Cl</b>	-12.3	2.67	12.6	9.52
<b>L2Re(CO)<sub>3</sub>Cl</b>	0.41	0.95	1.04	3.39
<b>L1 [4]</b>	- 3.21	3.35	4.61	12.0
<b>L2 [3]</b>	-0.42	0.14	0.42	0.69

Tableau 16 : Parties réelles et imaginaires et valeurs totales d'hyperpolarisabilité du second ordre et d'absorption non linéaire.

Dans les mesures Z-scan en régime picoseconde, l'hyperpolarisabilité du second ordre en plus de la contribution électronique, provoquée par la distorsion des nuages électroniques dans les molécules, possède également une contribution d'orientation moléculaire. Les valeurs obtenues pour l'hyperpolarisation du second ordre se sont avérées être de trois ordres de grandeur plus élevées comparées à celles extraites des mesures de la génération de troisième harmonique (obtenu avec une longueur d'onde laser de 1064 nm), on peut donc conclure qu'elles sont principalement dues à la contribution d'orientation moléculaire.

Par comparaison des non-linéarités obtenues des complexes étudiés avec le dernier des ligands, un mécanisme assez intéressant peut être observé. Du ligand L1 à son complexe contenant du rhénium (Re), il y a un énorme repliement de la partie réelle et comparativement aucun changement (petite diminution) sur la partie imaginaire de l'hyperpolarisabilité du second ordre. A contrario, les valeurs absolues de la partie réelle de  $\gamma$  dans L2 et son complexe contenant du rhénium (Re) sont les mêmes (ne diffèrent que par des signes), tandis qu'une énorme augmentation de la partie imaginaire de  $\gamma$  a lieu. Comme on le sait,  $\gamma$  est proportionnel au carré de la différence dans les polarisabilités moléculaires le long de ses axes diélectriques [8]. Le fragment  $Re(CO)_3Cl$  accepteur d'électrons dans la structure  $\pi$ -conjuguée D-A du complexe L1 $Re(CO)_3Cl$  augmente sa polarisabilité le long de l'axe moléculaire principal conduisant à l'augmentation de l'hyperpolarisabilité du second ordre, tandis que dans la structure  $\pi$ -conjuguée A-A du complexe L2 $Re(CO)_3Cl$  le fragment  $Re(CO)_3Cl$  déforme la distribution des polarisabilités moléculaires le long de leurs axes diélectriques provoquant le changement de signe de  $Re(\gamma)$ . En ce qui concerne l'absorption non linéaire, la section d'absorption non linéaire

de  $L1Re(CO)_3Cl$  dépasse celle de  $L2Re(CO)_3Cl$  probablement en raison de l'impact de l'absorption d'état excité (ESA) qui est plus conséquente dans le complexe  $L1Re(CO)_3Cl$  car présentant des absorptions à l'état fondamental pour la longueur d'onde de l'excitation laser. Une situation similaire se produit avec les ligands correspondants. Par comparaison avec les spectres d'absorption des ligands seuls [6], les derniers spectres de  $L1Re(CO)_3Cl$  et  $L2Re(CO)_3Cl$  sont respectivement décalés vers le rouge et vers le bleu, il y a aussi une diminution (pour L1) et une augmentation (pour L2) de l'absorption non linéaire pour les complexes mentionnés ci-dessus. Il vaut la peine de noter que comparé aux ligands, les complexes d'iminopyridine contenant du rhénium montrent une augmentation de la réponse optique non linéaire d'un ordre de grandeur supérieur, probablement en raison d'une propriété de délocalisation électronique plus efficace. La réponse optique non linéaire la plus élevée est attribuée au complexe  $L1Re(CO)_3Cl$  avec un groupe diméthylamine se présentant comme une structure  $\pi$ -conjuguée D-A avec un moment dipolaire plus élevé et un transfert de charge intramoléculaire plus efficace que le complexe  $L2Re(CO)_3Cl$  avec groupe nitro formant une structure  $\pi$ -conjuguée A-A. Les paramètres optiques non linéaires relativement élevés des ligands d'iminopyridine azobenzène et leurs complexes métalliques avec leur possibilité d'ajustement rendent ces composés prometteurs pour des applications de dispositifs tout optique.

## 4. Conclusions

En résumé, la complexation du ligand iminopyridine azobenzène par le cation rhénium améliore sa réponse optique non linéaire. Les films contenant  $L1Re(CO)_3Cl$  et  $L2Re(CO)_3Cl$  démontrent une activité de génération de deuxième et troisième harmonique qui dépend de la polarité du groupe connecté responsable de la délocalisation des électrons et donc de l'efficacité optique non linéaire. L'amélioration de l'indice de réfraction non linéaire ou de la partie réelle de l'hyperpolarisabilité du second ordre à l'échelle microscopique dans les complexes étudiés comparés à leurs ligands, est causée par des changements dans leur anisotropie de polarisabilité après la fixation du fragment contenant le cation rhénium. L'absorption non linéaire plus élevée est obtenue pour les composés dont le maximum d'absorption est plus proche de la longueur d'onde de l'excitation laser due à l'impact de l'absorption d'état excité (ESA). Le complexe trouvé le plus prometteur pour des applications optiques non linéaires, est le complexe  $L1Re(CO)_3Cl$  qui contient un groupe diméthylamine latéral et forme une structure  $\pi$ -conjuguée D-A.

## 5. Bibliographie

- [1] He GS, Tan LS, Zheng Q, Prasad PN. Multiphoton Absorbing Materials: Molecular Designs, Characterizations, and Applications. *Chem Rev* 2008; 108: 1245–330.
- [2] Zhang J, Chu BW-K, Zhu N, Yam VW-W. Synthesis, Characterization, Langmuir–Blodgett Film-Forming Property, and Second-Order Nonlinear Optical Study of Rhenium(I) and Ruthenium(II) Diimine Complexes. *Organometallics* 2007; 26: 5423-9.
- [3] Kulyk B, Guichaoua D, Ayadi A, El-Ghayoury A, Sahraoui B. Metal-Induced Efficient Enhancement of Nonlinear Optical Response in Conjugated Azo-Based Iminopyridine Complexes. *Org Electron* 2016; 36: 1-6.
- [4] Guezguez I, Ayadi A, Ordon K, Iliopoulos K, Branzea DG, Migalska-Zalas A, Makowska-Janusik M, El-Ghayoury A, Sahraoui B. Zinc Induced a Dramatic Enhancement of the Nonlinear Optical Properties of an Azo-Based Iminopyridine Ligand. *J Phys Chem C* 2014; 118: 7545-53.
- [5] Kerasidou AP, Khammar F, Iliopoulos K, Ayadi A, El-Ghayoury A, Zouari N, Mhiri T, Sahraoui B. Conjugated iminopyridine based Azo dye derivatives with efficient charge transfer for third order nonlinearities. *Chem Phys Lett* 2014 ; 597 : 106-9.
- [6] Kulyk B, Kerasidou AP, Soumahoro L, Moussallem C, Gohier F, Frère P, Sahraoui B. Optimization and diagnostic of nonlinear optical features of  $\pi$ -conjugated benzodifuran-based derivatives. *RSC Adv* 2016; 6: 14439-47.
- [7] Ayadi A, Branzea DG, Benmensourc MA, Boucekkinec A, Zouarib N, El-Ghayoury A. Azo-based iminopyridine ligands: synthesis, optical properties, theoretical calculations and complexation studies. *Tetrahedron* 2015; 71: 7911-9.
- [8] Van Stryland EW, Sheik-Bahae M. Z-scan Measurements of Optical Nonlinearities in Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials, Kuzyk MG, Dirk CW Eds, Marcel Dekker, Inc.; 1998.
- [9] Torres M, Semin S, Razdolski I, Xu J, Elemans JAAW, Rasing T, Rowan AE, Nolte RJM. Extended  $\pi$ -conjugated ruthenium zinc-porphyrin complexes with enhanced nonlinear-optical properties. *Chem Commun* 2015; 51: 2855-8.
- [10] Coso R, Solis J. Relation between nonlinear refractive index and third-order susceptibility in absorbing media. *J Opt Soc Am B* 2004; 21: 640-4.
- [11] Stegeman GI, Stegeman RA. *Nonlinear optics: phenomena, materials, and devices*. Hoboken: Wiley; 2012.
- [12] Boyd RW. *Nonlinear Optics*. 2nd ed. Boston, Amsterdam: Academic Press; 2003.
- [13] Szeremeta J, Kolkowski R, Nyk M, Samoc M. Wavelength Dependence of the Complex Third-Order Nonlinear Optical Susceptibility of Poly(3-hexylthiophene) Studied by Femtosecond Z-Scan in Solution and Thin Film. *J Phys Chem C* 2013; 117: 26197-203.
- [14] Ajami A, Husinsky W, Liska R, Pucher N. Two-photon absorption cross section measurements of various two-photon initiators for ultrashort laser radiation applying the Z-scan technique. *J Opt Soc Am B* 2010; 27: 2290-7.



## Conclusion générale

Dans première étude, au chapitre 3, nous avons présenté six nouveaux copolymères méthacryliques à chaîne latérale photochromique avec un motif styrylquinoline étudiés par les techniques de génération de second et de troisième harmonique. Cette étude a démontré que les substituants  $\text{NO}_2$  fortement accepteur d'électrons et  $\text{OCH}_3$  fortement donneur d'électrons augmentaient la réponse optique non linéaire du copolymère entier en raison d'un transfert de charge plus élevé entraînant une meilleure délocalisation des électrons, et a aussi démontré que les substituants chlore et brome apportaient une amélioration notable de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre alors que le substituant fluor par contre n'apportait qu'une faible amélioration des effets optiques non linéaires cubique et même une dégradation des performances optiques non linéaires quadratiques. Les calculs réalisés à partir du modèle théorique ont confirmé les résultats expérimentaux concernant le polymère présentant le dioxyde d'azote comme substituant. Enfin, des propriétés utiles d'optiques non linéaires commutables photosynthétiquement par photo-isomérisation trans-cis sous irradiation UV ont été mises en évidences.

La seconde étude, au chapitre 4, a présenté les réponses optiques non linéaires des complexes iminopyridine azobenzène conjuguée avec des cations métalliques de zinc (II) et d'argent (I), étudiées par les techniques de génération de second harmonique, génération de troisième harmonique et Z-scan. Cette étude a démontré une amélioration de la réponse optique non linéaire par rapport au ligand libre L2 et du facteur non-linéarité/perde de mérite applicable.

La troisième étude, au chapitre 5, a présenté les réponses optiques non linéaires de complexes d'iminopyridine azobenzène avec des fragments rhénium  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  qui contiennent des groupes diméthylamino et nitro, étudiées par les techniques de génération de second harmonique, génération de troisième harmonique et Z-scan. Cette étude a démontré que le cation rhénium améliore la réponse optique non linéaire que ce soit pour la génération de deuxième et troisième harmonique, mais aussi une amélioration de l'indice de réfraction non linéaire ou de la partie réelle de l'hyperpolarisabilité du second ordre à l'échelle microscopique comparés à leurs ligands ainsi qu'une absorption non linéaire plus élevée.

Des études précédentes [1][3] ont montré que le ligand L1 associé à un groupe donneur d'électrons (D) diméthylamine avec sa structure  $\pi$ -conjuguée D-A possédait un moment dipolaire plus élevé que le ligand L2 associé à un groupe accepteur d'électrons (A) nitro avec sa structure  $\pi$ -conjuguée A-A. Le ligand L1 bénéficiait ainsi d'un transfert plus efficace de charges intramoléculaires (ICT) plus efficace que le ligand L2 et par conséquent d'une meilleure réponse optique non linéaire. Le chapitre 5 est donc dans la continuité de cette étude étant donné que les ligands L1 et L2 y sont fonctionnalisés avec un fragment rhénium  $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ . Les complexes  $\text{L1Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  et  $\text{L2Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  ainsi obtenus ont une réponse non linéaire améliorée comparativement à leur ligand respectif L1 et L2. Comme pour les ligands L1 et L2, le complexe  $\text{L1Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  avec un groupe diméthylamine présente une structure  $\pi$ -conjuguée D-A avec un moment dipolaire plus élevé et un transfert de charge intramoléculaire plus efficace que le complexe  $\text{L2Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$  avec groupe nitro formant une structure  $\pi$ -conjuguée A-A et par conséquent le complexe trouvé le plus prometteur pour des applications optiques non

linéaires, est le complexe  $L1Re(CO)_3Cl$ . La réponse non linéaire du complexe  $L2Re(CO)_3Cl$ , bien qu'amélioré par rapport au ligand L2, reste pourtant bien en deçà de celle du ligand L1 avantage par sa structure  $\pi$ -conjuguée D-A. Dans le but d'améliorer la réponse optique non linéaire du ligand L2, nous décrivons au chapitre 4 une approche pour ajuster les propriétés optiques non linéaires de deuxième et troisième ordre en fonctionnalisant ce dernier par des cations métalliques de zinc (II) et d'argent (I). Des études antérieures [2][4] ont d'ailleurs montré une forte augmentation de l'hyperpolarisabilité du second ordre des ligands L1 fonctionnalisés avec les cations métalliques  $ZnCl_2$  et  $AgNO_3$ . Les susceptibilités non linéaires du second et troisième ordre sont plus importantes pour le complexe  $L2ZnCl_2$  que pour le complexe  $L2AgNO_3$  alors que ce dernier présente des hyperpolarisabilités du premier et second ordre supérieures. Si les réponses optiques non linéaires des complexes  $L2ZnCl_2$  et  $L2AgNO_3$  sont améliorées par rapport au ligand libre L2 et même au complexe  $L2Re(CO)_3Cl$ , par leur structure  $\pi$ -conjuguée A-A leur réponse optique non linéaire reste pourtant toujours inférieure à celle du ligand L1. L'intérêt par contre des complexes  $L2ZnCl_2$ ,  $L2AgNO_3$  et même  $L2Re(CO)_3Cl$  est de présenter un indice de réfraction non linéaire négatif, propriété très utiles dans certains dispositifs optiques. De plus, ces composés présentent un attribut d'absorption saturable inverse (RSA) et peuvent ainsi être utilisés comme limiteur optique.

Les complexes organométalliques étudiés au chapitre 4 et 5 ont été préparés en films minces intégrés dans une matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Mais en comparant les spectres d'absorption des films avec les spectres d'absorption des complexes dissous en solution d'acétonitrile (ACN) on y trouve des différences. La matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) n'est pas neutre et le choix de telle ou telle autre matrice peut influencer sur le résultat des mesures. Donc un des avantages des copolymères étudiés au chapitre 3, est d'intégrer le polymère méthacrylique en plus des composés organiques photoactifs de styrylquinoline. Bien que moins connus que les dérivés de l'azobenzène et que les études ont été moins nombreuses que pour ces derniers, les films de polymère à base de composés organiques photoactifs comme les chromophores de styrylquinoline sont pourtant particulièrement intéressants en raison de la combinaison des propriétés de la chaîne principale du polymère et du fragment photoactif. Tout comme les dérivés de l'azobenzène, les copolymères styrylquinoline offrent la possibilité de transformation entre la forme stable « trans » et la forme métastable « cis » lors d'une exposition à la lumière ou à la chaleur. Ces propriétés utiles ouvrent à ces matériaux un potentiel d'applications dans des dispositifs optiques ou électro-optiques ainsi que pour le stockage optique de données. Les résultats de l'étude du chapitre 3 montrent que pour les copolymères méthacryliques à chaîne latérale photochromique avec un motif styrylquinoline avec le substituant  $NO_2$  fortement accepteur d'électrons (P2) et le substituant  $OCH_3$  fortement donneur d'électrons (P5), les susceptibilités non linéaires du second ordre sont du même niveau que le meilleur des complexes iminopyridine ( $L1Re(CO)_3Cl$ ) étudié dans cette thèse et que les susceptibilités du troisième ordre sont d'un ordre de grandeur supérieures. Les calculs réalisés à partir du modèle théorique pour deux des six composés (P1 et P2) confirment les résultats expérimentaux sur l'intérêt de l'ajout du substituant  $NO_2$  mais également prédisent un moment dipolaire, une hyperpolarisabilité du premier ordre et une hyperpolarisabilité du second ordre élevés.

Dans les perspectives nous envisageons de continuer les calculs à partir du modèle théorique pour les quatre autres composés styrylquinoline (P3, P4, P5 et P6) et ce pour avoir une confirmation de nos résultats

Guichaoua Dominique | Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand « iminopyridine azobenzène »

expérimentaux. Nous envisageons également la poursuite des caractérisations non linéaires pour l'ensemble des six copolymères méthacryliques à chaîne latérale photochromique avec un motif styrylquinoline (P1 à P6), étudiés durant cette thèse, par la technique expérimentale z-scan. Nous envisageons enfin l'étude de formation des réseaux photo-induits pour l'ensemble des composés étudiés ici.

## Bibliographie

- [1] Kulyk B, Guichaoua D, Ayadi A, El-Ghayoury A, Sahraoui B. Metal-Induced Efficient Enhancement of Nonlinear Optical Response in Conjugated Azo-Based Iminopyridine Complexes. *Org Electron* 2016; 36: 1-6.
- [2] Guezguez I, Ayadi A, Ordon K, Iliopoulos K, Branzea DG, Migalska-Zalas A, Makowska-Janusik M, El-Ghayoury A, Sahraoui B. Zinc Induced a Dramatic Enhancement of the Nonlinear Optical Properties of an Azo-Based Iminopyridine Ligand. *J Phys Chem C* 2014; 118: 7545-53.
- [3] Kerasidou AP, Khammar F, Iliopoulos K, Ayadi A, El-Ghayoury A, Zouari N, Mhiri T, Sahraoui B. Conjugated iminopyridine based Azo dye derivatives with efficient charge transfer for third order nonlinearities. *Chem Phys Lett* 2014 ; 597 : 106-9.
- [4] Ayadi A, Branzea DG, Benmensourc MA, Boucekkinec A, Zouarib N, El-Ghayoury A. Azo-based iminopyridine ligands: synthesis, optical properties, theoretical calculations and complexation studies. *Tetrahedron* 2015; 71: 7911-9.



# Liste des travaux scientifiques

## 1. Publications

B. Kulyk, **D. Guichaoua**, A. Ayadi, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui

**Functionalized azo-based iminopyridine rhenium complexes for nonlinear optical performance,**

Dyes and Pigments, Volume 145, 2017, Pages 256-262, ISSN 0143-7208,

<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.012>.

F. Ben Slimen,b, M. Haouari, H. Ben Ouada, **D. Guichaoua**, P. Raso, X. Bidault,J. Turlier, N. Gaumer, S. Chausse-dent

**Investigation of the local environment of Eu<sup>3+</sup> in a silicophosphate glass using site-selective spectroscopy and Molecular Dynamics simulations**

Optical Materials Volume 64, February 2017, Pages 479–488

DOI: 10.1016/j.optmat.2017.01.002

B. Kulyk, **D. Guichaoua**, A. Ayadi, A. El-Ghayoury, B. Sahraoui

**Metal-induced efficient enhancement of nonlinear optical response inconjugated azo-based iminopyridine complexes**

Organic Electronics 36:1-6 • September 2016

DOI: 10.1016/j.orgel.2016.05.028

P. Płóciennik, **D. Guichaoua**, A. Korcala, A. Zawadzka,

**Studies of aluminum oxide thin films deposited by laser ablation technique**

Optical Materials, Volume 56, June 2016, Pages 49-57, ISSN 0925-3467,

doi:10.1016/j.optmat.2016.01.060

P. Płóciennik, **D. Guichaoua**, A. Zawadzka, A. Korcala, J. Strzelecki, P. Trzaska, B. Sahraoui

**Optical properties of MgO thin films grown by laser ablation technique**

(2016) Optical and Quantum Electronics, 48 (5), art. no. 277, .

DOI: 10.1007/s11082-016-0536-8

A. Monteil, S. Chausse-dent, **D. Guichaoua**

**Molecular dynamics simulation of phase transitions in crystalline lead (II) fluoride**

(2014) Materials Chemistry and Physics, 146 (1-2), pp. 170-174.

