



HAL
open science

Caractérisation optique non linéaire dans le visible, l'UV et l'IR en régime picoseconde. : cas des solvants liquides les plus utilisés, du niobate de lithium et des nano-feuilles de graphène

Hongzhen Wang

► **To cite this version:**

Hongzhen Wang. Caractérisation optique non linéaire dans le visible, l'UV et l'IR en régime picoseconde. : cas des solvants liquides les plus utilisés, du niobate de lithium et des nano-feuilles de graphène. Physique [physics]. Université d'Angers, 2019. Français. NNT : 2019ANGE0009 . tel-02448566

HAL Id: tel-02448566

<https://theses.hal.science/tel-02448566>

Submitted on 22 Jan 2020

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° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : *Physique*

Par

Hongzhen WANG

Caractérisation optique non linéaire dans le visible, l'UV et l'IR en régime picoseconde. Cas des solvants liquides les plus utilisés, du niobate de lithium et des nano-feuilles de graphène

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 16/05/2019
Unité de recherche : LPhiA – EA 4464
Thèse N° :

Rapporteurs avant soutenance :

Hervé MAILLOTTE
Abdelmajid TAKI

DR, Institut FEMTO-ST - CNRS/Université de Franche-Comté
Professeur, Université de Lille 1

Composition du Jury :

Président du jury
Examineurs

Anne HUMEAU-HEURTIER
Abdelmajid TAKI
Hervé MAILLOTTE
Georges BOUDEBS

Professeur, Université d'Angers
Professeur, Université de Lille 1
DR CNRS, Université de Franche-Comté
Professeur, Université d'Angers

Membre invité

Jean-Luc GODET

Maître de Conférences (HDR), Université d'Angers

ENGAGEMENT DE NON PLAGIAT

Je, soussigné (e) WANG Hongzhen.....
déclare être pleinement conscient(e) que le plagiat de documents ou d'une partie d'un document publiés sur toutes formes de support, y compris l'internet, constitue une violation des droits d'auteur ainsi qu'une fraude caractérisée. En conséquence, je m'engage à citer toutes les sources que j'ai utilisées pour écrire ce rapport ou mémoire.

Signature :

王洪震

Remerciements

Je tiens d'abord à vivement remercier mon directeur de thèse, le Professeur Georges Boudebs, pour m'avoir offert la précieuse opportunité que fut le travail dont cette thèse est le résultat. Je le remercie pour avoir sa grande disponibilité et sa patience infinie, pour m'avoir éclairé sur maints résultats obtenus, pour avoir répondu à mes questions et m'avoir guidé dans les manipulations. Il m'a permis de me sentir complètement intégré au laboratoire pendant toute la période de thèse. Grâce à lui, je ressors de cette période riche d'une véritable expérience en laboratoire de recherche scientifique.

Merci à M. Abdelmajid Taki, Professeur de l'Université de Lille 1, M. Hervé Maillotte, Directeur de Recherche à l'Institut FEMTO-ST à l'Université de Franche-Comté et M^{me} Anne Humeau-Heurtier, Professeur à l'IUT, Université d'Angers, pour avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse.

Je remercie aussi M. Christophe Cassagne, Ingénieur d'Etudes, pour l'aide qu'il m'a apportée sur la partie expérimentale de la thèse en me présentant très clairement le système de mesures et en étant toujours disponible pour m'aider à acquérir les données sur lesquelles ce travail est fondé.

Je remercie également à M. Jean-Luc Godet, Maître de Conférences à l'Université d'Angers, pour avoir accepté d'être membre de mon Comité de Suivi de Thèse, et aussi avoir lu et corrigé les fautes d'orthographe de ma thèse.

Je voudrais aussi remercier ma femme, Xue ZHAO, qui m'a accompagnée tout le long de mon séjour durant cette thèse.

Je dédie cette thèse à mon fils, Xiye WANG, qui vient d'arriver au monde.