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.03.016

S. Ghemid, A. Monteil, **D. Guichaoua**

**Orientation of silica rings under uniaxial stress in simulated vitreous silica**

(2007) Computational Materials Science, 39 (3), pp. 552-556.

Guichaoua Dominique | Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand « iminopyridine azobenzène »

DOI: 10.1016/j.commat.2006.08.006

C.B. De Araújo, E.L. Falcão-Filho, A. Humeau, **D. Guichaoua**, G. Boudebs, L.R.P. Kassab

**Picosecond third-order nonlinearity of lead-oxide glasses in the infrared**

(2005) Applied Physics Letters, 87 (22), art. no. 221904, pp. 1-3.

DOI: 10.1063/1.2137457

A. Kerrache, V. Teboul, **D. Guichaoua**, A. Monteil

**Aging effects in supercooled silica. A molecular dynamics investigation**

(2003) Journal of Non-Crystalline Solids, 322 (1-3), pp. 41-45..

DOI: 10.1016/S0022-3093(03)00170-4

## 2. Communications

**D. Guichaoua**, B. Kulyk, O. Krupka, O. Kharchenko, V. Smokal, O. Kolendo, B. Sahraoui

**Functionalized Photoswitchable Styrylquinoline-Based Polymers for Nonlinear Optical Applications**

March 29th 2017, AMPSECA 2017, Agadir, Morocco

**D. Guichaoua**, O. Krupka, B. Kulyk, O. Kharchenko and B. Sahraoui

**Non linear optical properties of Styrylquinoline polymers**

Juin 2017, journées scientifique de l'école doctorale 3MPL, Angers, France.

## 3. Posters

H. El Ouazzani, **D. Guichaoua**, S. Taboukhat, J. Mysliwiec, O. Krupka, V. Smokal, B. Sahraoui

**Optical kerr effect of photochromic molecule**

March 29th 2017, AMPSECA 2017, Agadir, Morocco

**D. Guichaoua**, O. Krupka, B. Kulyk, O. Kharchenko and B. Sahraoui

**Non linear optical properties of Styrylquinoline polymers**

Les 23 et 24 Juin 2016, journées scientifique de l'école doctorale 3MPL, Nantes, France.





# Annexes

## 1. Études de couches minces d'oxyde d'aluminium déposées par ablation au laser

### 1.1. Introduction

L'oxyde d'aluminium (Alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou saphir est l'un des matériaux céramiques les plus importants avec des propriétés exceptionnelles telles qu'une grande dureté, une bonne résistance à l'abrasion, une bonne résistance mécanique, une bonne résistance à la corrosion, une bonne isolation électrique, une température de fusion élevée, une bonne activité de surface catalytique et d'excellentes propriétés optiques par rapport à d'autres matériaux céramiques [1-3]. Il a de nombreuses applications industrielles, y compris pour la microélectronique, pour les revêtements, pour la catalyse, pour les matériaux composites et les technologies de matériaux avancés [4-6].

De nombreuses techniques ont été utilisées pour fabriquer différents cristaux phase de films minces d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y compris le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), les méthodes sol-gel et la déposition par laser pulsé (PLD), etc. [12-17]. Les techniques de CVD pour les films consistent en la position de décomposition du précurseur inorganique ou organométallique dans la phase vapeur [12-14]. Ce processus peut être réalisé avec ou sans oxygène à des températures relativement basses et à faible pression. La méthode sol-gel consiste également en des composés organométalliques et le procédé peut être réalisé à température ambiante et pression atmosphérique [15,16]. Durant la réalisation des films minces en céramique, l'irrégularité des tailles et des formes des particules conduit souvent à des morphologies de déposition non uniformes qui résultent dans les variations de densité de déposition. Par conséquent, pour ces deux méthodes la floculation incontrôlée des composés inorganiques ou organométalliques en raison de forces attraction de Van der Waals peuvent également donner lieu à des inhomogénéités microstructurales des films. En comparaison à ces méthodes, le procédé PLD a des avantages évidents, à savoir: la possibilité de croissance du film au taux atomique [12,17]. Le bas taux de croissance des films PLD est très pratique pour préparer des films minces de taille nanométrique et des super-réseaux parce que le processus de croissance peut être contrôlé avec précision. Dans l'expérience présentée, une phase de couches minces d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été fabriquée par PLD à deux températures de substrat et pour la même intensité du laser faisceau. Nous avons étudié la dépendance de la structure avec les propriétés optiques en fonction de la température de croissance. Ce chapitre présente la caractérisation de la structure des couches minces étudiée par diffraction des rayons X (XRD), les études de l'optique linéaire propriétés en utilisant la spectroscopie de transmittance classique et la méthode du prisme couplé ainsi que des mesures des propriétés optiques non linéaires à l'aide de la technique de génération du troisième d'harmonique (THG).

## 1.2. Détails expérimentaux

### 1.2.1. Matériaux

Une des formes naturelles de l'oxyde d'aluminium connu sous le nom de corindon ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a été décrite pour la première fois en 1798 par Grevill [7]. Bien que d'autres minéraux de ce composé tels que la bauxite (mélange d'hydroxyde d'oxyde d'aluminium et de l'eau) étaient déjà connus. Il existe de nombreuses formes de structure cristalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comprenant: phases  $\alpha, \chi, \eta, \delta, \kappa, \theta, \gamma$  et  $\rho$ . Un exemple de phase d'alumine est le corindon/saphir. Les autres formes sont souvent appelées transition de l'alumine et se produisent lors de la décomposition thermique des trihydroxydes d'aluminium dans différentes conditions. Les hydroxydes d'aluminium peuvent exister sous quatre formes bien définies: le monohydrate  $\text{AlOOH}$ , sous forme de boehmite ( $\gamma$ -monohydrate) et de diaspore ( $\alpha$ -monohydrate) et le trihydrate  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , sous forme de gibbsite ( $\gamma$ -trihydrate) et de bayerite ( $\alpha$ -trihydrate). À des températures élevées, tous les chemins de traitement thermique se termineront dans une structure cristalline  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les chemins de transition  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pendant les processus de chauffage sont représentés sur la Figure 54 [8].

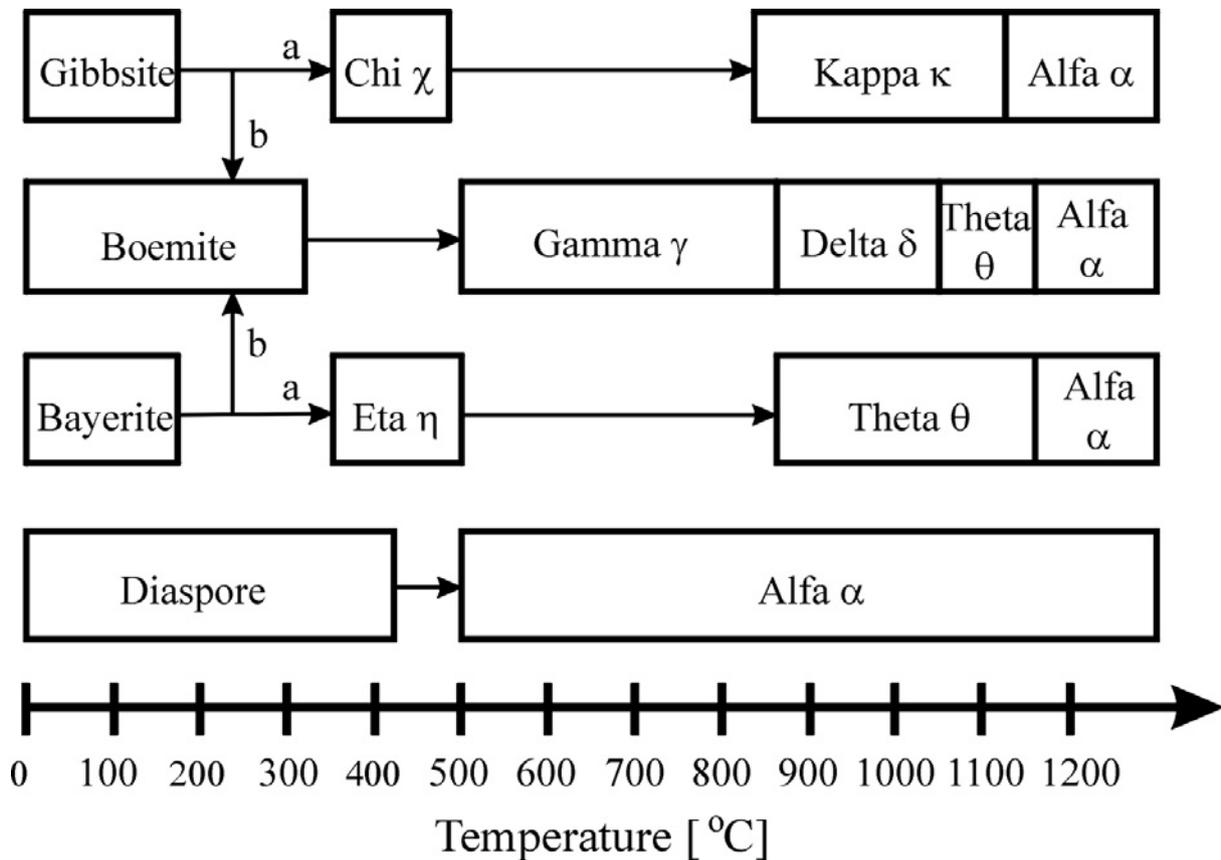


Figure 54 : Transformation structurale des hydroxydes d'aluminium et des oxydes d'aluminium [11].

La phase  $\alpha$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est la forme la plus stable formée entre l'aluminium et l'oxygène et est également le produit final des traitements thermiques ou de déshydroxylation de tous les hydroxydes. L'alumine métastable peut être divisée en deux groupes principaux, en fonction de l'empilement de leurs anions O: garniture cubique à faces centrées ( $\gamma, \theta, \eta$  et  $\delta$ ) et garniture close hexagonale (hcp) ( $\kappa$  et  $\chi$ ) [9].

L'oxyde d'aluminium couramment utilisé est produit par le procédé Bayer à partir d'une solution de bauxite broyée et d'aluminate caustique contenant de la soude. La réaction de dissolution est généralement effectuée sous haute pression à des températures allant de 150 à 280 °C. La solution caustique réagit avec l'hydroxyde d'aluminium et les impuretés peuvent être séparées par sédimentation et filtration, laissant une solution limpide. Les poudres d'oxyde d'aluminium peuvent être obtenues par traitement thermique à leurs températures de transition. Une phase d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  produite par la méthode Bayer a une pureté maximale de 99,6 à 99,9%. La demande de la phase alpha de haute pureté  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , importante pour les dispositifs électroniques tels que les dispositifs laser YAG (Yttrium-Aluminium-Garnet) et Titanium Saphir, continue d'augmenter. La haute pureté  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est indispensable pour la fabrication des substrats des dispositifs SOS (Silicon on Sapphire) qui sont le substrat de la croissance épitaxiale de la couche de Si, des biocéramiques, des capteurs de gaz ou des supports de catalyseurs. Une phase alpha de haute pureté d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est également utilisée pour des applications en tant que matériaux optiques [10].

### 1.2.2. Préparations des films minces

Une cible d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par pressage à froid d'une poudre de haute pureté (99,999%, Sigma-Aldrich Chemical Company). Un faisceau laser excimer XeCl ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ ,  $s = 20 \text{ ns}$ , répétition: 10 Hz, intensité:  $2 \text{ J/cm}^2$ ) a été utilisée pour processus d'ablation. Un champ pulsé pour le spectromètre de masse à temps de vol a été utilisé pour étudier la dynamique d'expansion ionique des espèces éjectées pendant l'ablation au laser [21-24]. Le panache ionique a été produit par irradiation de la cible en poudre d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par le faisceau laser focalisé à l'intérieur de la chambre à vide. La Figure 55a présente un panache de plasma typique de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  pendant le procédé PLD. Le faisceau laser était focalisé sur la cible avec un angle d'incidence entre le faisceau et la surface de la cible égal à  $45^\circ$ . La pression de la chambre à vide était maintenue à environ  $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ . Le matériau ablaté a ensuite été déposé sur le substrat de quartz maintenu à 4 cm de la cible et avec une température égale à: RT (température ambiante) et 900 K. Des ions et des électrons ont été produits dans une région d'interaction près de la cible. Le COMSTOCK, modèle de spectromètre de masse TOF 101 nous a permis de distinguer les ions positifs. Les ions positifs d'oxyde d'aluminium sont détectés au coup par coup par un détecteur de type galette de micro-canaux (MCP pour microchannel plate). Le signal constitué d'une séquence d'impulsions a été amplifiée, introduit dans une entrée du compteur multicanal temps réel (RTMS) [25-27] et enfin par un ordinateur. L'ordinateur a également été utilisé pour contrôler la puissance du laser après chaque impulsion. La Figure 55b présente une période de spectres de vol pour les ions positifs d'oxyde d'aluminium capturés pendant 1000 coups de laser.

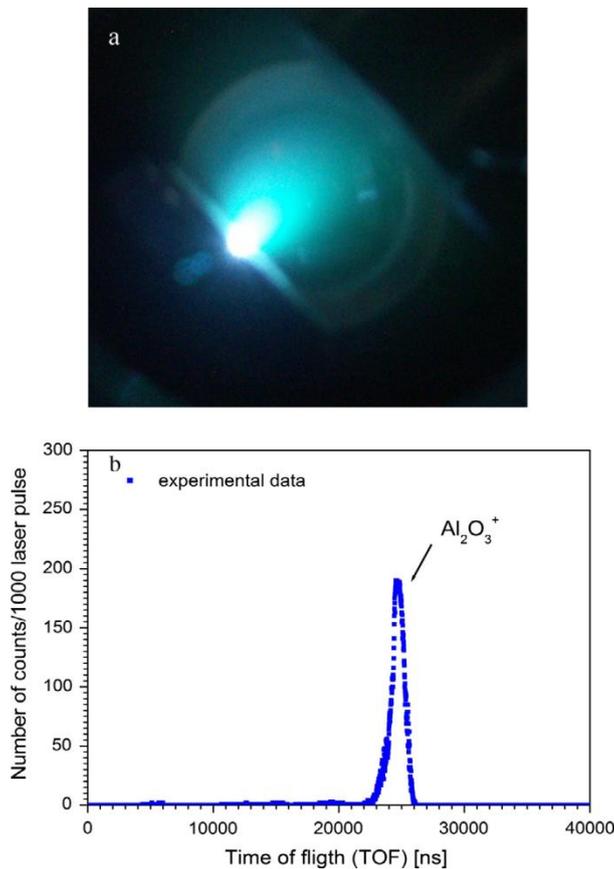


Figure 55 : Panache de plasma: forme typique après impulsion laser (a) et spectre TOF pour les ions  $\text{Al}_2\text{O}_3^+$  (b).

Les distributions de TOF des espèces ablatées sont bien décrites par la théorie de Knudsen de la formation de couches minces près de la surface d'ablation. La distribution TOF  $n(t)$  est décrite par une distribution de Maxwell-Boltzmann décalée :

$$n(t) = \frac{K}{t^4} \exp \left[ \frac{-m(z-v_p t)^2}{2kT_0 t^2} \right] \quad (6.1)$$

où  $n(t)$  est la densité atomique observée au temps  $t$  après l'initiation de l'ablation à la position  $z$  le long de la normale à la cible,  $K$  est la constante de normalisation,  $v_p$  est la vitesse au centre de la masse dans la direction  $z$ ,  $m$  est la masse atomique,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T_0$  est la température effective. La vitesse moyenne de la masse des ions  $\text{Al}_2\text{O}_3^+$  a été calculée comme ceci :

$$v_p = (3,4 \pm 0,9) \times 10^3 \text{ m/s}. \quad (6.1)$$

## 1.3. Résultats et discussion

### 1.3.1. Etude structurale des films minces - $\text{Al}_2\text{O}_3$

La Figure 56 montre les résultats de mesure XRD d'échantillons d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température du substrat pendant le processus de dépôt. Toutes les mesures ont été effectuées par diffractomètre en utilisant un rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,00152 \text{ nm}$ ). Six pics forts placés à  $2\theta$  égaux à environ 25, 35, 37, 43, 58 et 68,5 ont été observés dans le cas des spectres XRD pour tous les échantillons quelle que soit la température du substrat. Deux pics supplémentaires beaucoup plus faibles placés à  $2\theta$  égaux à environ 32 et 53 ont été observés dans le cas de spectres XRD pour l'échantillon déposé à température ambiante (sans chauffage du substrat).

substrat). Un seul pic supplémentaire beaucoup plus faible placé à  $2\theta$  égal à environ 53 a été obtenu pour l'échantillon fabriqué à la température du substrat égale à 900 K. Notre expérience les résultats étaient cohérents avec ceux publiés par Yazdani et al. [28] et Souza Santos et al. [29] et tous les pics de diffraction expérimentaux correspondent à  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (phase de corindon).

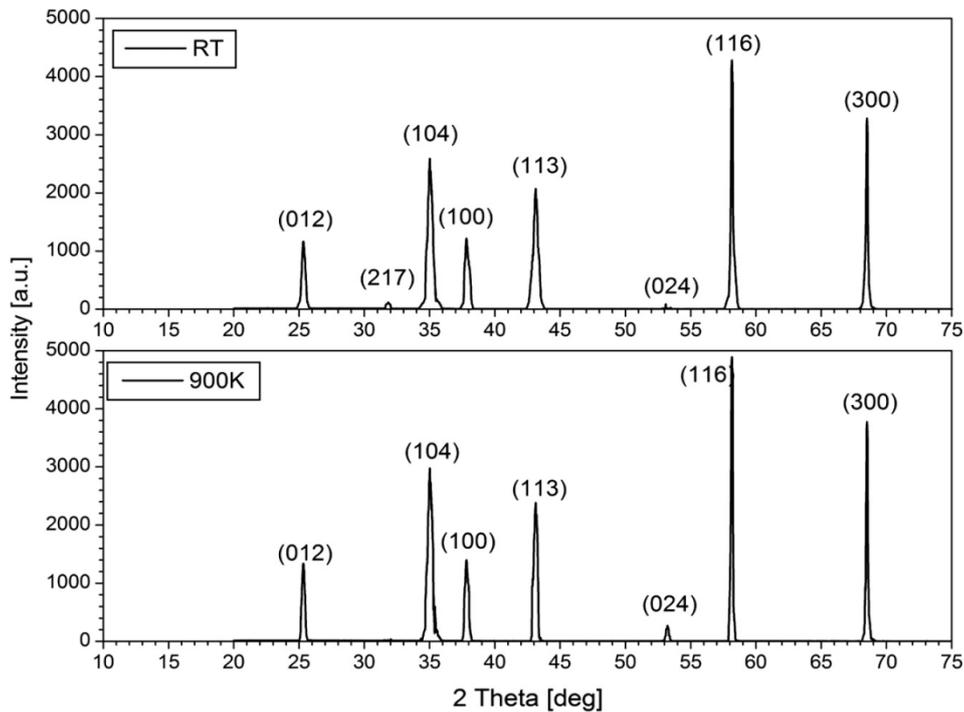


Figure 56 : Mesures XRD de couches minces d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à deux températures différentes du substrat pendant le processus de dépôt.

L'intensité de tous les pics augmente légèrement avec l'augmentation de la température du substrat pendant le processus d'ablation, ce qui conduit à la conclusion qu'une température plus élevée du substrat provoque un niveau plus élevé de l'orientation de la structure interne. Ce phénomène peut s'expliquer par la mobilité des différentes particules en fonction de la température. Les particules ont une plus grande mobilité de surface à température plus élevée, ce qui donne la possibilité aux positions définies de se déplacer sur la surface. Ainsi, l'orientation de la structure interne obtenue à plus haute température est plus agencée. Pour des températures plus basses, cette orientation est plus accidentelle et la mobilité des particules plus faibles s'oppose à la cristallisation du film. Pour déterminer la taille des cristallites inférieures à 100 nm et les déformations en réseau des couches minces, une analyse basée sur les profils de raies de diffraction a été appliquée. Parmi ces méthodes, les plus populaires sont celles basées sur des mesures de leur largeur. La largeur des reflets peut être désignée comme la largeur totale (IB - largeur intégrale) ou la demi hauteur (FWHM - pleine largeur à mi-hauteur). La largeur du pic de diffraction peut être influencée par des facteurs physiques caractérisant des matériaux tels que les tailles de cristallites et les tensions de réseau. La source des déformations réticulaires peut provenir des déplacements des cellules unitaires autour de leurs positions normales ainsi que des dislocations, des limites des domaines, des surfaces, etc. Les micro-réseaux sont très communs dans les matériaux nanocristallins et les films minces céramiques non-cristallins.