Table des matières

| | |
|--|----|
| Liste des figures | 1 |
| Introduction générale..... | 5 |
| Chapitre 1 - Optique non linéaire..... | 9 |
| 1.1 Introduction | 9 |
| 1.2 Polarisation et Susceptibilité..... | 11 |
| 1.3 Effet Kerr optique | 14 |
| 1.4 Absorption non linéaire..... | 16 |
| 1.5 Conclusion | 19 |
| Chapitre 2 - Techniques de caractérisation des matériaux | 21 |
| 2.1 Introduction | 21 |
| 2.2 Méthode de Z-scan originale | 21 |
| 2.3 Variantes de la technique Z-scan | 24 |
| 2.4 Le système 4f-imageur..... | 26 |
| 2.5 Méthode D4 σ -Z-scan | 29 |
| 2.6 Conclusion | 32 |
| Chapitre 3 - Technique DFZ-scan | 35 |
| 3.1 Introduction | 35 |
| 3.2 Principe..... | 35 |
| 3.3 Détails expérimentaux et simulations numériques..... | 37 |
| 3.4 Applications avec des matériaux absorbants | 47 |
| 3.5 Conclusion | 54 |
| Chapitre 4 - Caractérisation non linéaire de certains solvants et milieux liquides..... | 57 |
| 4.1 Introduction | 57 |
| 4.2 Mesure des non linéarités optiques de l'eau, de l'éthanol et du tétrahydrofurane (THF) dans l'UV | 58 |
| 4.3 Mesure des non linéarités optiques de points quantiques (“quantum dots”) à base de graphène | 66 |
| 4.4 Conclusion | 80 |
| Chapitre 5 - Caractérisation non linéaire des ordres supérieurs..... | 83 |
| 5.1 Introduction | 83 |
| 5.2 Mesure des non linéarités d'ordre supérieur du toluène | 84 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.3 | Mesure des non linéarités d'ordre supérieur du niobate de lithium | 97 |
| 5.4 | Conclusion | 105 |
| | Conclusion générale | 107 |
| | Publications et communications relatives à la thèse | 113 |
| | Références | 115 |

Liste des figures

- Fig. 2.2.1 : Montage expérimental pour la méthode du Z-scan originale. S représente la lame séparatrice, L, la lentille convergente, D₁ et D₂, les photodiodes, NL correspond au matériau NL et le diaphragme se trouve devant D₂.22
- Fig. 2.2.2 : La transmission normalisée en fonction de la position z : ligne solide pour un indice de réfraction NL du troisième ordre n₂ positif et ligne pointillée pour n₂ négatif.24
- Fig. 2.4.1 : Schéma du système 4f-imageur. L₁ et L₂ figurent deux lentilles de distances focales f₁ et f₂. NL désigne le matériau NL placé dans le plan de Fourier. O(x, y) est un objet situé dans le plan focal objet de la lentille L₁ et U(x, y) est l'amplitude du champ dans le plan focal image de L₂.27
- Fig. 2.5.1 : Configuration expérimentale de D4σ-Z-scan. L'échantillon (NLM) est balayé dans la direction du faisceau autour du plan focal (z=0). On désigne les lentilles convergentes par L₁, L₂ et L₃, les lames semi-transparentes par BS₁ et BS₂, les miroirs par M₁ et M₂ et le matériau NL par NLM.31
- Fig. 3.2.1 : Montage Z-scan en champ sombre (DFZ-scan). L'échantillon (NLM) est balayé le long de la direction du faisceau autour du plan focal de la lentille L₁. Les légendes correspondent à : éclairage annulaire (O), ouverture circulaire (C), filtre numérique (C₂), lentilles (L₁, L₂ et L₃), lames semi-transparentes (BS₁ et BS₂) et miroirs (M₁ et M₂).36
- Fig. 3.3.1 : Image de l'objet annulaire utilisé pour éclairer le milieu NLM [t₁(x, y)].38
- Fig. 3.3.2 : Eclairage annulaire considéré comme objet optique.39
- Fig. 3.3.3 : Image de la lumière diffractée dans le régime NL à la sortie de l'échantillon NLM qui est placé à z = 0. (a) Acquisition expérimentale, (b) Simulation numérique.41
- Fig. 3.3.4 : L'énergie diffractée dans le plan image par rapport à la position z d'une lame de silice de 3,6 mm d'épaisseur42
- Fig. 3.3.5 : L'énergie diffractée en fonction de z pour une série croissante de l'intensité I₀ ; La flèche verticale double montre la différence ΔT_{pv} entre le maximum et le minimum pour un profil donné.43
- Fig. 3.3.6 : Les points rouges représentent la variation de ΔT_{pv} en fonction de Δφ₀ donnée par la simulation dans les mêmes conditions expérimentales que la Fig. 3.3.4. En pointillés bleus apparaît le fit quadratique des points rouges et la droite en rouge représente le fit linéaire des résultats de la simulation numérique.44
- Fig. 3.3.7 : Le profil Z-scan de la réfraction NL correspondant au verre de 3,6 mm d'épaisseur pour une intensité de 26 GW/cm² avec une transmission linéaire du diaphragme numérique de 0,33 (closed aperture).45
- Fig. 3.3.8 : Comparaison de l'énergie diffractée dans le plan image suivant z. Trait continu bleu : pas d'absorption NL (q₀=0) avec Δφ₀ = 0,68 (en utilisant les mêmes

- paramètres que dans la Fig.3.3.4); tirets rouges : avec absorption NL ($q_0=1,9$). Le signal est approximativement le même dans les deux cas..... 46
- Fig. 3.4.1 : Energie diffractée normalisée en fonction de la position de l'échantillon z . Cuve de 1 mm d'épaisseur remplie de CS_2 (points rouges); de TPP ($C_{TPP} = 1,18 \times 10^{-3} M$) (carrés bleus) ; de ZnTPP ($C_{ZnTPP} = 0,82 \times 10^{-3} M$) (étoiles noires). Les lignes de mêmes couleurs représentent les simulations correspondantes..... 49
- Fig. 3.4.2 : Comparaison de l'énergie diffractée normalisée pour un déphasage NL négatif ou positif ($\Delta\phi_0=\pm 0,5$) avec ou sans absorption NL ($q_0=0,5$). (A) représente l'absorption NL seule, (R+) et (R-) représentent respectivement la réfraction NL positive et négative seules. (R+)+(A) et (R-)+(A) représentent les signaux obtenus en présence à la fois d'absorption NL et de réfraction NL positives et négatives. 51
- Fig. 3.4.3 : Variation du signal ΔT_{pv} en fonction de la valeur absolue du déphasage NL effectif $|\Delta\phi_0|$ pour une réfraction NL positif (R+) et négative (R-) avec (+A) et sans absorption NL en présence ou non ($C=0$) d'une ouverture circulaire dans le plan image. Les paramètres NL pris en compte sont limités à $\Delta\phi_0 \approx \pm 1$ et $q_0=1$ 53
- Fig. 4.2.1 : (a) Variation relative de la taille du faisceau en fonction de z à $I_0 = 198 \text{ GW/cm}^2$ en utilisant la cuve vide (2,46 mm d'épaisseur) à 355 nm (points bleus : acquisitions expérimentales ; ligne continue : ajustement) ;(b) Variation correspondante de l'indice de réfraction Kerr avec l'intensité (cuve vide). 60
- Fig. 4.2.2 : Variation du coefficient d'absorption à deux photons avec l'intensité pour le THF à 355 nm. 61
- Fig. 4.2.3 : (a) Variation relative de la taille du faisceau en fonction de z à $I_0 = 105 \text{ GW/cm}^2$ en présence de la cuve (2,46 mm d'épaisseur) avec 2 mm d'eau à 355 nm (points : acquisitions expérimentales ; ligne pleine : ajustement) ; b) Variation du coefficient de réfraction NL effectif mesurée en fonction de l'intensité..... 63
- Fig. 4.2.4 : Variation de l'indice de réfraction NL à 355 nm en fonction de l'intensité pour une cuve de 2,46 mm d'épaisseur en quartz remplie (a) de 2 mm d'éthanol et (b) de 2 mm de THF. 65
- Fig. 4.3.1 : (a) Spectre de transmission d'une solution de 2 mm de GQD à une concentration de 1 mg/ml dans l'eau. Absorption maximale à 347 nm ; (b) Photo-luminescence des GQD excités à 355 nm en régime ps. La première ligne verticale est la longueur d'onde du laser incident. Emission maximale à 486 nm. 70
- Fig. 4.3.2 : Réponse NL à 355 nm d'une solution de GQD de 1 mm d'épaisseur à 1mg/ml (points rouges) et de 2 mm d'eau pure (carrés bleus) à la même intensité : 12 GW/cm^2 ; (a) réfraction NL ; (b) absorption NL. Les lignes pleines et pointillées sont les ajustements numériques permettant la mesure. 72
- Fig. 4.3.3 : La réponse NL à 1064 nm d'une solution de GQD dans une cuve de 2 mm d'épaisseur (pointss rouges) et de l'eau pure dans une cuve de 2 mm d'épaisseur (carrés bleus) à la même intensité : 69 GW/cm^2 ; (a) réfraction NL ; (b) absorption NL. Les lignes pleines et pointillées sont les ajustements des mesures. 74
- Fig. 4.3.4 : Faisceau lumineux dans la cellule avec les différents paramètres géométriques pris en compte pour le calcul du déphasage total. À l'intérieur du cylindre, les GQD