Pour décrire la distribution d'intensité expérimentale de la ligne de diffraction dérivée de ces facteurs physiques, différentes fonctions théoriques (fonction de Gauss ou de Cauchy) peuvent être utilisées pour les calculs. On

suppose que la ligne de diffraction s'élargissant à cause de la petite taille des cristallites  $\beta_k$  peut être exprimée par la relation connue sous le nom d'équation de Scherrer:

$$\beta_k = \frac{K \cdot \lambda}{D_{hkl} \cdot \cos(\theta)} \quad (6.2)$$

où  $\beta_k$  (rad) est l'élargissement de la ligne de diffraction dépendant de la taille des cristallites,  $K$  est la constante des matériaux (habituellement de 0,9 à 1),  $\lambda$  - la longueur d'onde du rayonnement X ( $\text{\AA}$ ),  $D_{hkl}$  - la taille des cristallites dans une direction perpendiculaire à  $(hkl)$  et  $\theta$  - l'angle de Bragg. La distorsion résultant des contraintes de réseau peut être exprimée par une dépendance connue sous le nom d'équation de Taylor:

$$\beta_z = 4 \cdot \varepsilon_L \cdot \tan(\theta) \quad (6.3)$$

Où  $\beta_z$  est l'élargissement de la raie de diffraction dépendant des déformations du réseau,  $\varepsilon_L$  - décrit la déformation du réseau et  $\theta$  - l'angle de Bragg. L'élargissement total de la ligne de diffraction est donc la somme des  $\beta_k$  et  $\beta_z$ .

Des équations (6.2) et (6.3), il a été confirmé que la largeur du pic de la taille des cristallites varie en fonction de  $1/\cos(\theta)$  et que la déformation varie en  $\tan(\theta)$ .

En supposant que les contributions de la taille et de la déformation des particules à l'élargissement de la ligne de diffraction sont indépendantes les unes des autres et que les deux ont un profil semblable à Cauchy, l'élargissement de la ligne observée est simplement la somme des équations (6.2) et (6.3) :

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{D_{hkl} \cdot \cos(\theta)} + 4 \cdot \varepsilon_L \cdot \tan(\theta) \quad (6.4)$$

Cette équation ci-dessus est connue sous le nom d'équations de Williamson-Hall. Le réarrangement de cette équation conduit à la relation:

$$\beta \cdot \cos(\theta) = \lambda / D_{hkl} + 4 \cdot \varepsilon_L \cdot \sin(\theta) \quad (6.5)$$

Le tracé de la dépendance  $\beta \cdot \cos(\theta)$  en fonction du  $\sin(\theta)$  pour quelques pics de diffraction permet de déterminer: la taille des cristallites et la valeur moyenne de la déformation du réseau. La taille cristalline peut être estimée à partir de l'ordonnée à l'origine et de la contrainte  $\varepsilon_L$ , à partir de la pente de l'ajustement. La Figure 57 : Tracé de  $\beta \cdot \cos(\theta)$  vs  $\sin(\theta)$  de films minces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à deux températures différentes du substrat pendant le processus de dépôt. présente la dépendance  $\beta \cdot \cos(\theta)$  en fonction du  $\sin(\theta)$  pour les couches minces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la température du substrat pendant le processus de dépôt.

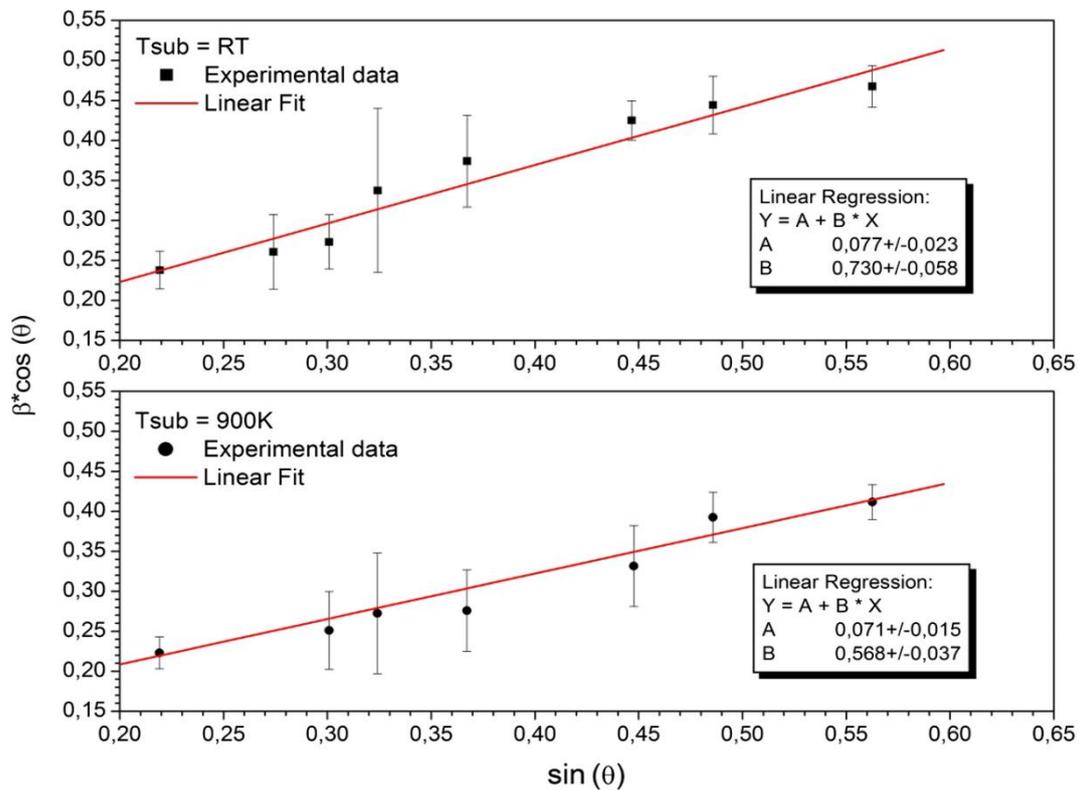


Figure 57 : Tracé de  $\beta \cdot \cos(\theta)$  vs  $\sin(\theta)$  de films minces de  $Al_2O_3$  à deux températures différentes du substrat pendant le processus de dépôt.

Les tailles de cristallites moyennes estimées à partir de l'ordonnée à l'origine des graphiques représentés sur la Figure 57 étaient d'environ  $2\text{ nm}$  indépendamment de la température du substrat pendant le processus d'ablation au laser. Tandis que, la contrainte de réseau diminuait de façon significative à mesure que la température augmentait et était égale à  $0,19$  à la température ambiante et à  $0,14$  à la température égale à  $900\text{ K}$ .

Cela signifie que l'augmentation de la température du substrat n'a pas entraîné l'augmentation de la taille des grains, mais que la contrainte interne a diminué d'environ  $25\%$  et que les films présentent une surface nano-structurale due à l'amélioration de la capacité de migration atomique. Par conséquent, la qualité optique des films minces d' $Al_2O_3$  n'est pas significativement améliorée par le chauffage du substrat pendant le processus d'ablation. La température égale à  $900\text{ K}$  apparaît comme la meilleure température de substrat pour le dépôt de couches minces d' $Al_2O_3$  sur la plaque de quartz en utilisant un procédé d'ablation au laser. À des températures plus élevées, le processus de ré-évaporation se produit, ce qui conduit à réduire à nouveau la taille des grains. Chaque processus activé thermiquement dépend de la diffusion de la surface, de la ré-évaporation et de la formation du noyau critique. Les atomes se déplaçant sur le substrat abandonnent leur énergie de condensation et leur énergie cinétique au substrat. Cette énergie et celle fournie par la température du substrat, détermine la mobilité de surface des atomes sur la surface. Les défauts de surface, qui sont généralement nombreux, ont servi de site préféré pour la formation de noyaux. Une fois que les noyaux stables sont formés, ils capturent plus d'atomes pour former des îlots qui se réarrangeront pendant la formation du film pour réduire l'énergie de surface, à condition qu'il y ait assez de diffusion de surface pour permettre que cela se produise.

### 1.3.2. Mesures de transmittance en fonction de la température

La Figure 58 montre les distributions spectrales de la transmittance (T) et de la réflectance (R) mesurées à une incidence normale dans la gamme spectrale 200-2000 nm en utilisant un spectromètre à faisceau unique fait maison [30-32]. L'épaisseur de tous les échantillons étudiés était égale à environ 1500 nm. Tous les spectres expérimentaux peuvent être simplement divisés en deux régions: 200-300 nm et 300-2000 nm. À l'intérieur de la seconde région, la somme totale de la transmittance et de la réflectance est supérieure à 0,9 ce qui suggère une très bonne transparence optique des films. Dans la première région, la somme totale était bien inférieure à l'unité, ce qui implique que les films commencent à absorber la lumière. Cette absorption est cependant très faible.

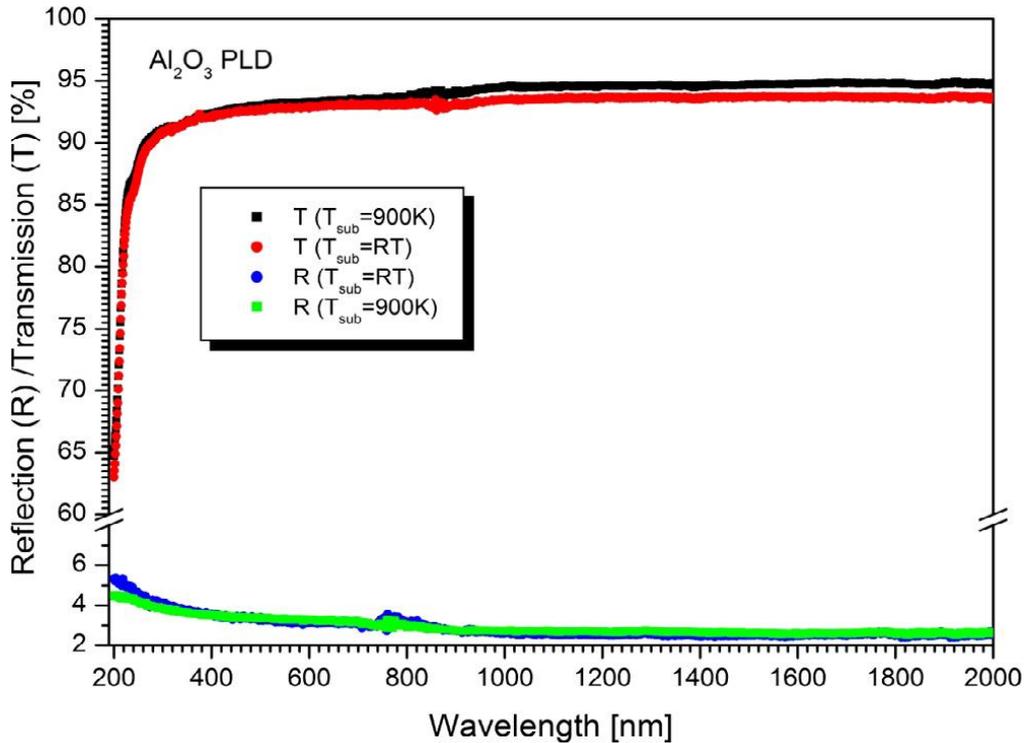


Figure 58 : Transmission T et spectres de réflexion R d'un film mince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  fabriqué par ablation laser sur un substrat de quartz en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la température de recuit.

La valeur absolue de la transmission T peut être décrite par la relation :

$$T = \left(\frac{I_{fs}}{I_s}\right) (1 - R_s) \quad (6.6)$$

Où  $I_{fs}$  est l'intensité du rayonnement qui passe à travers le film mince plus le substrat et  $I_s$  est l'intensité du rayonnement qui passe à travers le substrat seul (quartz), et  $R_s$  est la réflectance du substrat. D'autre part, la valeur absolue de la réflectance R est exprimée comme:

$$R = \left(\frac{I_{fr}}{I_m}\right) R_m [1 + (1 - R_s)^2] - T^2 R_s \quad (6.7)$$

Où  $I_{fr}$  est l'intensité du rayonnement réfléchi par l'échantillon,  $I_m$  est l'intensité du rayonnement réfléchi par le miroir de référence et  $R_m$  est sa réflectivité [30]. Le coefficient d'absorption  $\alpha$ , le coefficient d'extinction  $\kappa$  et l'indice de réfraction  $n$  du film mince peuvent ensuite être calculés à partir des équations (6.) à (6.) en tant que:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{R^2 + \frac{(1-R)^4}{4T^2}} \right] \quad (6.8)$$

$$\kappa = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (6.9)$$

$$n = \left[ \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - \kappa^2} \right] \quad (6.10)$$

Où  $d$  est l'épaisseur des films [31-33]. Les Figure 59 et Figure 60 montrent, respectivement, les dépendances de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $\kappa$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  des rayonnements incidents et de la température du recuit.

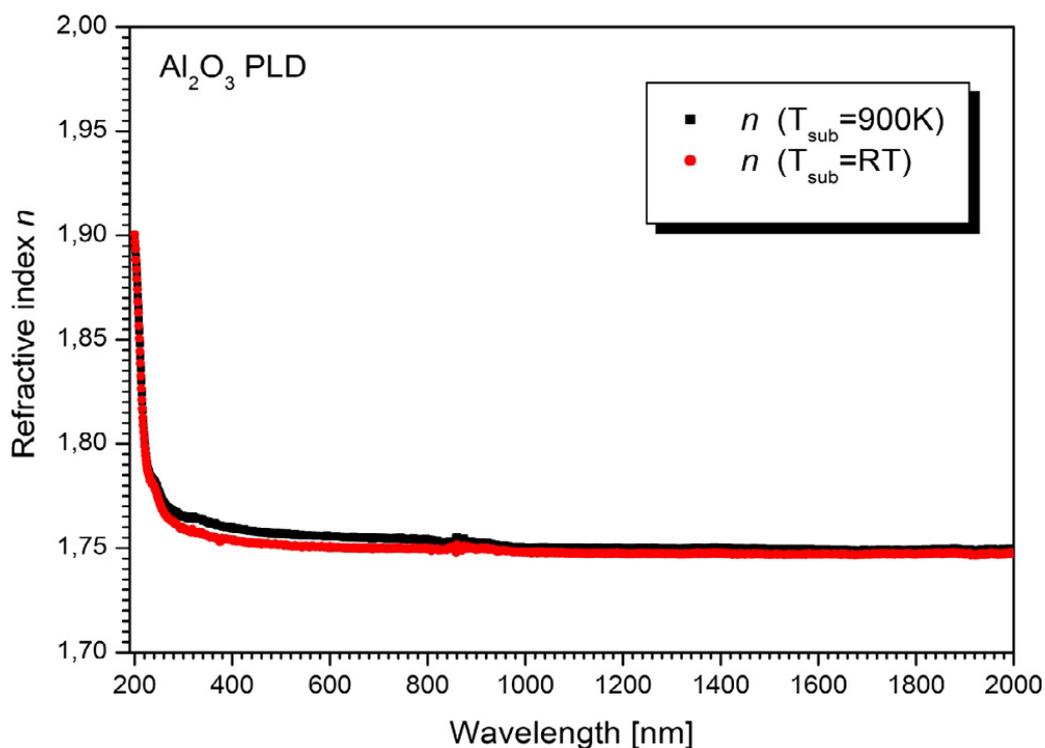


Figure 59 : Indice de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  des rayonnements incidents pour le film mince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avant et après recuit.

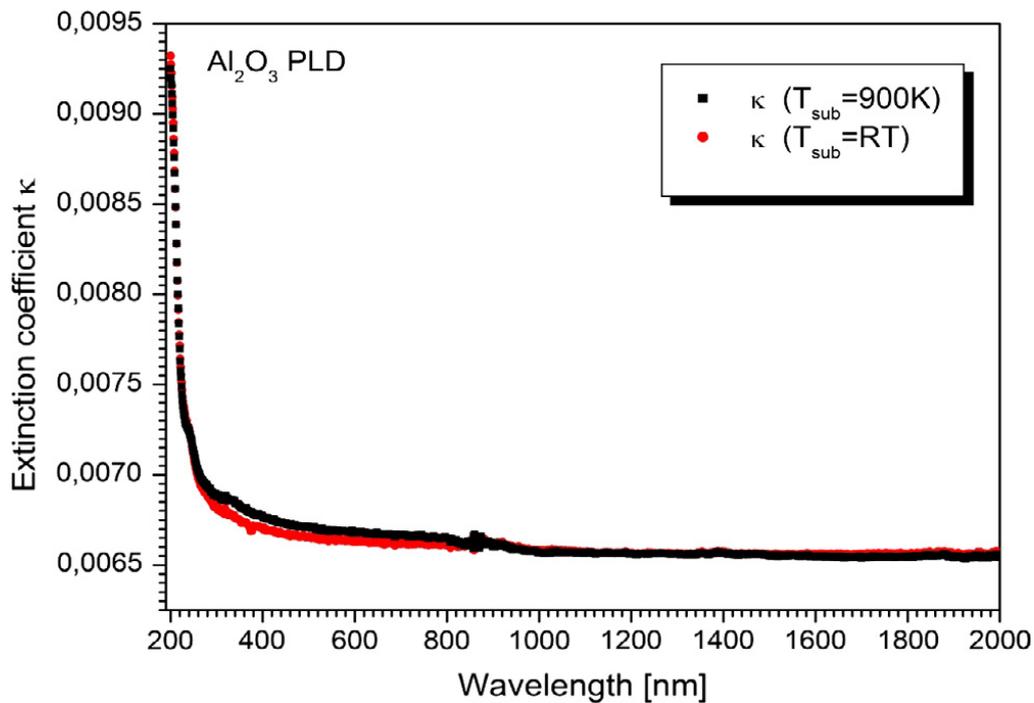


Figure 60 : Coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  des rayonnements incidents pour le film mince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avant et après recuit.

Les Figure 58 à Figure 60 indiquent que l'augmentation de la température du substrat n'a pas modifié de manière significative les propriétés optiques des films. L'augmentation de température n'a provoqué que des changements insignifiants dans la plage de longueurs d'onde de 300 nm à 800 nm, ce qui est probablement lié à une diminution de la déformation interne. L'absence de pics d'absorption sur la plage de mesure indique une grande pureté et bonne qualité optique des films fabriqués.

### 1.3.3. Méthode de couplage par prisme

La détermination des constantes optiques en utilisant des spectres de transmission expérimentaux n'est possible que lorsque les couches minces examinées formées sur le substrat permettent la transmission de la lumière. Les spectres de réflectance peuvent également être utilisés dans le cas des substrats non transparents. Une limitation pour déterminer les constantes optiques dans ce cas est le caractère des spectres de réflexion. S'il existe des extrêmes caractéristiques de l'interférence, la mesure du spectre de réflexion sera suffisante pour déterminer les constantes optiques du matériau et l'épaisseur des films. Si le spectre expérimental ne montre pas les extrêmes, la mesure du spectre de réflexion sera insuffisante. À ce moment, il devient nécessaire d'utiliser d'autres techniques pour déterminer les constantes optiques du matériau. La méthode de couplage par prisme est l'une de ces techniques. Elle permet de déterminer l'épaisseur du film mince étudié ainsi que son indice de réfraction. Dans cette technique, le film mince est considéré comme un guide d'ondes à l'intérieur duquel le rayonnement peut se propager.