| | | |
|--------------|---|-----|
| | sont considérés empilés, côte à côte, remplissant totalement le même cylindre avec une épaisseur L. Au-dessus et en dessous du faisceau, le même nombre de GQD, mais répartis aléatoirement..... | 78 |
| Fig. 5.2.1 : | Dépendance de C_3 (m^3/W^2), le coefficient 3PA mesuré dans le toluène à 532 nm (cercle vert) et 1064 nm (étoiles rouges) en fonction de l'intensité. L'encart est un zoom montrant C_3 versus I_0 (dans l'IR) pour une échelle de l'axe des y vingt fois plus petite. | 86 |
| Fig. 5.2.2 : | Variation de phase effective en fonction de l'intensité incidente. | 87 |
| Fig. 5.2.3 : | Coefficient de réfraction NL effectif mesuré dans le toluène à 532 nm (cercle vert) et 1064 nm (étoiles rouges) en fonction de l'intensité. Les lignes pleines et pointillées sont l'ajustement linéaire à une intensité relativement faible afin d'obtenir les valeurs de n_2 et de n_4 | 88 |
| Fig. 5.2.4 : | (a) Variation relative de la taille du faisceau en fonction de z pour une cuve de 2 mm d'épaisseur remplie de toluène à 532 nm avec $I_0 = 1,7 \times 10^{14} W/m^2$ (cercles en vert) et à 1064 nm avec $I_0 = 1,09 \times 10^{15} W/m^2$ (étoiles en rouge). Les lignes, pleine (en vert) et pointillée (en rouge) sont les simulations des profils Z-scan utilisant les valeurs mesurées de n_2 et n_4 selon l'Eq. (5.2.4). | 90 |
| Fig. 5.2.5 : | Transmittance normalisée Z-scan (OA) caractérisant l'absorption NL. Les cercles noirs figurent les données expérimentales. La ligne pointillée bleue représente l'ajustement théorique considérant l'absorption NL par 2PA. Les lignes rouge, verte et noire représentent respectivement les ajustements de l'absorption NL par 3, 4 et 5PA. | 93 |
| Fig. 5.3.1 : | Le signal de la réfraction NL associé à la variation relative de la taille du faisceau pour un cristal de $LiNbO_3$ de 0,55 mm (coupe z) mesuré avec (a) $I_0 = 1,1 \times 10^{14} W/m^2$, (b) $I_0 = 6,9 \times 10^{14} W/m^2$, (c) $I_0 = 13,4 \times 10^{14} W/m^2$. Les données expérimentales sont représentées par les points noirs. Les lignes bleues sont les résultats des simulations. | 100 |
| Fig. 5.3.2 : | Le signal d'absorption NL selon z obtenu avec les mêmes paramètres expérimentaux que ceux de la Fig. 5.3.1. Données expérimentales : points noirs. Les lignes pleines en bleues sont pour la 2PA et les lignes rouges en pointillées pour la 3PA. | 101 |
| Fig. 5.3.3 : | Evolution des mesures des coefficients NL du troisième ordre en fonction de l'intensité incidente : (a) coefficient de réfraction NL et (b) coefficient de la 2PA. | 102 |
| Fig. 5.3.4 : | Coefficient NL de la 3PA C_3 , en fonction de l'intensité. Les valeurs mesurées ont été obtenues en ajustant les mêmes profils expérimentaux que ceux utilisés à la Fig. 5.3.3 (b), mais en utilisant l'Eq. (5.2.2) avec $N=3$. La valeur constante obtenue sur le grand intervalle allant de 10 à 140 GW/cm^2 est à relever. | 104 |
| Fig. 5.3.5 : | Valeur moyenne des écarts verticaux entre les données et l'ajustement en fonction de l'intensité du laser. 2PA (cercles bleus) et 3PA (carrés rouges). | 105 |

Introduction générale

L'optique non linéaire (NL), étudie l'interaction de la lumière avec la matière lorsque l'intensité est suffisamment importante. C'est pour cette raison qu'elle a fait son apparition relativement tard en 1961 [1] à la suite de l'invention du laser en 1960 [2]. C'est l'étude des effets optiques qui se manifestent lorsqu'un milieu matériel est mis en présence d'un champ électrique relativement important. Quand ce champ est de faible amplitude, la réponse du matériau suit linéairement, et à la même fréquence, l'excitation en amplitude ; lorsque cette amplitude augmente la réponse du matériau n'est plus linéaire. C'est pourquoi nous devons introduire les phénomènes observés et liés à cette réponse notamment : l'effet Kerr, l'amplification paramétrique optique, la génération de troisième harmonique, la diffusion Raman, l'absorption multi-photonique, etc. Ces phénomènes ont permis le développement de nombreuses applications dans différents domaines.

La méthode Z-scan fait aujourd'hui partie des méthodes les plus utilisées pour la caractérisation NL des matériaux et ce pour mesurer l'indice de réfraction NL ainsi que le coefficient d'absorption NL. Elle a été introduite par M. Sheik-Bahae et al. en 1989 [3, 4] et a été développée et améliorée plusieurs fois [5, 6, 7, 8]. Une optimisation de cette méthode a été introduite dans [9, 10] en combinant un système imageur 4f avec la méthode de mesure Z-scan. Cela a permis aux auteurs d'introduire une méthode de mesure absolue de la réfraction et de l'absorption NL qui ne nécessite plus de calibrer l'intensité incidente par rapport à une valeur de la réfraction NL connue [11]. Enfin, la méthode $D4\sigma$ -Z-scan [12] est une dernière amélioration qui est insensible à l'instabilité du pointage du laser pulsé. Elle est actuellement

utilisée pour nos mesures, en particulier pour les matériaux avec une absorption NL, car elle ne nécessite pas la division de deux profils Z-scan pour obtenir la réponse NL réfractive pure.

Il est évident que la fluence à la sortie des lasers de puissance est limitée par l'indice de réfraction NL, n_2 , des matériaux utilisés dans la mesure où la puissance critique d'auto-focalisation du faisceau laser est inversement proportionnelle à ce coefficient [13]. C'est pourquoi il est important d'avoir des matériaux optiques avec de faibles n_2 pour éviter leur endommagement. Au fil du temps, il est apparu nécessaire, pour mesurer ces indices de plus en plus faibles, d'avoir des méthodes de mesure précises, justes et reproductibles. À cela, il faut ajouter une difficulté supplémentaire lorsque le matériau possède une absorption NL relativement importante. Aussi, certains nouveaux matériaux sont élaborés chimiquement pour présenter des forts indices NL avec une faible absorption. C'est un sujet d'investigation important pour des applications dans le domaine de la commutation optique et le traitement tout optique du signal. La mesure des coefficients NL pour une grande variété de matériaux est rapportée dans cette thèse et constitue le principal objectif de cette étude.

Ce manuscrit est divisé en cinq parties. Dans la première, nous présentons quelques éléments théoriques d'optique NL, ce qui nous permet de connaître la nature de ce que l'on mesure.

La seconde partie rappelle ce qu'est la méthode Z-scan originale de la référence [3]. Nous y présentons également les améliorations de la technique Z-scan qui ont augmenté la sensibilité, la précision et la reproductibilité des mesures. En particulier, nous décrivons la méthode D4 σ -Z-scan actuellement utilisée dans notre laboratoire. Celle-ci a en effet servi à la

mesure de certains échantillons étudiés ici.

Dans la troisième partie, afin de trouver un moyen simple et sensible pour mesurer en particulier la réfraction NL induite malgré la présence d'une forte absorption NL, nous expliquons comment nous avons conçu un système de mesure de non linéarités optiques en combinant la méthode Z-scan avec une configuration de microscopie en champ sombre. Il s'est agi ensuite d'étudier le gain en sensibilité et en résolution relatif à ce nouveau système de mesure. La microscopie en champ sombre conduit à un arrière-plan sombre de l'image, sur lequel les structures à observer se détachent de façon contrastée. On peut ainsi obtenir des images de la phase induite par la pompe bien résolues spatialement et amplement visibles, sans que cela nécessite l'introduction d'une technique interférométrique [14, 15, 16]. L'étude se concentre alors sur le nouveau signal engendré par le tracé du profil Z-scan en adoptant cette nouvelle technique d'éclairage annulaire.

Dans la quatrième partie de la thèse, nous appliquons les méthodes précédemment décrites afin de mesurer l'indice de réfraction NL effectif dans trois solvants (éthanol, eau et tétrahydrofurane) couramment utilisés par nos collaborateurs chimistes lors de l'élaboration de nouveaux composés. Grâce à la sensibilité supérieure de nos méthodes de mesure, nous réussissons à caractériser des points quantiques de graphène – plus couramment connus en anglais sous le nom de Graphene Quantum Dots (GQD) – en fonction de l'intensité incidente pour trois longueurs d'ondes différentes (355 nm, 532 nm et 1064 nm). Enfin, à partir d'un modèle simple nous pouvons estimer les coefficients NL d'un seul point quantique de ce matériau.