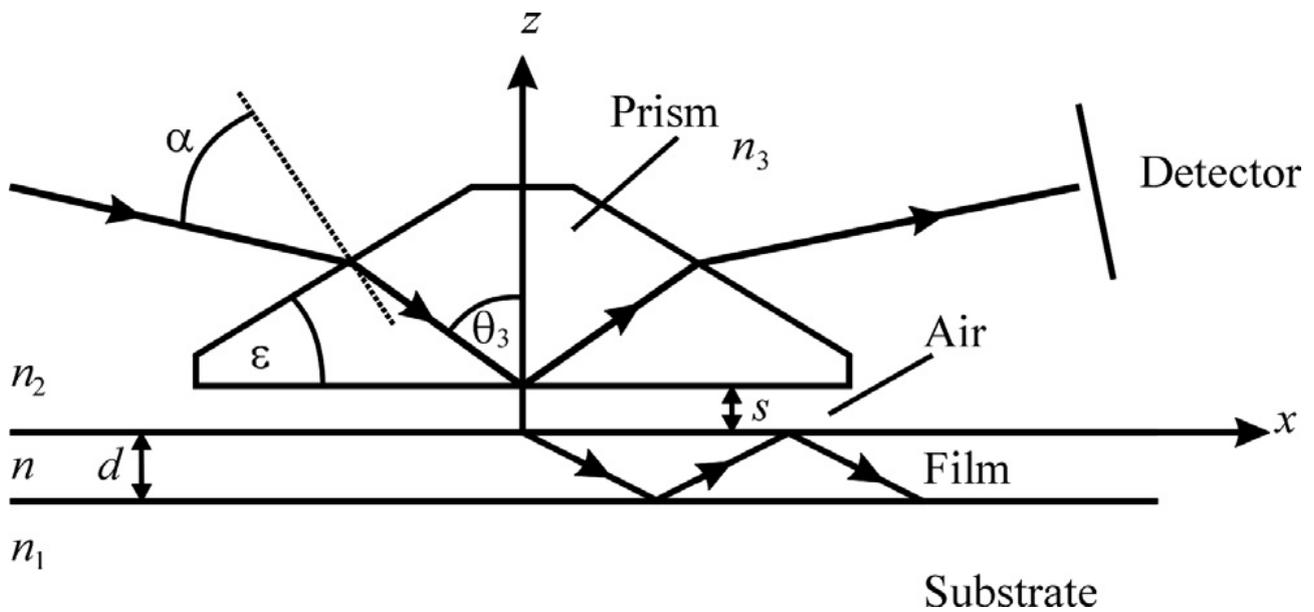


Figure 61 : Coupe transversale schématique de la méthode de couplage par prisme.

Schématiquement, le principe de cette méthode est représenté sur la Figure 61. Le couplage d'un faisceau laser par un prisme dans un guide d'onde diélectrique planaire est régi par l'angle d'incidence  $\theta_3$  de la lumière sur la base du prisme. Un fort couplage de la lumière dans le film ne se produit que lorsque cet angle permet de générer l'un des modes caractéristiques se propageant à l'intérieur du guide d'onde (pour  $m = 0, 1, 2, \dots$ ). Ainsi, en trouvant ces angles synchrones du meilleur couplage, les constantes de propagation caractéristiques du film étudié peuvent être déterminées [34-36]. La méthode de couplage par prisme est basée sur la dépendance :

$$\tilde{N}_m = n_3 \sin(\theta_3) \quad (6.11)$$

Où  $\tilde{N}_m$  est la constante de propagation caractéristique,  $\theta_3$  est l'angle d'incidence de la lumière sur la base du prisme et  $n_3$  est l'indice de réfraction du prisme couplé. D'autre part, les valeurs théoriques de  $\tilde{N}_m$  pour les constantes de propagation relatives peuvent être calculées à partir de l'équation de dispersion connue d'un guide d'ondes diélectrique planaire et sa valeur est fonction des paramètres du système à trois couches :

$$N_m = N(m, n, d, \omega/c, n_1, n_2, \rho) \quad (6.12)$$

Où  $n$  et  $d$  sont l'indice de réfraction et l'épaisseur du film,  $n_1$  et  $n_2$  sont des indices de réfraction des deux milieux adjacents au film (substrat et air pour cette expérience) et  $\rho$  décrit la polarisation du faisceau laser ( $\rho = 0$  pour TE et  $\rho = 1$  pour TM). Tous ces paramètres sont connus ou peuvent être mesurés séparément. Par conséquent, il reste à calculer les deux paramètres inconnus  $n$  et  $d$  pour lesquels les valeurs expérimentales mesurées de  $\tilde{N}_m$  et les valeurs théoriques  $N_m$  doivent être aussi proches que possible.

Outre la forme du prisme, les deux paramètres les plus importants d'un prisme de couplage sont son indice de réfraction  $n_3$  et l'angle de prisme  $\varepsilon$ . Ils déterminent la plage de la constante de propagation  $N$  qui peut être

mesurée en utilisant le prisme. La constante de propagation  $\tilde{N}_m = n_3 \sin(\theta_3)$  le long du prisme est liée à l'angle d'incidence  $\alpha$  sur le prisme de la paroi par la relation [37]:

$$\tilde{N}_m = \sin(\alpha) \cos(\varepsilon) - \sqrt{n_3^2 - \sin^2(\alpha)} \sin(\varepsilon) \quad (6.13)$$

Une gamme complète de valeurs constantes de propagation pour le prisme peut être obtenue en variant un dans la gamme de  $-\pi/2$  à  $+\pi/2$ .

À la suite des mesures pour chaque angle du couplage, une liste contenant les modes observés (décrits par le numéro de mode  $m = 0, 1, 2, \dots$ ) du film est capturée. La première étape du calcul est une indication des constantes de propagation observées  $\tilde{N}_m$  à partir de l'équation (6.13). D'autres calculs dépendent du nombre de modes  $M$  observés. Si le nombre de modes observé est  $M = 2$ , la procédure conduira au calcul d'une seule valeur pour  $n$  et  $d$ . Si le nombre de modes observé  $M \geq 3$ , la procédure conduira au calcul de plusieurs valeurs de  $n$  et  $d$ , pour lesquelles la valeur moyenne de l'indice de réfraction et l'épaisseur des films ainsi que leur écart-type peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés.

Pour  $\mu$  et  $\nu$  décrivant les nombres des modes (habituellement 0 et 1) les constantes de propagation expérimentales  $\tilde{N}_\mu$  et  $\tilde{N}_\nu$  dépendent des valeurs inconnues  $n$  et  $d$  selon l'équation de dispersion du guide d'onde diélectrique planaire (film), ce qui s'écrit:

$$\left(\frac{\omega}{c}\right) d \sqrt{n^2 - \tilde{N}_m^2} = \Psi_m(n, N_m) \quad (6.14)$$

Où

$$\Psi_m(n, N_m) = m\pi + \phi_1(n, N_m) + \phi_2(n, N_m) \quad (6.15)$$

Et

$$\phi_j(n, N_m) = \arctg \left\{ \left[ \left( \frac{n}{n_j} \right)^{2\rho} \left( \frac{N_m^2 - n_j^2}{n^2 - N_m^2} \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (6.16)$$

Pour  $j = 1, 2$ .

L'insertion de  $\tilde{N}_\mu$  et  $\tilde{N}_\nu$  dans les équations (6.14) à (6.16) donne deux équations à partir desquelles  $\left(\frac{\omega}{c}\right) d$  peut être éliminé. Par conséquent, une seule équation pour  $n$  pourrait s'écrire:

$$n^2 = F(n^2) = \frac{\tilde{N}_\mu^2 \Psi_\nu^2 - \tilde{N}_\nu^2 \Psi_\mu^2}{\Psi_\nu^2 - \Psi_\mu^2} \quad (6.17)$$

L'équation (6.17) ne peut pas être résolu explicitement pour  $n^2$ , mais une solution est facilement trouvée par itération. Les série  $n_{[q]}^2$  pour  $q = 1, 2, 3, \dots$  peut être calculé par la formule de récurrence:  $n_{[q]}^2 = F(n_{[q-1]}^2)$  Cette

série converge vers la solution requise:  $n^2 = \lim_{q \rightarrow \infty} n_{[q]}^2$ . Avec  $n$  connu, l'épaisseur de film  $d$  peut être calculée directement à partir de l'équation (6.14).

Si le nombre de modes observés est  $M \geq 3$ , les deux inconnues  $n$  et  $d$  sont surdéterminées par plus de deux équations. Ainsi, les  $(M - 2)$  des  $M$  mesures sont redondantes et peuvent être utilisées pour valider les deux autres. Si le plus grand nombre de modes par exemple.  $M = 5 - 20$  ont été mesurés expérimentalement, ils peuvent être utilisés pour les mesures d'auto-consistance et la précision de  $n$  et  $d$  pour le film étudié.

Pour l'évaluation de la mesure, l'auto-cohérence définit une somme d'erreur décrite par la relation:

$$\sigma(n, D) = \sum_m [\tilde{N}_m - N_m(n, D)]^2 \quad (6.18)$$

où  $\tilde{N}_m$  décrit la constante de propagation expérimentale,  $N_m(n, D)$  sont des solutions de l'équation de dispersion équation (6.14) pour une combinaison donnée de l'indice du film et son épaisseur et  $D$  est une variable adimensionnelle introduite à la place de l'épaisseur  $d$  et décrite comme:  $D = \left(\frac{\omega}{c}\right) d$ . L'équation de dispersion (134) ne peut pas être résolue analytiquement, une procédure d'essais inverses et d'erreurs pour calculer  $N_m(n, D)$  peut être effectuée. Cette procédure utilise le fait que la fonction:  $D_m(N) = \sqrt{n^2 - N^2} \Psi_m(N)$  est strictement monotone,  $\partial D_m / \partial N > 0$  et la procédure peut être limitée à une plage finie  $n_1 \leq N \leq n$  de l'argument  $N$ .

La sommation dans l'équation (6.18) fonctionne sur tous les modes observés de  $M$ . Ainsi,  $\sigma$  est déterminé par la constante de propagation  $N_m$ . Plus précisément, si toutes les mesures ont été effectuées avec la même précision, une somme de l'erreur pourrait être formée à partir des angles  $\theta_m$  la calculés et observés. Les meilleures valeurs de  $\bar{n}$  et  $\bar{D}$  sont celles qui minimisent les angles  $\theta_m$ . Les conditions nécessaires pour atteindre un minimum incluent :

$$\sigma_n(\bar{n}, \bar{D}) = 0 \text{ et } \sigma_D(\bar{n}, \bar{D}) \quad (6.19)$$

Où les indices indiquent les dérivées partielles par rapport à  $n$  ou à  $D$ , respectivement.

L'équation (6.19) ne peut pas être résolu analytiquement pour  $n$  ou  $D$  parce que la dispersion  $N_m(n, D)$  ne peut pas être exprimée sous forme fermée. Par conséquent, la méthode du gradient est utilisée pour trouver la solution numérique. Cette méthode suppose qu'une solution approximative  $n_{[q]}$  est déjà connue et peut être formellement développée en une série de puissances jusqu'au second ordre autour d'un point  $P_{[q]} = \{n_{[q]}, D_{[q]}\}$  dans le plan  $\{n, D\}$ . Ces valeurs peuvent être insérées dans l'équation  $\sigma_n(\bar{n}, \bar{D}) = 0$  et  $\sigma_D(\bar{n}, \bar{D})$ . La solution améliorée  $P_{[q+1]}$  peut être obtenue en progressant de  $P_{[q]}$  à une distance appropriée dans la direction du gradient négatif de  $\sigma(n, D)$ .

$$n_{[q+1]} = n_{[q]} + \frac{\sigma_D \sigma_{nD} - \sigma_n \sigma_{DD}}{det}, \text{ et } D_{[q+1]} = D_{[q]} + \frac{\sigma_n \sigma_{nD} - \sigma_D \sigma_{nn}}{det} \quad (6.20)$$

Où  $det \equiv \sigma_{nn} \sigma_{DD} - \sigma_{nD} \sigma_{Dn}$ . Les dérivés apparentes sont toutes requises à  $P_{[q]}$  et sont approximées par leurs différences respectives pour les calculs numériques. La notation abrégée pour la combinaison de neuf arguments est utilisée et la somme de l'erreur  $\sigma$  doit être évaluée:

$$\sigma(r, s) = \sigma(n_{[q]} + r h_n, D_{[q]} + s h_D) \quad (6.21)$$

Les incréments  $h_n$  et  $h_d$  dans l'équation (6.21) devraient être petits. Si l'itération est convergente et les meilleures valeurs de l'indice de réfraction  $\bar{n}$  et de l'épaisseur  $\bar{D}$  sont connues, il est possible d'estimer l'erreur quadratique moyenne en utilisant les relations suivantes:

$$\delta\bar{n} = \sqrt{\frac{\sum_m (n_{(m)} - \bar{n})^2}{(M-1)(M-2)}} \quad (6.22)$$

$$\delta\bar{D} = \sqrt{\frac{\sum_m (D_{(m)} - \bar{D})^2}{(M-1)(M-2)}} \quad (6.23)$$

En conclusion, il convient de souligner que l'existence du minimum de  $\sigma$  est assurée par des raisons physiques, c'est-à-dire par l'attente que les modes des films obéissent à la relation de dispersion théorique de l'équation (6.14). La méthode peut ne pas converger si le film ou le substrat a une distribution d'indice de réfraction inhomogène [38].

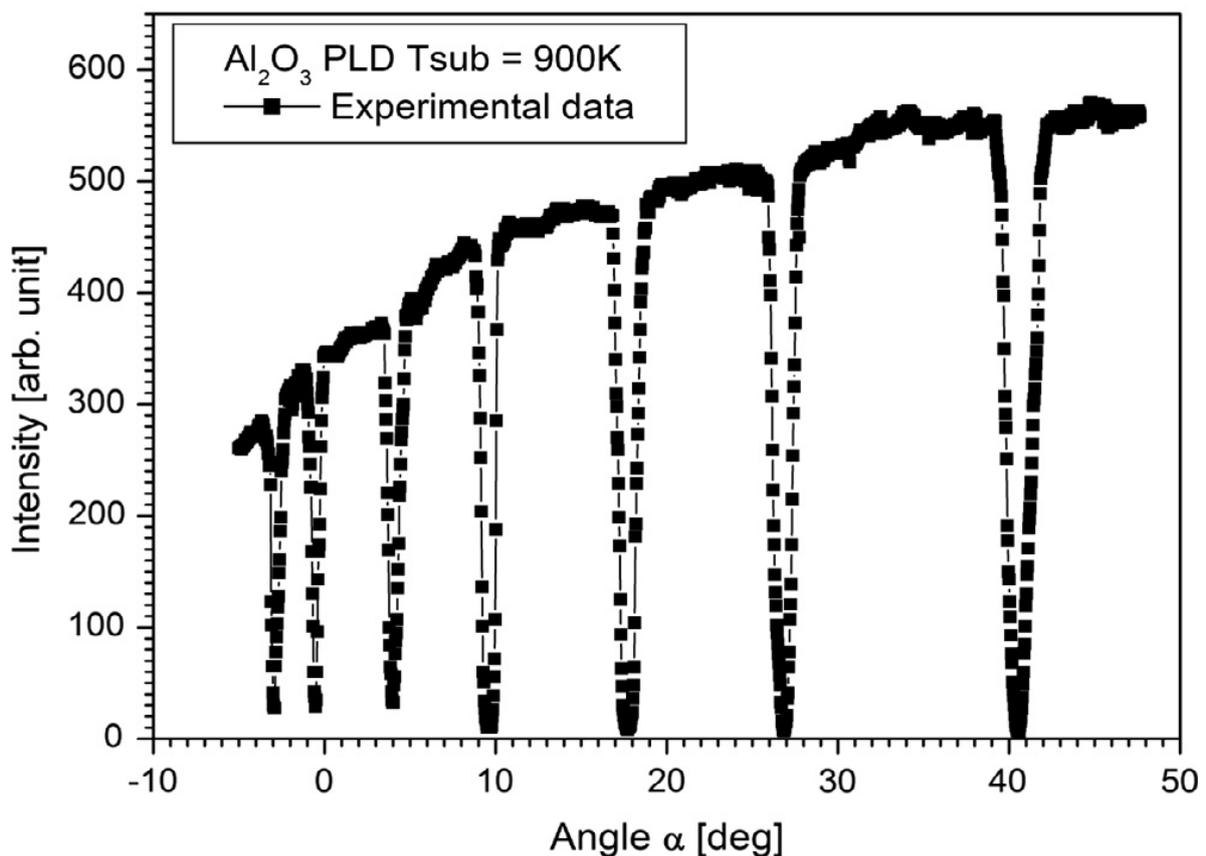


Figure 62 : Spectre TE en mode guidé pour le film mince de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposé par PLD à 900 K sur un substrat de quartz.

La Figure 62 représente un spectre de réflexion à partir de la base du prisme pour le film mince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenu par le procédé d'ablation au laser. Le film a été déposé sur un substrat de quartz à une température de substrat

de 900 K. Ce spectre expérimental a été capturé en utilisant un prisme de rutile cristallin (TiO<sub>2</sub>) avec un indice de réfraction égal à :  $n_o = 2.584$  et  $n_e = 2.865$  à  $632,8 \text{ nm}$ .

Sept minima tranchants correspondant à différents modes guidés ainsi que les angles d'incidence sur la paroi du prisme ont été identifiés dans le spectre du film mince d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposé par ablation laser à la température du substrat égale à 900 K. Ces modes ont été décrits comme TE<sub>0</sub> à TE<sub>6</sub>, les angles correspondants ont été estimés comme:  $-2,94^\circ$ ,  $-0,525^\circ$ ,  $3,99^\circ$ ,  $9,555^\circ$ ,  $17,675^\circ$ ,  $26,865^\circ$  et  $40,53^\circ$  avec une précision de  $0,035^\circ$ .

Sur la base du spectre expérimental et des méthodes de couplage par prisme, les indices de réfraction et les épaisseurs du film correspondant à toutes les combinaisons possibles de modes TE ont été calculés. Les résultats sont contenus dans le Tableau 17.

Nombre de modes TE	Indice de réfraction	Epaisseur (nm)
0-1	1.7682	1523.211
0-2	1.7676	1526.821
0-3	1.7682	1523.211
0-4	1.7684	1532.739
0-5	1.7694	1547.035
0-6	1.7685	1525.634
1-2	1.7641	1524.153
1-3	1.7679	1526.281
1-4	1.7688	1534.037
1-5	1.769	1539.393
1-6	1.7694	1547.035
2-3	1.7689	1542.918
2-4	1.7688	1544.037
2-5	1.7674	1528.117
2-6	1.7676	1526.821
3-4	1.7661	1527.861
3-5	1.7652	1523.179
3-6	1.7661	1527.861
4-5	1.7685	1535.634
4-6	1.7662	1526.611
5-6	1.7707	1555.661

Tableau 17 : Indices de réfraction et épaisseurs du film correspondant à toutes les combinaisons possibles de modes TE pour un film mince d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ces valeurs calculées ont servi à estimer la valeur moyenne de l'indice de réfraction et l'épaisseur du film mince déposé à la température du substrat égale à 900 K. Les valeurs obtenues pour la longueur d'onde du faisceau laser incident de  $632,8 \text{ nm}$  étaient respectivement égales à :  $n = 1,769 \pm 0,010$  et  $d = 1533 \pm 10 \text{ nm}$ . De la manière décrite ci-dessus, nous avons également estimé la valeur moyenne de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film mince déposé sur le substrat à la température ambiante. Les valeurs obtenues pour la

longueur d'onde du faisceau laser incident de  $632,8 \text{ nm}$  étaient respectivement égales à :  $n = 1,761 \pm 0,012 \text{ nm}$  et  $d = 1529 \pm 11 \text{ nm}$ . Les valeurs résultantes de l'indice de réfraction étaient en bon accord avec la valeur estimée à partir des spectres de transmittance et de réflectance.

### 1.3.4. Propriétés optiques non linéaires du troisième ordre

Les susceptibilités optiques non linéaires de troisième ordre ( $\chi^{(3)}$ ) de couches minces d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposées sur le substrat de quartz à température ambiante et à  $900 \text{ K}$  ont été étudiées par la technique de génération du troisième harmonique (THG) décrite au chapitre 2 (page 41). Une plaque de verre de silice a été utilisée comme matériaux de référence pour les mesures THG et un laser pulsé picoseconde à  $1064 \text{ nm}$  réglé à une puissance de  $1,6 \text{ mJ}$  par impulsion à une fréquence de répétition de  $10 \text{ Hz}$  a été utilisée comme un faisceau fondamental. Deux modèles théoriques ont été utilisés pour déterminer les valeurs de  $\chi_{elec}^{(3)}$  à partir des courbes expérimentales. Les modèles théoriques décrits au chapitre 2 sont le modèle de Kubodera et Kobayashi (page 42) aussi appelé modèle comparatif, et le modèle de Reintjes (page 44).