Notre contribution à la caractérisation non linéaire du toluène et du niobate de lithium figure dans la cinquième partie. Pour étudier l'absorption NL d'ordre supérieur, nous étudions d'abord l'absorption NL pour le toluène à 532 nm et 1064 nm. Surtout, nous calculons les indices d'absorption multi photonique jusqu'au cinquième ordre et estimons la densité des électrons libres. Nous caractérisons également le niobate de lithium à 532 nm, pour étudier la courbe d'absorption multi-photonique en fonction de l'intensité.

Nous achevons ce manuscrit par une conclusion générale et les perspectives qu'ouvre ce travail pour de futures recherches.

Chapitre 1 - Optique non linéaire

1.1 Introduction

L'optique NL est l'étude des effets optiques qui se manifestent en raison de l'interaction de la lumière laser intense avec la matière. Lorsqu'un milieu matériel est mis en présence d'un champ électrique de faible amplitude, la réponse du milieu suit linéairement et à la même fréquence l'excitation en amplitude. Lorsque cette amplitude augmente la réponse du matériau n'est plus linéaire. C'est pourquoi nous devons introduire les phénomènes liés à cette réponse.

Les premiers travaux de l'optique NL remontent à la découverte de l'effet Kerr en 1875 par John Kerr où la biréfringence induite varie selon le carré du champ électrique appliqué. Par la suite, la découverte de l'effet Pockels en 1893 a été le fruit du travail de Friedrich Carl Alwin Pockels lorsqu'il a découvert qu'un champ électrique constant pouvait faire varier la biréfringence de certains matériaux. Il fallut cependant attendre l'apparition des lasers pour que l'optique NL devienne un sujet très important et étudié de façon extensive. Les lasers fournissent un faisceau cohérent et de forte intensité, ce qui est une condition nécessaire pour étudier divers effets en optique NL. On définit l'optique non linéaire comme la science qui regroupe l'ensemble des phénomènes optiques issus de milieux présentant une réponse non linéaire par rapport au champ électrique auquel ils sont soumis, c'est-à-dire une réponse non simplement proportionnelle au champ incident.

Depuis 1961, date à laquelle P.A. Franken et ses collaborateurs ont découvert le second harmonique optique [1], le développement de l'optique NL peut se décomposer en trois

périodes successives. La première période est située entre 1961 et 1965 où sont mis en lumière un grand nombre de nouveaux effets optiques NL. Les harmoniques optiques, la génération des fréquences optiques somme et différence, l'amplification et l'oscillation paramétrique optique, l'absorption multi-photonique et l'auto-focalisation de faisceau ont tous été découverts pendant cette période. La deuxième période va de 1965 à 1969. Pendant celle-ci, d'une part de nouveaux effets optiques NL, tels que des effets spectraux NL, divers effets de cohérence transitoire, une dégradation photo-induite, etc., ont été découverts, d'autre part les applications et les développements des divers instruments optiques NL apparaissent. La troisième période s'étale des années 70 à nos jours. Elle est période de maturation du sujet. L'étude des effets NL des solides a été étendue aux effets NL des gaz, des vapeurs atomiques, des liquides, des solides et même des cristaux liquides. Elle a englobé l'ensemble des effets depuis l'effet NL général aux effets NL de résonance. En termes de durées d'impulsions, les études se sont portées progressivement du régime nanoseconde à celui de la femtoseconde en passant par le domaine de la picoseconde. Ces caractéristiques sont étroitement liées au développement de la technologie laser à impulsions ultra-courtes.

Ce chapitre est consacré à la présentation des notions simples mais néanmoins nécessaires à la compréhension des travaux d'optique NL menés au cours de cette thèse. Tout d'abord, nous définirons le faisceau laser ainsi que ses caractéristiques. Puis nous ferons un historique de l'équation d'onde suivi d'une présentation des équations de Maxwell. À partir de ces équations nous introduirons le concept de susceptibilité électrique. Nous présenterons alors l'effet Kerr optique du point de vue théorique ainsi que la relation entre l'indice de réfraction

NL du troisième ordre, n_2 , et la susceptibilité NL du troisième ordre $\chi^{(3)}$. Nous ferons de même pour les coefficients d'absorption NL caractérisant l'absorption multi-photonique.

1.2 Polarisation et Susceptibilité

En 1864, J. C. Maxwell réalise une synthèse des diverses lois empiriques sur l'électricité et le magnétisme découverte par ses prédécesseurs [17]. Il présente alors un système de vingt équations à vingt inconnues décrivant comment le champ magnétique et le champ électrique sont générés, interagissent et sont modifiés par la matière. Bien que Maxwell ait réduit en 1873 son système à huit équations [18], la forme moderne d'un système de quatre équations vient des travaux d'O. Heaviside [19]. Les équations de Maxwell dans les milieux continus sont :

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}$$

où \vec{H} désigne le champ d'excitation magnétique, $\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}$, le champ d'induction magnétique (\vec{M} étant l'aimantation du matériau et μ_0 la perméabilité magnétique du vide), \vec{E} , le champ électrique, $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, le déplacement électrique (\vec{P} caractérisant la polarisation et ϵ_0 la permittivité du vide), \vec{J} la densité de courant libre et ρ , la densité volumique de charge libre du milieu.

Après simplifications, on peut en déduire l'équation d'onde sous la forme suivante :

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (1.2.1)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Dans le domaine de l'optique linéaire, on définit alors la susceptibilité linéaire dans le domaine fréquentiel en fonction du champ électrique :

$$\vec{P}^{(1)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (1.2.2)$$

où $\chi^{(1)}(\omega)$ est le tenseur de susceptibilité linéaire (d'ordre 1). Cette relation est correcte et suffisante pour un matériau isotrope et pour un champ électrique faible. Elle permet de comprendre un grand nombre de phénomènes, comme la réfraction, la réflexion et l'absorption de la lumière.

D'après les équations de Maxwell, on peut écrire le déplacement électrique \vec{D} sous la forme suivante :

$$\vec{D}(\omega) = \epsilon_0 \vec{E}(\omega) + \vec{P}(\omega) \quad (1.2.3)$$

La définition $\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(\omega)$ de la permittivité électrique relative permet d'écrire simplement le déplacement électrique en fonction du champ électrique de la façon suivante :

$$\vec{D}(\omega) = \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (1.2.4)$$

Cela permet aussi de définir l'indice de réfraction linéaire du milieu $n_0(\omega)$ comme la racine carrée de la permittivité électrique relative $n_0(\omega) = \sqrt{\text{Re}[\epsilon_r(\omega)]}$. Par suite,

$$n_0(\omega) = \sqrt{1 + \text{Re}[\chi^{(1)}(\omega)]} \quad (1.2.5)$$

La plupart des phénomènes d'optique NL peuvent être aussi expliqués par la dépendance NL entre le champ électrique \vec{E} et la polarisation \vec{P} . La polarisation totale créée par une onde lumineuse traversant un matériau s'écrit sous la forme:

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad (1.2.6)$$

où $\vec{P}^{(i)}$ est la polarisation d'ordre i . Plus précisément, on peut montrer que pour i ondes de fréquences $\omega_1, \dots, \omega_i$ dont on note les amplitudes $\vec{E}(\omega_i)$, la polarisation d'ordre i s'écrit :

$$\vec{P}^{(i)}(\omega_1 + \dots + \omega_i) = \varepsilon_0 \chi^{(i)}(\omega_1, \dots, \omega_i) \vec{E}(\omega_1) \dots \vec{E}(\omega_i) \quad (1.2.7)$$

où $\chi^{(i)}(\omega_1, \dots, \omega_i)$ est le tenseur de susceptibilité électrique d'ordre i (qui est en fait un tenseur d'ordre $i+1$) dépendant du matériau utilisé. Cette dernière expression montre que l'onde a créé une fréquence différente des ondes initialement présentes.

Dans notre étude, nous considérons les tenseurs de susceptibilité électrique jusqu'à l'ordre 3 :

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \vec{E}(\omega) + \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega) \vec{E}^2(\omega) + \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega) \vec{E}^3(\omega) \quad (1.2.8)$$

Dans les milieux centrosymétriques existe la relation particulière : $\chi^{2p} = 0$ où p est entier [20].

Ceci permet de supprimer tous les effets NL d'ordre pair. Ces milieux nous permettront de laisser de côté les effets du second ordre pour nous intéresser exclusivement au troisième.

$$\vec{P}_{NL}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}^3(\omega) = \varepsilon_0 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) \quad (1.2.9)$$

Si on considère $\vec{E} = E \exp[i(kz - \omega t)]$, et que l'onde se diffracte selon x , l'Eq. (1.2.1)

devient :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \left(-k^2 E + 2ik \frac{\partial E}{\partial z} + \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} \right) + \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi^{(1)}) E = -\frac{\omega^2 \vec{P}_{NL}}{\varepsilon_0 c^2} \quad (1.2.10)$$

où la relation de dispersion linéaire est $k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi^{(1)})$, et l'approximation des enveloppes lentement variables permet de négliger $\frac{\partial^2 E}{\partial z^2}$. D'après l'Eq. (1.2.9), l'Eq. (1.2.10)

peut être simplifiée :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + 2ik \frac{\partial E}{\partial z} + \frac{\omega^2}{c^2} 3\chi^{(3)} |E|^2 E = 0 \quad (1.2.11)$$

En généralisant suivant x et y , l'Eq. (1.2.1) devient :

$$2ik \frac{\partial E}{\partial z} + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} \right) + \frac{\omega^2}{c^2} 3\chi^{(3)} |E|^2 E = 0 \quad (1.2.12)$$

où k est le nombre d'onde, $k = 2\pi/\lambda$, et ω est la fréquence de l'onde.