La Figure 63 montre les résultats expérimentaux de l'intensité du troisième harmonique pour des couches minces d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  déposées sur le substrat de quartz de  $1 \text{ mm}$  d'épaisseur à température ambiante et à  $900 \text{ K}$  et mesurées pour deux polarisations rectilignes (S verticales et P horizontales) du faisceau laser fondamental. Pour déterminer la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre des films, une analyse des résultats expérimentaux a été effectuée en utilisant la technique des franges de Maker. Une analyse détaillée de ces spectres montrent de nombreuses franges, qui deviennent plus étroites avec une augmentation de l'angle d'incidence  $\theta_i$ , ce qui signifie que la longueur de l'interaction  $L$  dans l'échantillon augmente de façon non linéaire avec l'angle. Lorsque l'épaisseur  $d$  du matériau est supérieure à la longueur de cohérence  $L_c$ , l'onde contrainte et l'onde libre interfèrent l'une avec l'autre, et l'intensité du signal de troisième harmonique passe par une série de maxima et de minima.

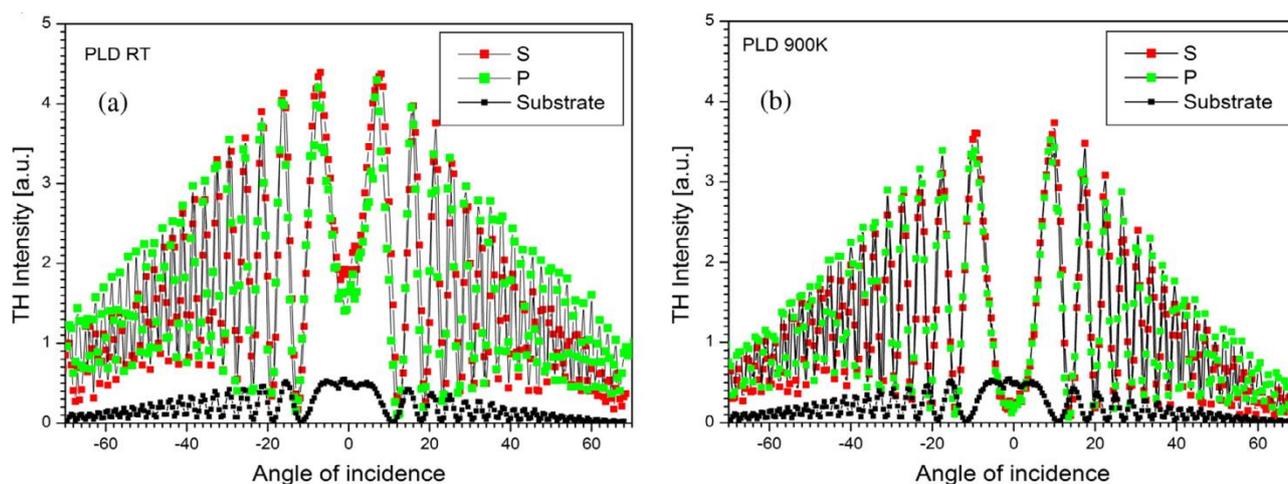


Figure 63 : Dépendance du signal de THG en fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation (S - verticale et P - horizontale) du faisceau laser fondamental et de la température du substrat ( $T_{sub}$ ) pour le processus PLD :

(a) RT - température ambiante et (b)  $900 \text{ K}$ .

On peut voir que les courbes affichent un signal ondulatoire et que les intensités dépendent de l'angle d'incidence, quelle que soit la température du substrat. La bonne symétrie du signal de troisième harmonique

pour les deux échantillons déposés à température ambiante et à 900 K prouve la surface lisse, le caractère nanocristallin et la bonne qualité des films. Il a été constaté que l'intensité des signaux de troisième harmonique dépend légèrement de la température du substrat pendant le processus de dépôt mais ne dépend pas de la polarisation du faisceau laser fondamental. Ces mesures et calculs théoriques basés sur les modèles décrits ci-dessus (Comparatif et Reintjes) nous ont permis d'estimer la valeur de la partie réelle de la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre.

Le modèle théorique de Reintjes semble être le plus conforme pour expliquer les valeurs expérimentales de THG de ces couches minces poly-cristallines hautement orientées. Ce modèle prend en compte la majorité des paramètres, comme la contribution d'absorption ou les interfaces du milieu non linéaire, qui affectent la valeur de  $\chi_{Melec}^{(3)}$ .

Dans le cas de l'expérience présentée, les résultats obtenus avec deux modèles (Comparatif et Reintjes) donnent des valeurs similaires de la susceptibilité optique non linéaire  $\chi_{Melec}^{(3)}$  du troisième ordre pour les deux températures du substrat durant le processus de dépôt (voir Tableau 18).

Echantillon	Polarisation	Température du substrat (K)	$\chi_{elec}^{(3)}$	
			( $10^{-22} \text{m}^2/\text{V}^2$ )	( $10^{-16}$ esu)
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	P	RT	$3.32 \pm 0.21^a$	$5.18 \pm 0.32^a$
	S	RT	$3.29 \pm 0.19^a$	$5.13 \pm 0.29^a$
	P	900	$2.58 \pm 0.22^a$	$4.02 \pm 0.34^a$
	S	900	$2.63 \pm 0.18^a$	$4.10 \pm 0.28^a$
	P,S	RT	$2.68 \pm 0.13^b$	$4.17 \pm 0.21^b$
	P,S	900	$2.62 \pm 0.13^b$	$4.08 \pm 0.21^b$

Tableau 18 : Polarisation fondamentale du faisceau, température du substrat du processus de dépôt et  $\chi_{Melec}^{(3)}$  pour les couches minces de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à partir des résultats de calcul de la susceptibilité optique non linéaire basée sur les modèles comparatif (a) et Reintjes (b).

Il a été constaté que les valeurs de  $\chi_{Melec}^{(3)}$  pour les échantillons déposés à une température du substrat à 900 K étaient légèrement plus faibles que pour les échantillons déposés à température ambiante (RT). Cette dépendance peut être due à la nature spécifique du processus d'ablation au laser au cours duquel la température du panache de plasma en formation peut atteindre plusieurs milliers de kelvins. De plus, une plus grande disposition des films due à une contrainte de réseau réduite peut affecter les valeurs obtenues de susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre.

## 1.4. Conclusions

Ce chapitre a porté sur la structure ainsi que sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires du corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) déposé en couches minces sur un substrat de quartz en utilisant la technique d'ablation laser. Pour révéler les paramètres structuraux et optiques de ces films minces ont été utilisés la diffraction en rayons X, la spectroscopie de transmission et de réflexion, la méthode de couplage par prisme et la technique de génération de troisième harmonique. Les spectres XRD ont révélé le caractère nanocristallins et la phase de corindon des films étudiés indépendamment de la température du substrat durant le processus de déposition. Les spectres XRD ont montré également que la température du substrat n'a qu'une influence légère sur la FWHM (largeur à mi-hauteur) des pics de diffraction. Les tailles moyennes des cristallites étaient d'environ  $2\text{ nm}$  et ce indépendamment de la température du substrat durant le processus d'ablation laser. Bien que, la constante de réseau ait diminué de manière significative alors que la température augmentait et était égal à  $0,19\text{ nm}$  à la température ambiante et  $0,14\text{ nm}$  à  $900\text{ K}$ . Les spectres de transmittances et de réflectances ont permis d'estimer les coefficients d'indice de réfraction, d'extinction et d'absorption dans la gamme UV à NIR. La valeur de l'indice de réfraction était en accord avec la valeur obtenue par la méthode du prisme couplé. Cette méthode nous a permis d'estimer l'épaisseur des films et les valeurs obtenues étaient égales à environ  $1530\text{ nm}$ . La génération de troisième harmonique nous a permis de calculer les valeurs de la susceptibilité non linéaire du troisième ordre (partie électronique). La valeur  $\chi_{Melec}^{(3)}$  a été trouvée légèrement plus élevée pour l'échantillon déposé à température ambiante par rapport à l'échantillon déposé à  $900\text{ K}$ . Cette différence d'intensité du troisième harmonique pour les films minces  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  suggère que la contrainte de réseau peut affecter les valeurs de la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre. Les résultats obtenus ont confirmé une bonne qualité structurale et optique des films minces étudiés. Comme céramique structurale, les films minces  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  présentent un intérêt particulier pour la micro et l'optoélectronique ainsi qu'en tant que revêtement protecteur. Les films minces fabriqués en utilisant le procédé d'ablation au laser sont particulièrement intéressants car l'effet final est la phase alpha la plus stable. Indépendamment des propriétés optiques extrêmement bonnes, cette phase cristalline a également des propriétés électriques uniques ainsi que des stabilités thermiques, chimiques et mécaniques. Cette large gamme d'applications potentielles fait des films minces  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  les films céramiques les plus intéressants et le procédé d'ablation laser pour leur fabrication le procédé le plus utile pour obtenir des films de bonne qualité pour une variété d'applications.

## 1.5. Bibliographie

- [1] E. Dörre, H. Hübner, *Alumina*, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [2] R.H. French, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 477–489.
- [3] G.T. Furukawa, T.B. Douglas, R.E. McCoskey, D.C. Ginnings, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 57 (1956) 67–82.
- [4] A. Agrawal, A. Satapathy, *Proc. Mater. Sci.* 5 (2014) 517–526.
- [5] Z. Zeng, X. Huang, Z. Yin, H. Li, Y. Chen, H. Li, Q. Zhang, J. Ma, F. Boey, H. Zhang, *Adv. Mater.* 24 (2012) 4138–4142.
- [6] S.-G. Xin, L.-X. Song, R.-G. Zhao, X.-F. Hu, *Surf. Coat. Technol.* 199 (2005) 184–188.
- [7] C. Greville, *Reference in Encyclopedia Britannica*, 11th ed., "Corundum", 1910, p. 207.
- [8] K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Laboratories, Aluminum Company of America, Pittsburgh, 1987. 47.
- [9] I. Levin, D. Brandon, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1995–2012.
- [10] K.L. Wang, B. Lai, M. Lu, X. Zhou, L.S. Liao, X.M. Ding, X.Y. Hou, S.T. Lee, *Thin Solid Films* 363 (2000) 178–181.
- [11] K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Laboratories, Aluminum Company of America, Pittsburgh, 1987. p. 47.
- [12] C. Cibert, H. Hidalgo, C. Champeaux, P. Tristant, C. Tixier, J. Desmaison, A. Catherinot, *Thin Solid Films* 516 (2008) 1290–1296.
- [13] S. Ruppi, A. Larsson, *Thin Solid Films* 388 (2001) 50–61.
- [14] C.H. Lin, H.L. Wang, M.H. Hon, *Surf. Coat. Technol.* 90 (1997) 102–106.
- [15] T. Wang, J. Pu, Ch. Bo, L. Jian, *Fus. Eng. Des.* 85 (2010) 1068–1072.
- [16] Ch. Avis, J. Jang, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10649–10652.
- [17] F. Di Fonzo, D. Tonini, A. Li Bassi, C.S. Casari, M.G. Beghi, C.E. Bottani, D. Gastaldi, P. Vena, R. Contro, *Appl. Phys. A* 93 (2008) 765–769.
- [18] M. Zieliński, R.S. Dygdała, K. Karasek, A. Zawadzka, *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000) 2577–2581.
- [19] V. Serbezov, S. Sotirov, K. Benkhouja, A. Zawadzka, B. Sahraoui, *Opt. Mater.* 36 (2013) 53–59.
- [20] A. Zawadzka, R.S. Dygdała, A. Raczyński, J. Zaremba, J. Kobus, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 35 (2002) 1801–1817.
- [21] R.S. Dygdała, M. Zieliński, P. Płóciennik, A. Zawadzka, R. Rumianowski, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2328–2332.
- [22] R.S. Dygdała, K. Karasek, K. Stefański, A. Zawadzka, R. Rumianowski, M. Zieliński, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 41–53.
- [23] P. Płóciennik, R. Rumianowski, *Surf. Eng.* 22 (2006) 409–410.
- [24] R. Rumianowski, F. Rozpłoch, R. Dygdała, S. Kulesza, P. Płóciennik, A. Wojtowicz, *Appl. Surf. Sci.* 193 (2002) 261–267.
- [25] A. Zawadzka, P. Płóciennik, J. Strzelecki, B. Sahraoui, *Opt. Mater.* 37 (2014) 327–337.
- [26] A. Zawadzka, P. Płóciennik, Y. El Kouari, H. Bougharraf, B. Sahraoui, *J. Lumin.* 169 (2016) 483–491.
- [27] M. Zieliński, R.S. Dygdała, P. Płóciennik, *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 299–305.

- [28] B. Yazdani, F. Xu, I. Ahmad, X. Hou, Y. Xia, Y. Zhu, Nutere: *Scient. Rep.* 5 (2015) 11579, <http://dx.doi.org/10.1038/srep11579>.
- [29] P. Souza Santos, H. Souza Santos, S.P. Toledo, *Mater. Res.* 3 (2000) 104–114.
- [30] M.M. El-Nahass, M.M. Abd El-Raheem, A.A. Atta, A.M. Hassanien, *Radiat. Phys. Chem.* 103 (2014) 227–233.
- [31] M. Di Giulio, G. Micocci, R. Rella, P. Siciliano, A. Tepore, *Phys. Status Solidi* 136 (1993) K101.
- [32] A. Zawadzka, P. Płóciennik, J. Strzelecki, Z. Łukasiak, B. Sahraoui, *Opt. Mater.* 36 (2013) 91–97.
- [33] M.M. El-Nahass, H.S. Soliman, B.A. Khalifa, I.M. Soliman, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 38 (2015) 177–183.
- [34] P.K. Tien, R. Ulrich, R.J. Martin, *Appl. Phys. Lett.* 14 (1969) 291–294.
- [35] J.H. Harris, R. Shubert, J.N. Polky, *J. Opt. Soc. Am.* 60 (1970) 1007–1016.
- [36] R. Ulrich, *J. Opt. Soc. Am.* 60 (1970) 1337–1350.
- [37] R. Ulrich, R. Torge, *Appl. Opt.* 12 (1973) 2901–2908.
- [38] F. Zernike, E.L. Sloan, J.C. Webster, R.B. McGraw, W.L. Knecht, in: *Topical Meeting on Integrated Optics, Guided Waves, Materials, and Devices, Las Vegas, Nevada, 1972*.
- [39] P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenhoff, C.M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* 8 (1962) 21–22.
- [40] A. Zawadzka, P. Płóciennik, J. Strzelecki, A. Korcala, A.K. Arof, B. Sahraoui, *Dyes Pigm.* 101 (2014) 212–220.
- [41] B. Kulyk, B. Sahraoui, V. Figà, B. Turko, V. Rudyk, V. Kapustianyk, *J. Alloys Compd.* 481 (2009) 819–825.
- [42] A. Zawadzka, P. Płóciennik, J. Strzelecki, M. Pranaitis, S. Dabos-Seignon, B. Sahraoui, *Thin Solid Films* 545 (2013) 429–437.
- [43] A. Zawadzka, A. Karakas, P. Płóciennik, J. Szatkowski, Z. Łukasiak, A. Kapceoglu, Y. Ceylan, B. Sahraoui, *Dyes Pigment.* 112 (2015) 116–126.
- [44] G.J. Lee, S.W. Cha, S.J. Leon, J.I. Jin, J.S. Yoon, *J. Kor. Phys. Soc.* 39 (2001) 912–915.
- [45] J.F. Reintjes, *Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases, Quantum Electronics, Principles and applications*, Academic Press Inc., 1984.
- [46] B. Kulyk, Z. Essaidi, J. Luc, Z. Sofiani, G. Boudebs, B. Sahraoui, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 113113.
- [47] A. Zawadzka, P. Płóciennik, J. Strzelecki, *Opt. Quant. Electron.* 46 (2014) 87–101.

## 2. Propriétés optiques des films minces MgO développés par technique d'ablation au laser

### 2.1. Introduction

Au cours des deux dernières décennies, des matériaux, y compris des films minces avec des oxydes métalliques et non métalliques, ont été activement étudiés [16][20][33][19]. L'un des principaux objectifs de ces études était de trouver les films avec des propriétés spécifiques qui permettent de les utiliser comme couches tampons. L'oxyde de magnésium (MgO) semble être l'un des matériaux les plus intéressants pour de telles applications. Les films minces MgO sont particulièrement intéressants en raison d'une résistivité électrique élevée, d'une grande transparence optique, d'une bonne résistance chimique, d'excellentes stabilités thermiques et thermodynamiques, d'une haute stabilité aux émissions d'électrons secondaires, d'une faible constante diélectrique et d'un faible indice de réfraction. Ces propriétés inhabituelles ont fait que les films MgO ont été largement utilisés comme modèles structurels pour la croissance orientée ultérieure des autres films d'oxyde tels que les ferroélectriques et les supraconducteurs à haute température, comme par exemple l'oxyde de perovskite. Dans de nombreux cas, l'utilisation de couches tampons permettait de diminuer l'interdiffusion, l'inadéquation du réseau et d'autres réactions. En outre, les films MgO ont également été adoptés comme couche de protection dans les panneaux d'affichage AC-plasma pour améliorer les caractéristiques de décharge et la durée de vie du panneau [25][21][27][5]. En raison de ces applications, les études des propriétés optiques linéaires et non linéaires des films minces MgO sont devenues très importantes.

Dans ce chapitre, nous présentons la procédure de croissance des films MgO en utilisant une simple ablation de poudre de MgO dans un environnement sous vide. Ces structures ont été cultivées sur des substrats en quartz par une méthode conventionnelle, à l'exception de l'énergie du pulse laser, qui, dans des conditions expérimentales, n'excédait pas 100 mJ. Nous avons étudié l'influence des différentes conditions expérimentales sur la qualité des films fabriqués. Nous avons également effectué des mesures pour étudier les propriétés optiques linéaires et non linéaires de ces structures.

### 2.2. Détails expérimentaux

#### 2.2.1. Matériaux

Les films minces de MgO ont été fabriqués par divers procédés de synthèse, y compris l'évaporation par faisceau électronique [14], le dépôt de couche atomique [3], le dépôt chimique en phase vapeur [29], la pulvérisation magnétron à radiofréquence [30], la pyrolyse par pulvérisation [2] et le procédé sol gel [6]. Cependant, toutes ces méthodes ont leurs limites telles que le faible taux de dépôt, la faible densité du film et une faible homogénéité. Contrairement à ces processus, l'ablation laser a également été appliquée avec succès en raison de ses caractéristiques flexibles. Par exemple, Tiwari et al. [10] ont signalé une croissance de MgO texturé (1 1 1) testé sur des substrats de Si (1 0 0) à partir d'une cible d'oxyde de magnésium. En outre, Fork et al., ont réalisé la croissance épitaxiale de MgO orienté (1 0 0) sur du Si (1 0 0) utilisant une cible métallique Mg [28]. Du point de vue de l'application, les conditions pendant le processus de dépôt sont extrêmement importantes car elles peuvent affecter la structure du film de formation. Il est bien connu que les propriétés

structurales de la couche tampon affectent l'orientation du prochain film déposé. Par exemple, le plan MgO (1 0 0) présente un avantage dans la préparation de films minéraux ferroélectriques tétragonaux dirigés (0 0 1), tandis que le plan MgO (1 1 1) est bénéfique pour la croissance de films minces ferroélectrique rhomboédrique orientée (1 1 1) ou bien des films minces hexagonaux orientés (0 0 0 1). En outre, l'ablation au laser est une méthode simple et respectueuse de l'environnement qui garantit des films minces de haute qualité et reproductibles.

### 2.2.2. Préparation des films minces

Un faisceau laser à excimère XeCl pulsé ( $\lambda = 308 \text{ nm}$ , durée d'impulsion = 10 ns, taux de répétition = 10 Hz) utilisé comme faisceau incident sur une cible tournante avec un angle de  $45^\circ$  et un diamètre du faisceau autour de 0,1 mm. Un moteur pas à pas a été utilisé pour la rotation de la cible à la vitesse de 10 tours par minute. La distance entre la cible et le substrat était d'environ 4 cm. Les substrats de quartz ont été soigneusement nettoyés pour éliminer les pollutions natives de la surface avant de les charger dans la chambre. Le rayon atomique ionique MgO a été produit par irradiation de la cible MgO par le faisceau laser excimer [35][26][40]. Un champ constant pour le spectromètre de masse de temps de vol (TOF) a été utilisé pour étudier la dynamique d'expansion des espèces ioniques éjectées pendant le processus d'ablation [35][26]. La pression dans la chambre à vide a été maintenue à  $5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  et le processus d'ablation a duré 30 min. Afin d'étudier les propriétés structurelles ainsi que linéaires et non linéaires, les films ont été déposés pour une température du substrat de  $600^\circ\text{C}$  et à la température ambiante (RT).

Les ions, les électrons et les molécules non chargées ont été produits dans la région d'interaction du rayonnement laser à la cible MgO à l'intérieur de la chambre à vide. Le spectromètre de masse COMSTOCK, modèle TOF 101 [8] nous a permis de distinguer les ions d'oxyde de magnésium positifs. Les ions positifs ont été extraits dans le spectromètre par une tension d'accélération entre la cible et l'ouverture conique du spectromètre [9]. Les ions d'oxyde de magnésium ont été détectés à l'aide d'un détecteur en multicanal. Le signal composé d'un train d'impulsions a été amplifié et fourni à l'entrée du compteur multicanal en temps réel (RTMS) [39][40]. Le RTMS a été déclenché par une photodiode rapide qui détecte une réflexion du laser. L'ordinateur a également été utilisé pour enregistrer la puissance laser à partir du compteur d'énergie impulsionnelle pour chaque prise laser.

## 2.3. Résultats et discussion

Dans le présent procédé d'ablation au laser absorbé (du faisceau laser), l'énergie était suffisante pour exciter et ioniser les molécules d'oxyde de magnésium mais pas suffisante pour briser les liaisons chimiques des molécules. En conséquence, un jet supersonique de particules a été éjecté normalement à la surface cible, ce qui a donné naissance à un panache plasma. Le panache se répandit vers le substrat avec une forte distribution de vitesse dirigée vers l'avant des particules. Une forme typique du panache de plasma pendant le procédé PLD est représentée sur la Figure 64a. La Figure 64b représente le spectre de TOF pour le MgO en tant que matériau cible. Les pics forts affectés à  $\text{MgO}^+$  et  $\text{MgO}^{2+}$  ont été observés.

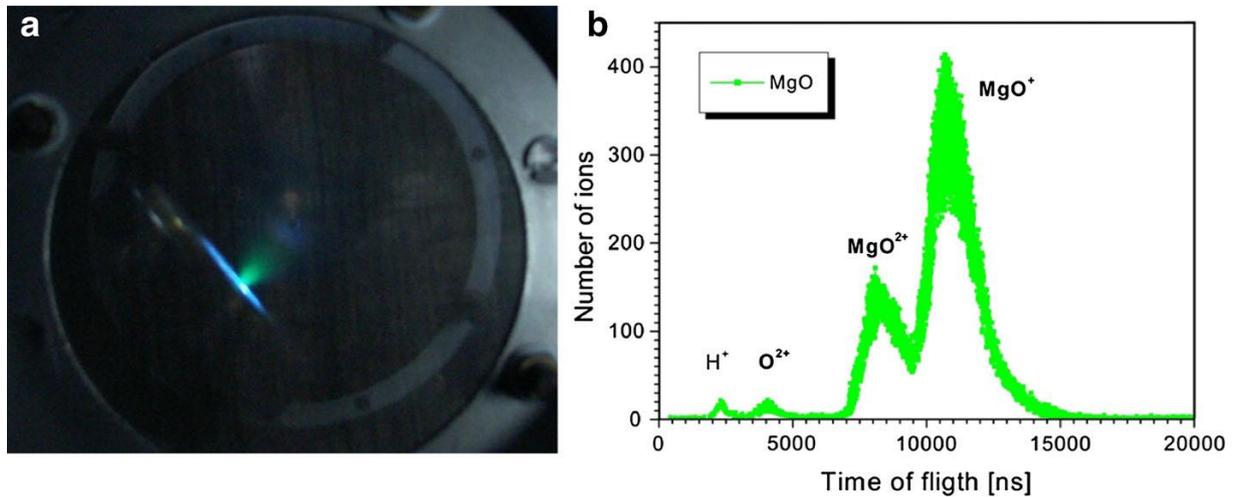


Figure 64 : Panneau de plasma: forme typique après impulsion laser à l'énergie 100 mJ (a), spectre TOF pour les ions MgO<sup>+</sup> et MgO<sup>2+</sup> (b)

### 2.3.1. Étude structurale des films minces MgO

La Figure 65 montre les résultats de mesure XRD des films minces MgO obtenus par ablation laser en fonction de la température du substrat pendant le processus de dépôt. Toutes les mesures ont été effectuées par diffractomètre à l'aide d'un rayonnement  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ ). Deux pics attribués à la diffraction des surfaces (111) et (200) ont été observés dans la plupart des cas de spectres XRD pour l'échantillon déposé à la température ambiante (sans chauffage du substrat). L'intensité du pic (111) est environ quatre fois plus élevée que le pic (200). Ce résultat indique que la croissance des films a montré une orientation préférentielle de la cristallisation. L'intensité de ce pic attribué à la diffraction des surfaces (111) a augmenté avec l'augmentation de la température du substrat pendant le processus d'ablation, ce qui conduit à la conclusion qu'une température du substrat supérieur provoque un niveau supérieur d'orientation de la structure interne. Ce phénomène s'explique par la mobilité de diverses molécules en fonction de la température du substrat. Les molécules de MgO ont une mobilité de surface plus élevée à une température plus élevée et peuvent se déplacer sur la surface et la forme du substrat. Par conséquent, l'orientation de la structure interne obtenue à température plus élevée est plus agencée. Pour des températures plus basses, cette orientation est plus accidentelle et la mobilité des particules plus faible contrarie la cristallisation du film.

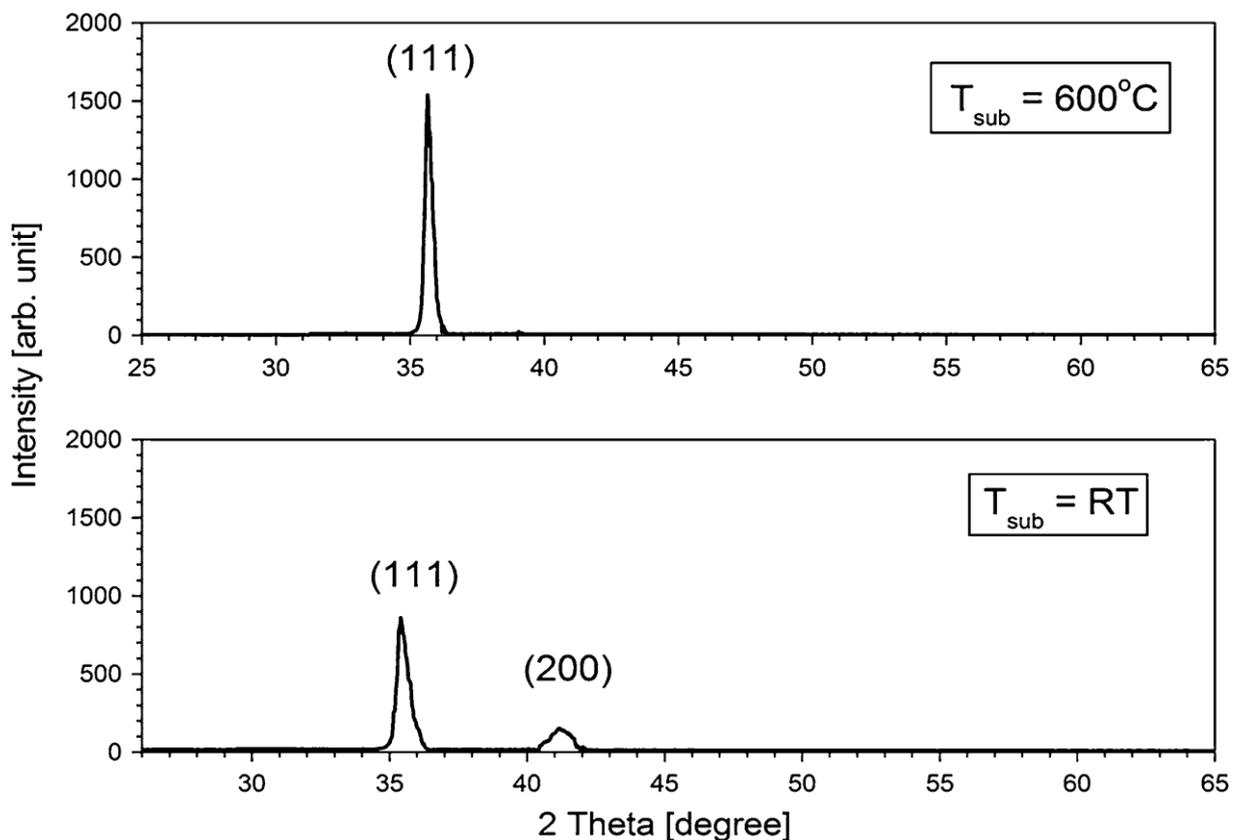


Figure 65 : Mesures XRD des films minces MgO en fonction de la température du substrat pendant le processus de dépôt

Nos résultats sont en accord avec celui rapporté par Zhu et al. [38], qui a constaté qu'un film MgO cultivé à la température du substrat égal à 400 ° C sous atmosphère à faible teneur en oxygène avait une orientation préférée attribuée à la diffraction des surfaces (100) et (111). L'oxyde de magnésium a une structure cristalline de type NaCl avec des sous-réseaux Mg et O cubiques centrés sur la face. Les plans (100) sont des plans de clivage du MgO, ils sont neutres de charge et d'orientation naturelle, et ont la plus faible énergie de surface. L'orientation attribuée aux surfaces (111) peut être la direction de croissance la plus rapide pour un matériau avec la structure de NaCl [17]. À faible pression ou sous vide, la croissance semble être limitée cinétiquement et les grains orientés (111) ont le plus grand taux de croissance perpendiculaire par rapport aux grains orientés (100). Par conséquent, l'orientation hors-plan (111) peut se développer de manière évolutive. Il est suggéré que l'énergie cinétique des espèces ablatées dans le panache peut être modifiée en contrôlant la pression pendant le processus de dépôt, ce qui permet d'ajuster l'énergie des particules incidentes pour obtenir les orientations attendues.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) de ces pics a légèrement diminué avec la température croissante du substrat. Cette constatation indiquait que les échantillons présentaient une certaine qualité cristalline. Les FWHM mesurées de l'échantillon déposé à température ambiante étaient de 0,43 et 0,78 pour (111) et (200) respectivement. Les FWHM du film déposé à 600 ° C étaient de 0,29 pour (111). Ainsi, l'augmentation de la température du substrat provoque l'augmentation de la taille du grain et le film présente une structure cristalline en raison de l'amélioration de sa capacité de migration atomique. Par conséquent, la qualité optique

des films minces MgO est améliorée par chauffage du substrat pendant le processus de dépôt. La température égale à 600 °C apparaît comme la meilleure température du substrat pour le dépôt de films minces MgO sur la plaque à quartz en utilisant un procédé d'ablation au laser. À des températures plus élevées, le substrat de quartz devient plus plastique et le processus de ré-évaporation se produit, ce qui conduit à re-réduire la taille des grains.

### 2.3.2. Propriétés optiques linéaires des films minces MgO amorphes

La transmittance  $T(\lambda)$  des films a été mesurée à une incidence normale dans la plage spectrale 200 – 2000 nm à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau (spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 950). La distribution spectrale de la transmittance des échantillons déposés tel quel à différentes températures du substrat et ensuite recuit (pendant 24 h à la température égale à 600 °C) est représentée sur la Figure 66 (a), (b).

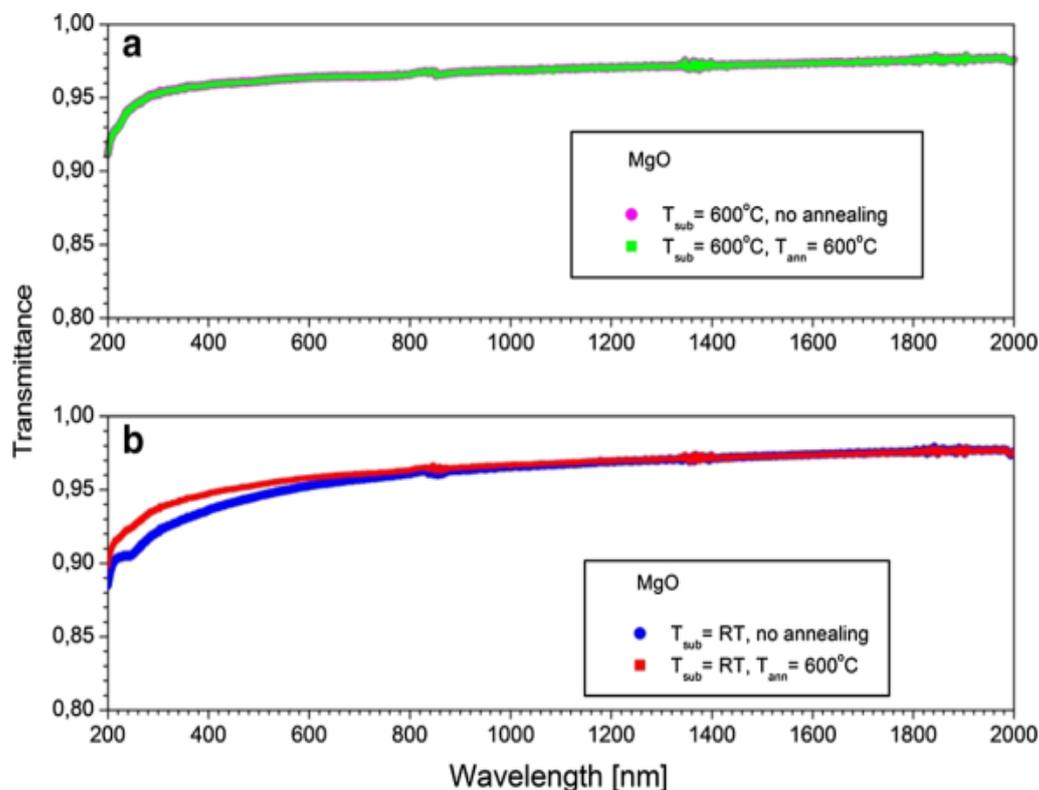


Figure 66 : Les spectres de transmission en fonction de la température du substrat et de la température de recuit: (a)  $T_{sub} = 600^\circ\text{C}$  et (b)  $T_{sub} = \text{RT}$  (température ambiante)

Pour la plupart des applications optiques, une grande transmittance dans la gamme UV-Vis-NIR est très importante. Une transmittance relativement élevée dans cette gamme spectrale et des bords d'absorption limpides des films ont été observés pour tous les films indépendamment du processus de recuit. Tous les films minces d'oxyde de magnésium étudiés ont des transmittances moyennes  $> 87\%$  dans la gamme étudiée. Lorsque la température du processus de recuit a été augmentée, la valeur de la transmittance a légèrement augmenté et a atteint un maximum ( $> 91\%$ ) après le processus. La transmittance légèrement plus faible des échantillons déposés à température ambiante du substrat résulte de l'énergie cinétique inférieure des espèces ablatées à l'intérieur du panache plasma. Les transmissions élevées des films sont attribuées à des cristallites de plus grande taille, ce qui élimine la diffusion de la lumière.

Les expériences de photoluminescence (PL) ont été effectuées avec un laser pulsé. Le laser à l'azote ( $\lambda = 337,1 \text{ nm}$ , FWHM = 5 ns, puissance d'impulsion 20 kW et taux de répétition de 10 Hz) a été utilisé comme source d'excitation. Le signal de photoluminescence a été enregistré en utilisant un photomultiplicateur (HAMAMATSU R928) et le boxcar (162/164 PAR) [34]. Les mesures du procédé de PL ont été effectuées dans une plage de température de 13 à 300 K. Les échantillons ont été placés dans une chambre à vide et ont été refroidis à une température égale à 13 K. Les spectres expérimentaux ont été enregistrés après 30 min à la température souhaitée. Les spectres de photoluminescence du film mince MgO sur des plaques de quartz enregistrées à une température de substrat différente égale à RT et à 600 ° C sont représentés sur la Figure 67 (a), (b).

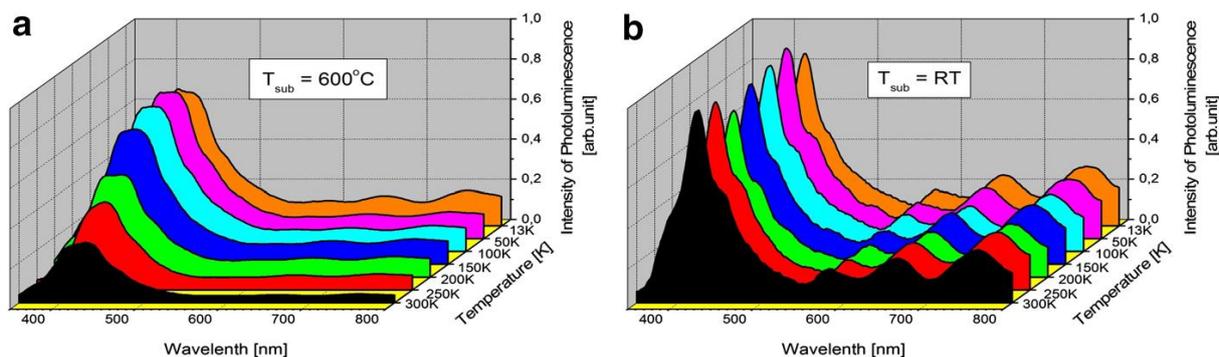


Figure 67 : Spectres de photoluminescence de films minces MgO sur quartz à différentes températures de mesure en fonction de la température du substrat: (a)  $T_{\text{sub}} = 600^\circ\text{C}$  et (b)  $T_{\text{sub}} = \text{RT}$

Les intensités du processus de photoluminescence pour tous les échantillons étudiés étaient très faibles, quelle que soit la température du substrat appliqué. Les spectres de photoluminescence à différentes températures de mesure présentait diverses caractéristiques d'émission, ce qui a changé leur intensité et leurs positions avec la température. Les propriétés optiques des films minces dépendent à la fois des effets intrinsèques et extrinsèques. Les mesures de photoluminescence permettent de déterminer la qualité optique et la présence d'impuretés dans le matériau. Des données précieuses du transport d'énergie et d'autres processus se produisant dans la structure du film peuvent être déduites des spectres de photoluminescence dépendant de la température. Dans le cas de cette étude, les mesures du PL ont été effectuées dans une plage de température de 13 à 300 K.

Pour reconstituer le spectre et pour déterminer la position de crête individuelle et son intensité au sein du spectre, on a utilisé plusieurs méthodes d'ajustement Gaussien. Un groupe principal et cinq groupes plus petits ont été identifiés. Les positions de pointe des six bandes gaussiennes sont situées à environ 395, 423, 464, 580, 660 et 760 nm. L'intensité des trois premiers pics était beaucoup plus grande que les trois autres et ces trois groupes se chevauchaient. Les émissions bleues et bleu-vert peuvent provenir des défauts du MgO tels que les vacances d'oxygène et de magnésium [11] et les positions interstitielles des atomes, probablement générées lors du processus d'ablation à haute température. Le bleu similaire [7] et les émissions bleu-vert [37] ont été observés pour différentes nanostructures MgO. Les bandes rouges avec les pics situés à 600-700 nm ont été signalées par Zhang et Zhang [37] et Chao [4] et ont été assignés comme des lignes de bandes latérales vibratoires dans le spectre de luminescence de MgO en vrac avec des défauts interstitiels et/ou des

états de surface. La bande située à 760 nm peut également être associée à la luminosité de relaxation des centres de défauts excités par des contraintes mécaniques. La luminescence de relaxation des centres de défauts peut exister parce que la fissure provoque la rupture des liens et le mouvement nucléaire, et favorise la libération d'atomes et d'ions des sites en réseau, ce qui entraîne la création de défauts.

Pour le film mince MgO déposé à la température ambiante du substrat, les six pics de photoluminescence indépendamment de la température de la mesure avaient des intensités similaires. Cependant, pour l'échantillon déposé à la température du substrat égale à 600 °C, les intensités de pics initiaux n'ont pas changé leur valeur mais pour plus de 150 K ont commencé à chuter rapidement. En outre, les trois premiers pics se superposent considérablement et ont formé une bande. Il y avait également des intensités beaucoup plus faibles des pics associés aux contraintes mécaniques et aux défauts de la structure cristalline. Ceci conduit à la conclusion que le nombre de défauts à l'intérieur des films formés à la température plus élevée du substrat est significativement inférieur.

Le signal dynamique de photoluminescence du film mince MgO préparé à la température du substrat égal à RT et à 600 °C, enregistré à différentes températures, est représenté sur la Figure 68 (a), (b). Ces spectres ont été mesurés à la densité d'énergie d'excitation égale à 460 mJ/cm<sup>2</sup>. La photoluminescence résolue dans le temps (TRPL) est une technique puissante et non destructive couramment utilisée pour la caractérisation optique des semi-conducteurs [39][40][31]. Cette technique permet de mesurer la durée de vie de toutes les émissions. C'est un paramètre important lié à la qualité du matériau. La durée de vie de la bande d'émission varie selon la phase matérielle et sa cristallinité. L'efficacité de la recombinaison radiative est fortement liée au temps de désintégration de la transition particulière. Pour tous les échantillons étudiés, la partie en décomposition des données TRPL a été bien décrite par la fonction de décroissance exponentielle de deuxième ordre définie comme suit:

$$A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad [22][23] \quad (7.1)$$

Les constantes de décroissance  $\tau_1$  et plus lente  $\tau_2$  étaient plus petites pour l'échantillon déposé à la température du substrat égal à 600 °C que celui déposé à température ambiante indépendamment du temps de désintégration des mesures PL. Ces deux composants de décomposition ont été attribués à la luminescence bleue et verte-bleue correspondent aux postes vacants, aux défauts anti-sites ou à la caractéristique d'émission en bande profonde pour la phase contenant des souches internes et une symétrie structurale modifiée.

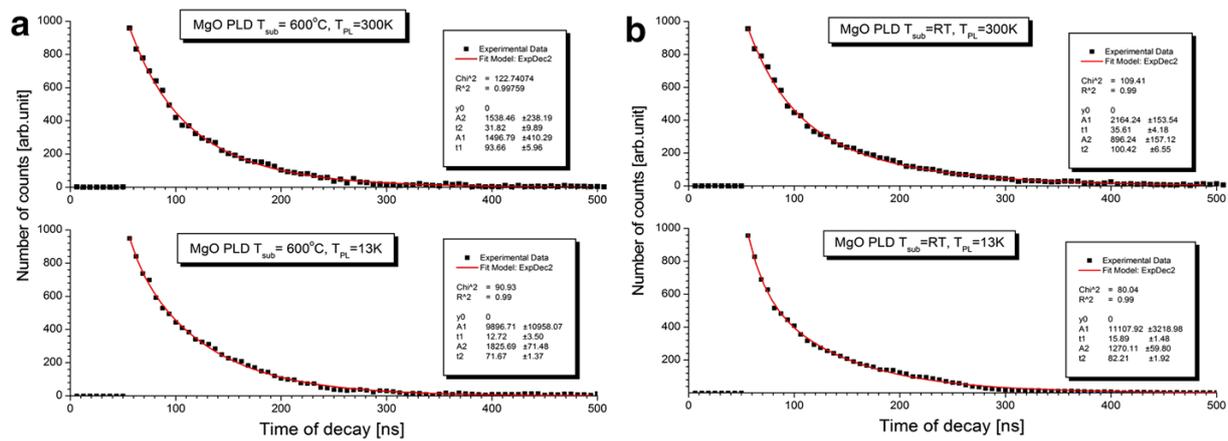


Figure 68 : Les spectres de photoluminescence résolus dans le temps (TRPL) de MgO à la température de la mesure PL 13 et 300 K: a  $T_{sub} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  et b  $T_{sub} = RT$

### 2.3.3. Propriétés optiques non linéaires des films minces MgO

Les susceptibilités optiques non linéaires de troisième ordre ( $\chi^{(3)}$ ) des films minces MgO ont été étudiées par la technique de génération du troisième harmonique (THG) décrite au chapitre 2 (page 41). Une plaque de verre de silice a été utilisée comme matériaux de référence pour les mesures THG et un laser pulsé picoseconde à 1064 nm réglé à une puissance de 1,6 mJ par impulsion à une fréquence de répétition de 10 Hz a été utilisée comme un faisceau fondamental. Le diamètre du faisceau était de 0,4 mm au film et la densité de puissance appliquée était d'environ 5 GW/cm<sup>2</sup>.

Un modèle théorique a été utilisés pour déterminer les valeurs de  $\chi_{elec}^{(3)}$  à partir des courbes expérimentales. Le modèle théorique décrit au chapitre 2 est le modèle de Kubodera et Kobayashi (page 42) aussi appelé modèle comparatif. Ce modèle compare directement les amplitudes des intensités lumineuses maximales pour le troisième harmonique du milieu non linéaire avec celles du matériau de référence utilisé pour l'étalonnage de la configuration expérimentale. La valeur de la susceptibilité non linéaire de troisième ordre  $\chi_{elec}^{(3)}$  est dérivée en comparant les intensités de crête du troisième harmonique de l'échantillon et du matériau de référence (verre de silice fondu). La valeur de  $\chi^{(3)}$  pour le verre de silice fondu est égale à  $2,0 \times 10^{-22} \text{ m}^2/V^2$  et  $3,11 \times 10^{-14} \text{ esu}$  ( $\lambda_{\omega} = 1064 \text{ nm}$ ) et est rapporté dans la littérature (Chao, 1971 ; Lee et al., 2001 , Kulyk et al., 2010 ).

La Figure 69 (a), (b) montre les résultats expérimentaux de l'intensité de la troisième harmonique de deux échantillons déposés sur un substrat de quartz de 1 mm d'épaisseur à différentes températures du substrat : RT et 600 ° C. Le signal THG a été mesuré pour deux polarisations rectilignes (S, verticales et P, horizontales) du faisceau laser fondamental. Pour déterminer la susceptibilité optique du troisième ordre de l'échantillon, l'analyse des résultats expérimentaux a été réalisée en utilisant la technique des franges de Maker. Les analyses détaillées des spectres montrent de nombreuses franges, qui deviennent plus serrées avec l'augmentation de l'angle d'incidence  $\theta$ , car la longueur de l'interaction L dans l'échantillon augmente de façon non linéaire avec l'angle. Lorsque l'épaisseur du matériau  $d$  est supérieure à la longueur de cohérence  $L_{CRM}$ , l'onde contrainte et l'onde libre interfèrent l'une avec l'autre et l'intensité du signal de troisième harmonique peut passer par une série de maxima et de minima.

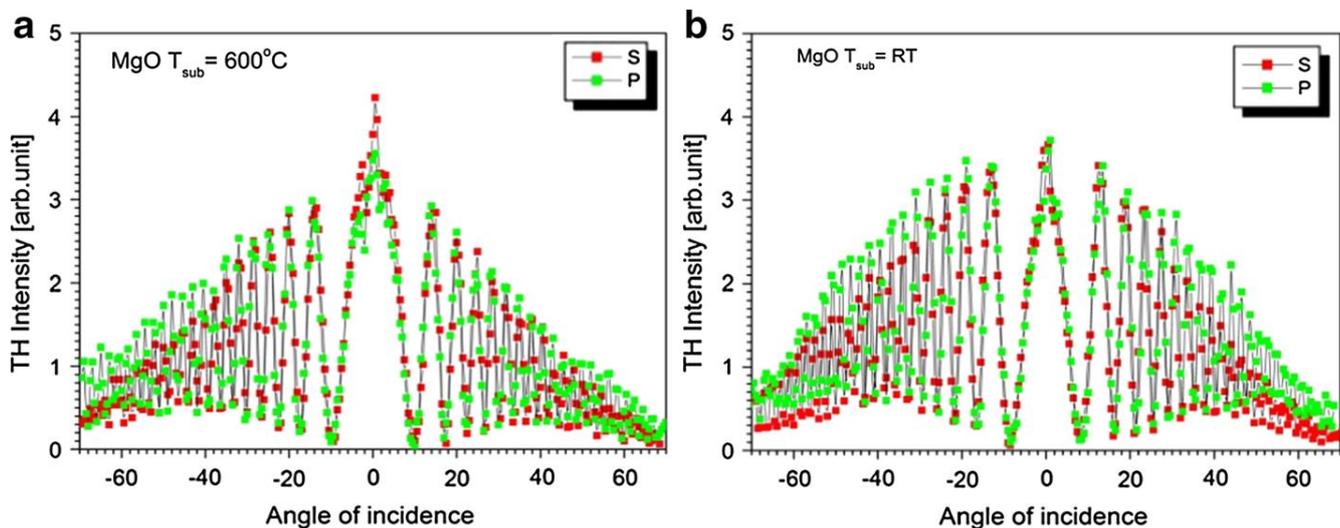


Figure 69 : La dépendance du signal THG en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental et de la température appliquée pendant le processus d'ablation: (a)  $T_{\text{sub}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  et (b)  $T_{\text{sub}} = \text{RT}$   
(Polarisations du faisceau laser fondamental : S, vertical; P, horizontales)

Les courbes expérimentales affichent un signal oscillant et les intensités dépendent de l'angle d'incidence, quelle que soit la température du substrat. Une bonne symétrie du signal de troisième harmonique pour les deux échantillons déposés à température ambiante et à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  a été trouvée et démontre une surface lisse et une bonne qualité des films. L'intensité des signaux de troisième harmonique dépend seulement légèrement de la température du substrat pendant le processus d'ablation au laser. De plus, l'intensité du troisième harmonique des films minces MgO déposés à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  était presque indépendante de la polarisation du faisceau laser pour toutes les mesures THG. Dans le cas des films déposés à température ambiante, l'intensité du troisième harmonique a montré une légère dépendance pour toutes les mesures THG.

Échantillon	Polartisation	Température du substrat ( $^\circ\text{C}$ )	$\chi_{elec}^{(3)}$	
			( $10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ )	( $10^{-14} \text{ esu}$ )
MgO	P	RT	$1,52 \pm 0,22$	$2,36 \pm 0,34$
	S	RT	$1,59 \pm 0,21$	$2,47 \pm 0,33$
	P	600	$1,44 \pm 0,21$	$2,24 \pm 0,33$
	S	600	$1,41 \pm 0,21$	$2,19 \pm 0,33$

Tableau 19 : Polarisation fondamentale du faisceau, température du substrat du processus d'ablation au laser et résultats de la susceptibilité optique non linéaire  $\chi_{elec}^{(3)}$  obtenus pour les films minces MgO à partir du calcul basé sur le modèle comparatif

Les résultats expérimentaux mesurés et le calcul théorique basé sur le modèle comparatif nous permettent d'estimer les valeurs de la susceptibilité optique non linéaire de troisième ordre  $\chi_{elec}^{(3)}$  pour les deux températures du substrat lors du processus de dépôt des films minces d'oxyde de magnésium (Tableau 19). On a constaté que la valeur de la partie électronique de la susceptibilité optique non linéaire de troisième ordre a diminué avec la hausse de la température du substrat pour tous les échantillons étudiés. Les valeurs de  $\chi_{elec}^{(3)}$  pour l'échantillon

déposé à 600 °C sont légèrement inférieures aux échantillons fabriqués à température ambiante. Nos résultats calculés sont comparables à ceux présentés dans la littérature [1][12].

## 2.4. Conclusion

Ce chapitre a porté sur la croissance et les propriétés optiques des films minces d'oxyde de magnésium (MgO) fabriqués par un procédé d'ablation au laser. L'amélioration de la structure et les caractéristiques d'émission des films minces MgO par application de la température appropriée du substrat pendant le processus d'ablation a été établie. Les spectres XRD ont montré que la température du substrat influence la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction, donc aussi la croissance du grain. Les spectres de photoluminescence dans une large gamme de températures : 13 à 300 K ont également montré une amélioration des propriétés optiques des films d'oxyde de magnésium déposés à température plus élevée du substrat. Les résultats expérimentaux des spectres de photoluminescence résolus dans le temps (TRPL) apportent une nouvelle lumière sur la question controversée de l'interprétation des spectres de luminescence des films minces MgO. Différents mécanismes physiques et leur impact sur les spectres observés ont été représentés. Des expériences de génération du troisième harmonique (THG) ont été effectuées et les valeurs de la susceptibilité non linéaire de troisième ordre (partie électronique) se sont révélées similaires pour des échantillons de cristaux bien orientés que ceux ayant une structure poly-cristalline. Cette différence dans les intensités de THG pour les films minces MgO incite à ce que les films minces cristallins bien orientés jouent un rôle très important en tant que films intermédiaires pour diverses structures multicouches. Les résultats obtenus ont confirmé une bonne qualité des films structuraux et optiques et que la température du substrat était cruciale pour contrôler la structure et préparer des films minces MgO de haute qualité avec une surface lisse.

## 2.5. Bibliographie

- [1] Adachi, S.: Handbook of Physical Properties of Semiconductors. Kluwer Academic Publishers, Boston (2004)
- [2] Bian, J.M., Li, X.M., Chen, T.L., Gao, X.D., Yu, W.D.: Preparation of high quality MgO thin films by ultrasonic spray pyrolysis. *Appl. Surf. Sci.* 228, 297–301 (2004)
- [3] Burton, B.B., Goldstein, D.N., George, S.M.: Atomic layer deposition of MgO using Bis (ethylcyclopentadienyl) magnesium and H<sub>2</sub>O. *J. Phys. Chem. C* 113, 1939–1946 (2009)
- [4] Chao, C.C.: Charge-transfer luminescence of Cr<sup>3+</sup> in magnesium oxide. *J. Phys. Chem. Solids* 32, 2517–2528 (1971)
- [5] Cho, S.H., Lee, S.M., Kim, W.H., Choi, K.C.: Effect of gold nanorods in the MgO protective layer of AC plasma display panels. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7(14), 7559–7565 (2015)
- [6] Choi, H., Hwang, S.: Sol-gel-derived magnesium oxide precursor for thin-film fabrication. *J. Mater. Res.* 15, 842–845 (2000)
- [7] Deepak, F.L., Saldanha, P., Vivekchand, S.R.C., Govindaraj, A.: A study of the dispersions of metal oxide nanowires in polar solvents. *Chem. Phys. Lett.* 417, 535–539 (2006)
- [8] Dygdała, R.S., Krzysztof, K., Stefański, K., Zawadzka, A., Rumianowski, R., Zieliński, M.: The plasma phenomena in three-photon ionization of Ca. *J. Phys. D Appl. Phys.* 33, 41–53 (2000)
- [9] Dygdała, R.S., Zieliński, M., Płóciennik, P., Zawadzka, A., Rumianowski, R.: Time-of-flight repeller circuit application in laser ablation experiment. *Surf. Coat. Technol.* 203, 2328–2332 (2009)
- [10] Fork, D.K., Ponce, F.A., Tramontana, J.C., Geballe, T.H.: Epitaxial MgO on Si (001) for Y-Ba-Cu-O thin-film growth by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* 58, 2294–2296 (1991)
- [11] Kar, S., Chaudhuri, S.: Synthesis and characterization of one-dimensional MgO nanostructures. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6, 1447–1452 (2006)
- [12] Kulyk, B., Sahraoui, B., Figà, V., Turko, B., Rudyk, V., Kapustianyk, V.: Influence of Ag, Cu dopants on the second and third harmonic response of ZnO films. *J. Alloys Compd.* 481(1–2), 819–825 (2009)
- [13] Kulyk, B., Kapustianyk, V., Tsybulskyy, V., Krupka, O., Sahraoui, B.: Optical properties of ZnO/PMMA nanocomposite films. *J. Alloys Compd.* 502(1), 24–27 (2010)
- [14] Kurt, H., Oguz, K., Niizeki, T., Coey, J.M.D.: Giant tunneling magnetoresistance with electron beam evaporated MgO barrier and CoFeB electrodes. *J. Appl. Phys.* 107, 083920 (2010)
- [15] Lee, G.J., Cha, S.W., Leon, S.J., Jin, J.I., Yoon, J.S.: Second order nonlinear properties of unpoled bent molecules in powder and in vacuum deposited film. *J. Korean Phys. Soc.* 39, 912–915 (2001)
- [16] Li, Y., Qi, Z., Liu, M., Wang, Y., Cheng, X., Zhangand, G., Sheng, L.: Photoluminescence of monolayer MoS<sub>2</sub> on LaAlO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> substrates. *Nanoscale* 6, 15248–15254 (2014)
- [17] Mahieu, S., Ghekiere, P., De Winter, G., Heirwegh, S., Depla, D., De Gryse, R., Lebedev, O.I., Van Tendeloo, G.: Mechanism of preferential orientation in sputter deposited titanium nitride and yttria-stabilized zirconia layers. *J. Cryst. Growth* 279, 100–109 (2005) 123277 Page 12 of 12
- [18] P. Płóciennik et al. Maker, P.D., Terhune, R.W., Nisenhoff, M., Savage, C.M.: Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.* 8, 21–22 (1962)

- [19] Nomura, K., Hoshi, S., Nakamura, Y., Izumi, T., Shiohara, Y.: Preferential growth mechanism of REBa<sub>2</sub>-Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (RE = Y, Nd) crystal on MgO substrate by liquid phase epitaxy. *J. Mater. Res.* 16(10), 2947–2958 (2001)
- [20] Ohnishi, T., Shibuya, K., Lippmaa, M., Kobayashi, D., Kumigashira, H., Oshima, M., Koinuma, H.: Preparation of thermally stable TiO<sub>2</sub> –terminated SrTiO<sub>3</sub> (100) substrate surfaces. *Appl. Phys. Lett.* 85, 272–274 (2004)
- [21] Park, C.H., Lee, W.G., et al.: Surface discharge characteristics of MgO thin films prepared by RF reactive magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 110, 128–135 (1998)
- [22] Płóciennik, P., Zawadzka, A., Łukasiak, Z., Brodzińska, K., Korcala, A., Bartkiewicz, K.: Pulsed laser deposition of hafnium oxide on quartz substrate. In: *Transparent Optical Networks (ICTON), 2013 15th International Conference, IEEE ICTON 2013*, pp. 1–3. ISSN: 2161-2056 (2013). doi:10.1109/ICTON.2013.6602905
- [23] Płóciennik, P., Zawadzka, A., Strzelecki, J., Łukasiak, Z., Korcala, A.: Pulsed laser deposition (PLD) of hafnium oxide thin films. In: *Transparent Optical Networks (ICTON), 2014 16th International Conference, IEEE ICTON 2014*, vol. 1, pp. 1–3 (2014). doi:10.1109/ICTON.2014.6876620
- [24] Płóciennik, P., Zawadzka, A., Korcala, A.: Study of ZnO thin film deposited by PVD. In: *Transparent Optical Networks (ICTON), 2015 17th International Conference IEEE ICTON 2015*, vol. 1, pp. 1–3 (2015). doi:10.1109/ICTON.2015.7193661
- [25] Rho, S.J., Baik, H.K., et al.: The structural, optical and secondary electron emission properties of MgO and Mg–O–Cs thin films prepared by ion beam assisted deposition. *Thin Solid Films* 355–356, 55–59 (1999)
- [26] Rumianowski, R., Płóciennik, P.: C<sub>20</sub> clusters formation by laser ablation of graphite at 308 nm. *Surf. Eng.* 22, 409–410 (2006)
- [27] Sung, M.M., Kim, C., Kim, C.G., Kim, Y.: Epitaxial growth of MgO films on Si(111) by metal organic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth* 210, 651–654 (2000)
- [28] Tiwari, P., Sharan, S., Narayan, J.: Growth of ceramic thin films on Si(100) using an in situ laser deposition technique. *Appl. Phys.* 69, 8358–8361 (1991)
- [29] Wang, W.B., Yang, Y., Yanguas-Gil, A., Chang, N.N., Girolami, G.S., Abelson, J.R.: Highly conformal magnesium oxide thin films by low-temperature chemical vapor deposition from Mg(H<sub>3</sub>BNMe<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and water. *Appl. Phys. Lett.* 102, 101605 (2013)
- [30] Yongle, L., Yuming, Z., Daqing, X., Hui, G., Yimen, Z., Yuchen, L.: Influence of oxygen content on the crystallinity of MgO layers in magnetic tunnel junctions. *J. Semicond.* 35(8), 083005 (2014)
- [31] Zawadzka, A., Płóciennik, P., Strzelecki, J., Łukasiak, Z., Sahraoui, B.: Photophysical properties of Alq<sub>3</sub> thin films. *Opt. Mater.* 36, 91–97 (2013a)
- [32] Zawadzka, A., Płóciennik, P., Strzelecki, J., Pranaitis, M., Dabos-Seignon, S., Sahraoui, B.: Structural and nonlinear optical properties of as-grown and annealed metallophthalocyanine thin films. *Thin Solid Films* 545, 429–437 (2013b)
- [33] Zawadzka, A., Płóciennik, P., Strzelecki, J.: Temperature-dependent luminescence dynamics for ZnO thin films. *Opt. Quantum Electron.* 46, 87–101 (2014a)

- [34] Zawadzka, A., Płóciennik, P., Strzelecki, J., Sahraoui, B.: Transparent amorphous zinc oxide thin films for NLO applications. *Opt. Mater.* 37, 327–337 (2014b)
- [35] Zawadzka, A., Płóciennik, P., El Kouari, Y., Bougharraf, H., Sahraoui, B.: Linear and nonlinear optical properties of ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition. *J. Lumin.* (2015a). doi:10.1016/j.jlumin.2015.04.020
- [36] Zawadzka, A., Karakas, A., Płóciennik, P., Szatkowski, J., Łukasiak, Z., Kapceoglu, A., Ceylan, Y., Sahraoui, B.: Optical and structural characterization of thin films containing metallophthalocyanine chlorides. *Dyes Pigments* 112, 116–126 (2015b)
- [37] Zhang, J., Zhang, L.: Intensive green light emission from MgO nanobelts. *Chem. Phys. Lett.* 363, 293–297 (2002)
- [38] Zhu, T.J., Lu, L., Zhao, X.B.: Orientation of MgO thin films grown by pulsed laser deposition. *Mater. Sci. Eng. B* 129, 96–99 (2006)
- [39] Zielinski, M., Dygdala, R.S., Płóciennik, P.: Counting errors in a real-time multichannel scaler. *Rev. Sci. Instrum.* 69(1), 299–305 (1998)
- [40] Zieliński, M., Dygdala, R.S., Karasek, K., Zawadzka, A.: Real-time multichannel scaler measurement of oscillator instabilities. *Rev. Sci. Instrum.* 71, 2577–2581 (2000)



## Table des illustrations

Figure 1 : Milieu diélectrique composé d'une assemblée de molécules diatomiques. ....	9
Figure 2 : Oscillateur harmonique. ....	9
Figure 3 : Oscillateur soumis à un champ électrique sinusoïdal en régime linéaire .....	10
Figure 4 : Evolution de la partie réelle et imaginaire de la susceptibilité linéaire avec la fréquence .....	11
Figure 5 : Génération d'un champ électrique rayonné (en vert) à partir du champ incident (en bleu) et de la polarisation induite (en rouge) dans notre milieu diélectrique .....	12
Figure 6 : Représentation vectorielle de la construction du champ de sortie (P : polarisation, $\epsilon$ : champ incident, $\epsilon_r$ : champ rayonné).....	12
Figure 7 : Oscillateur soumis à un champ électrique sinusoïdal en régime non linéaire.....	13
Figure 8 : Polarisation en fonction du champ électrique incident (à gauche), et du temps (à droite). ....	14
Figure 9 : Décomposition en série de Fourier de la Polarisation induite .....	14
Figure 10 : Polarisation en fonction du temps dans un milieu centro-symétrique. ....	15
Figure 11 : Décomposition en série de Fourier de la polarisation du milieu centro-symétrique. ....	15
Figure 12 : Exemples de structures cristallines : A droite Blende (ZnS), A gauche (NaCl) .....	21
Figure 13 : Diagramme quantique du processus de génération de second harmonique.....	22
Figure 14: Schéma illustrant la variation de la longueur effective L en fonction de l'angle incident $\theta_1$ . ....	23
Figure 15: Représentation des franges de Maker en fonction de l'angle incident $\theta_i$ .....	23
Figure 16 : Diagramme quantique du processus de génération de troisième harmonique. ....	26
Figure 17 : Schématisation de l'absorption à deux photons avec une onde incidente de fréquence $\omega$ . ....	27
Figure 18 : Micro-fabrication d'objets en 3D par photo-polymérisation induite par excitation à deux photons. .	28
Figure 19 : Illustration du faisceau de lumière incident $I_0$ traversant une cuvette de quartz. Le faisceau sortant est désigné par I. ....	32
Figure 20 : Spectrometre Perkin Elmer Lambda .....	33
Figure 21 : Schéma a du dispositif expérimental utilisé pour la technique de spin-coating. ....	34
Figure 22 : Configuration expérimentale du processus PLD. ....	35
Figure 23 : Le montage principal des mesures de la génération de la seconde harmonique (SHG): BS 1 , BS 2 - lames séparatrices, Ph 1 , Ph 2 - photodiodes, $\lambda/2$ - lame demi-onde, P- polariseur, A-analyseur, L- lentille, RS- moteur de rotation, F- filter/s, PMT- tube photomultiplicateur. ....	36
Figure 24 : Franges de Maker expérimentales obtenues sur une lame de quartz. ....	37
Figure 25 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour corona poling. ....	38
Figure 26 : Frange de Maker obtenu pour le matériau de référence : silice ( $\text{SiO}_2$ ). ....	42
Figure 27 : Illustration du dispositif expérimental pour la technique z-scan.....	47
Figure 28 : Illustration du dispositif expérimental pour la technique Open z-scan. ....	48
Figure 29 : Courbes d'absorption non-linéaire normalisées, choisies arbitrairement pour la représentation. ....	49
Figure 30 : Courbes « Closed Z-scan » normalisées choisies arbitrairement pour la représentation. ....	50
Figure 31 : Structures chimiques des molécules étudiées. ....	58
Figure 32 : Synthèse de copolymères à fonctionnalité styrylquinoline P1 et P2. ....	59

Figure 33 : Modifications des spectres d'absorption de P1 (3,4) et P2 (1,2) dissous dans le THF avant (1,3) et après 30 s (4,2) après irradiation à $\lambda = 366$ nm révélant la transformation trans-cis .....	60
Figure 34 : Spectre UV-VIS des films minces des polymères P1 à P6.....	61
Figure 35 : Films minces polymères P3 à P6 pendant l'irradiation UV. ....	61
Figure 36 : Les spectres d'absorption des films minces P1 (a) et P2 (b): avant corona poling, après corona poling (CP) et après corona poling plus irradiation UV (CP + UV). ....	62
Figure 37 : SHG dépendances angulaires obtenues pour les films P1 à P2 dans les mêmes conditions expérimentales pour les configurations de polarisation s-p (à droite) et p-p (à gauche). ....	62
Figure 38 : THG obtenues pour P1 à P6 avant et après irradiation UV. ....	64
Figure 39 : Dépendance de l'intensité de la troisième harmonique de la silice (à gauche) et de P2 (à droite) avec l'intensité laser. ....	65
Figure 40 : Les orbitales moléculaires de la frontière: HOMO (à gauche) et LUMO (à droite) pour les copolymères P1, P2 (B3LYP / 6-311G (d, p)). ....	67
Figure 41 : Structures du ligand à base d'iminopyridine azobenzène et des complexes: a) <b>L2</b> ; b) <b>L2ZnCl<sub>2</sub></b> ; c) <b>L2AgNO<sub>3</sub></b> .....	73
Figure 42 : Spectres d'absorption UV-vis des complexes L2ZnCl <sub>2</sub> et L2AgNO <sub>3</sub> incorporés dans des films de PMMA. ....	74
Figure 43 : L'intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence dans les films L2ZnCl <sub>2</sub> et L2AgNO <sub>3</sub> étudiés au niveau du faisceau fondamental polarisé s et p, le signal généré est polarisé p. ....	75
Figure 44 : Intensités THG des films spin-coater L2ZnCl <sub>2</sub> et L2AgNO <sub>3</sub> en fonction de l'angle d'incidence pour la polarisation s-s du signal généré par le faisceau fondamental. ....	76
Figure 45 : Dépendances de l'intensité THG sur l'intensité du laser d'entrée en échelle logarithmique. ....	77
Figure 46 : Spectres d'absorption normalisés des complexes L2ZnCl <sub>2</sub> et L2AgNO <sub>3</sub> dissous dans ACN. ....	78
Figure 47 : Caractéristiques Z-scans obtenus pour les complexes L2ZnCl <sub>2</sub> et L2AgNO <sub>3</sub> à la concentration 1,5 mM ainsi que pour l'ACN. Les courbes pleines correspondent à l'ajustement théorique. ....	79
Figure 48 : Caractéristiques OA Z-scan obtenues pour les complexes L2ZnCl <sub>2</sub> et L2AgNO <sub>3</sub> à la concentration de 1,5 mM dans l'ACN. Les courbes pleines correspondent à l'ajustement théorique. ....	79
Figure 49 : Structures des ligands et des complexes d'iminopyridine azobezène: a) L1; b) L2; c) L1Re(CO) <sub>3</sub> Cl; d) L2Re(CO) <sub>3</sub> Cl.....	86
Figure 50 : Spectres d'absorption UV/Vis normalisés des composés L1Re(CO) <sub>3</sub> Cl et L2Re(CO) <sub>3</sub> Cl :.....	87
Figure 51 : L'intensité SHG en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser dans les films L1Re(CO) <sub>3</sub> Cl et L2Re(CO) <sub>3</sub> Cl avec un faisceau fondamental polarisé s et p, le signal généré est polarisé p.....	88
Figure 52 : a) Intensités THG du film L1Re(CO) <sub>3</sub> Cl et du film L2Re(CO) <sub>3</sub> Cl en fonction de l'angle d'incidence pour la polarisation s-s. b) Tracés logarithmiques de l'intensité THG en fonction de l'intensité du laser. ....	89
Figure 53 : Caractéristiques Z-scan obtenues à diverses énergies du faisceau laser incident pour L1Re(CO) <sub>3</sub> Cl et L2Re(CO) <sub>3</sub> Cl dissous dans une solution d'ACN. ....	91
Figure 54 : Transformation structurale des hydroxydes d'aluminium et des oxydes d'aluminium [11]. ....	105
Figure 55 : Panache de plasma: forme typique après impulsion laser (a) et spectre TOF pour les ions Al <sub>2</sub> O <sup>+</sup> <sub>3</sub> (b). ....	107

Figure 56 : Mesures XRD de couches minces d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à deux températures différentes du substrat pendant le processus de dépôt. ....	108
Figure 57 : Tracé de $\beta \cdot \cos\theta$ vs $\sin(\theta)$ de films minces de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à deux températures différentes du substrat pendant le processus de dépôt. ....	110
Figure 58 : Transmission T et spectres de réflexion R d'un film mince d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fabriqué par ablation laser sur un substrat de quartz en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ et de la température de recuit. ....	111
Figure 59 : Indice de réfraction n en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ des rayonnements incidents pour le film mince d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avant et après recuit. ....	112
Figure 60 : Coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde $\lambda$ des rayonnements incidents pour le film mince d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avant et après recuit. ....	113
Figure 61 : Coupe transversale schématique de la méthode de couplage par prisme. ....	114
Figure 62 : Spectre TE en mode guidé pour le film mince de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> déposé par PLD à 900 K sur un substrat de quartz. ....	117
Figure 63 : Dépendance du signal de THG en fonction de l'angle d'incidence et de la polarisation (S - verticale et P - horizontale) du faisceau laser fondamental et de la température du substrat (T sub) pour le processus PLD : (a) RT - température ambiante et (b) 900 K. ....	119
Figure 64 : Panneau de plasma: forme typique après impulsion laser à l'énergie 100 mJ (a), spectre TOF pour les ions MgO <sup>+</sup> et MgO <sup>2+</sup> (b) ....	126
Figure 65 : Mesures XRD des films minces MgO en fonction de la température du substrat pendant le processus de dépôt ....	127
Figure 66 : Les spectres de transmission en fonction de la température du substrat et de la température de recuit: (a) T sub = 600 ° C et (b) T sub = RT (température ambiante) ....	128
Figure 67 : Spectres de photoluminescence de films minces MgO sur quartz à différentes températures de mesure en fonction de la température du substrat: (a) T <sub>sub</sub> = 600 ° C et (b) T <sub>sub</sub> = RT ....	129
Figure 68 : Les spectres de photoluminescence résolus dans le temps (TRPL) de MgO à la température de la mesure PL 13 et 300 K: a T sub = 600 ° C et b T sub = RT ....	131
Figure 69 : La dépendance du signal THG en fonction de l'angle d'incidence du faisceau fondamental et de la température appliquée pendant le processus d'ablation: (a) T <sub>sub</sub> = 600 ° C et (b) T <sub>sub</sub> = RT (Polarisations du faisceau laser fondamental : S, vertical; P, horizontales) ....	132



## Table des tableaux

Tableau 1: Indice de réfraction de quelques substances. ....	13
Tableau 2: Relations entre les indices $n_{jk}$ et $n_l$ . ....	19
Tableau 3 : Longueur de cohérences de quelques cristaux usuels. ....	23
Tableau 4 : Caractéristiques des polymères contenant des motifs styrylquinoline. ....	59
Tableau 5.....	63
Tableau 6 : Valeurs Effectives $\chi^{(2)}$ obtenues pour les copolymères P1, P2 avant (CP) et après irradiation UV (CP /UV, UV/ CP). ....	64
Tableau 7 : Susceptibilités du troisième ordre $\chi^{(3)_{elec}}$ avant et après irradiation UV. ....	65
Tableau 8 : Calcul des propriétés optiques non linéaires : Moment dipolaire à l'état fondamental $\mu_{eg}$ (Debye), Gap d'énergie HOMO, LUMO, HOMO-LUMO (B3LYP/6-311G (d,p)). ....	67
Tableau 9 : Valeurs de $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ à $\omega=0.042827 \text{ a.u.} = 1064 \text{ nm}$ pour les composés P1 et P2.....	68
Tableau 10 : Valeurs de $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$ à $\omega= 0.042827 \text{ a.u.} = 1064 \text{ nm}$ pour les composés <b>P1</b> et <b>P2</b> .....	68
Tableau 11 : Valeurs obtenues pour $\chi_{eff}(2)$ , $\chi_{elec}(3)$ et $\gamma_{elec}$ . ....	77
Tableau 12 : Valeurs obtenues de l'indice de réfraction non linéaire, l'absorption non linéaire, la partie réelle, imaginaire et les valeurs totales de $\chi(3)$ pour les composés étudiés dissous dans l'ACN. ....	80
Tableau 13 : Valeurs obtenues d'hyperpolarisabilité de second ordre et d'absorption non linéaire. ....	81
Tableau 14 : Valeurs obtenues pour $\chi_{eff}(2)$ , $\chi_{elec}(3)$ et $\gamma_{elec}$ . ....	89
Tableau 15 : Obtention des valeurs de l'indice de réfraction non linéaire, du coefficient d'absorption non linéaire, des parties réelles, imaginaires et des valeurs totales de $\chi(3)$ pour les composés étudiés dissous dans l'ACN. .	91
Tableau 16 : Parties réelles et imaginaires et valeurs totales d'hyperpolarisabilité du second ordre et d'absorption non linéaire. ....	92
Tableau 17 : Indices de réfraction et épaisseurs du film correspondant à toutes les combinaisons possibles de modes TE pour un film mince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ....	118
Tableau 18 : Polarisation fondamentale du faisceau, température du substrat du processus de dépôt et $\chi_{Melec}(3)$ pour les couches minces de $\text{Al}_2\text{O}_3$ à partir des résultats de calcul de la susceptibilité optique non linéaire basée sur les modèles comparatif (a) et Reintjes (b). ....	120
Tableau 19 : Polarisation fondamentale du faisceau, température du substrat du processus d'ablation au laser et résultats de la susceptibilité optique non linéaire $\chi_{elec}(3)$ obtenus pour les films minces $\text{MgO}$ à partir du calcul basé sur le modèle comparatif.....	132





**Titre : Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand « iminopyridine azobenzène »**

**Mots clés : Iminopyridine, azobenzène, organométalliques, styrylquinoline, photoisomérisation, Optique non linéaire, polymères, méthacryliques.**

Les performances optiques non linéaires (ONL) de ligands pi-conjugués à base d'azobenzène et de fragment coordonnant iminopyridine et leurs complexes métalliques de zinc(II), d'argent(I) et de rhénium(I) ainsi que de polymères méthacryliques contenant l'entité styrylquinoline sont étudiées par des techniques complexes mais fiables à savoir THG, SHG ou encore Z-scan. L'indice de réfraction ONL, le coefficient d'absorption ONL, l'hyperpolarisabilité du second ordre et la section efficace d'absorption ONL pour les complexes métalliques de zinc(II) et argent(I) ont été obtenus et analysés. L'estimation du facteur de mérite de ces complexes indique que ce sont des composés prometteurs pour les applications dans des dispositifs optiques. Les paramètres ONL améliorés des complexes contenant du Rhénium(I) par rapport à leurs ligands correspondants, confirment le rôle très important de la coordination par des cations métalliques.

Cette étude favorise une meilleure compréhension de la relation structure-propriété avec la prédiction possible des propriétés ONL. Les résultats de l'étude ONL (génération de deuxième et troisième harmonique) de films minces de polymères méthacryliques contenant de la styrylquinoline sont également présentés. Une forte dépendance de la réponse ONL en fonction de la structure des polymères a été mise en évidence, qui est liée au transfert de charge plus ou moins important dans les fragments de styrylquinoline. Une bonne compatibilité a été obtenue entre les résultats théoriques et expérimentaux. Le contraste de la réponse ONL après photoisomérisation trans-cis de ces polymères, les rend intéressants pour les dispositifs photoniques.

**Title : Nonlinear Optical Properties Modulation of Conjugated Photoactive Polymers and Ligand-Based Coordination Complexes "Iminopyridine azo-based "**

**Keywords : Iminopyridine, azo-based, organometallic, styrylquinoline, photoisomerization, Nonlinear optic, polymers, methacrylics.**

**Abstract :** The nonlinear optical (NLO) performance of conjugated azo-based iminopyridine complexes with zinc, silver and rhenium metal cations as well as styrylquinoline containing methacrylic polymers are studied by the proven methods of Maker fringe and Z-scan. The NLO refractive index, NLO absorption coefficient, second order hyperpolarizability and NLO absorption cross section for the azo-based iminopyridine zinc(II) and silver(I) complexes were obtained and analysed. The enhanced NLO parameters of the Rhenium(I) containing azo-based iminopyridine complexes as compared to their corresponding ligands confirm the positive role of the metal complexation. This study promotes the better understanding of the structure-property relationship with possible prediction of NLO properties in such metal complexes.

The results of the NLO investigation (second and third harmonic generation) of high-quality thin films of styrylquinoline containing methacrylic polymers are presented. Strong dependence of the NLO response upon the structure of the polymers has been found, which is related to a different charge transfer occurring within the styrylquinoline fragments. Good compatibility has been achieved between the theoretical and experimental results. The contrast in NLO response observed after their trans-cis photoisomerization makes them valuable components for photonics devices.