1.3 Effet Kerr optique

La théorie pour expliquer l'effet Kerr optique a été proposée en 1956 par A. D. Buckingham [21], et c'est en 1963 que cet effet a été observé expérimentalement pour la première fois sous l'effet d'un champ lumineux intense [22].

L'effet Kerr qui apparaît en optique NL correspond principalement à une biréfringence induite proportionnelle au carré du champ électrique lumineux variable. Comme nous l'avons vu précédemment, il s'agit du premier effet NL observable dans des milieux centrosymétriques. L'étude de cet effet va nous permettre de déterminer les caractéristiques optiques des propriétés NL des matériaux.

Selon l'Eq. (1.2.8), nous pouvons écrire la polarisation du troisième ordre :

$$\vec{P}^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}^{(3)}(\omega) \quad (1.3.1)$$

En définissant de manière complexe le champ électrique, on obtient le vecteur complexe $\vec{\epsilon}$ tel que $\vec{E} = \text{Re}(\vec{\epsilon})$. On peut donc écrire :

$$\vec{E} = \frac{1}{2}(\vec{\epsilon} + \vec{\epsilon}^*) \quad (1.3.2)$$

En injectant l'Eq. (1.3.2) dans l'Eq. (1.3.1), on trouve, en notation complexe, une expression comportant des termes en $\vec{\epsilon}^3$. En ne gardant que le terme qui nous intéresse, on peut écrire :

$$\vec{P}^{(3)}(\omega) = \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} |\vec{\epsilon}(\omega)|^2 \vec{E}(\omega) \quad (1.3.3)$$

Ainsi, $\vec{P}(\omega) = \vec{P}^L(\omega) + \vec{P}^{NL}(\omega)$:

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \left\{ \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |\vec{\epsilon}(\omega)|^2 \right\} \vec{E}(\omega) \quad (1.3.4)$$

Le vecteur du déplacement électrique devient alors :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \left\{ 1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |\vec{\epsilon}(\omega)|^2 \right\} \vec{E}(\omega) \quad (1.3.5)$$

De la même manière que nous avons défini l'indice de réfraction linéaire, nous pouvons généraliser :

$$n^2 = 1 + \text{Re}(\chi^{(1)}) + \frac{3}{4} \text{Re}(\chi^{(3)}) |\vec{\epsilon}(\omega)|^2 \quad (1.3.6)$$

Ainsi :

$$n = n_0 \left\{ 1 + \frac{3}{4} \frac{\text{Re}(\chi^{(3)}) |\vec{\epsilon}(\omega)|^2}{n_0^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.3.7)$$

Dans la mesure où $\frac{3}{4} \frac{\text{Re}(\chi^{(3)}) |\vec{\epsilon}(\omega)|^2}{n_0^2} \ll 1$, on peut faire une approximation de l'indice n à l'aide d'un développement limité :

$$n = n_0 + n_0 \frac{3}{8} \frac{\text{Re}(\chi^{(3)}) |\vec{\epsilon}(\omega)|^2}{n_0} \quad (1.3.8)$$

Pour l'Effet Kerr, on a la modification de l'indice de réfraction du matériau :

$$n = n_0 + n_0 \frac{\gamma}{2} |\vec{\epsilon}(\omega)|^2 \quad \text{où } \gamma = \frac{3}{4} \frac{\text{Re}(\chi^{(3)})}{n_0} \quad (1.3.9)$$

Dans le système international d'unité, le champ est exprimé en V/m, et l'indice de réfraction NL γ est exprimé en m^2/V^2 . Nous pouvons aussi l'exprimer en fonction de l'intensité incidente. L'intensité est reliée au champ électrique par l'expression :

$$I = \frac{1}{2} c n_0 \varepsilon_0 |\vec{\epsilon}(\omega)|^2 \quad (1.3.10)$$

où I est l'intensité en W/m^2 .

On note l'indice de réfraction NL n_2 , exprimé en m^2/W , il est alors défini par la relation suivante :

$$n = n_0 + n_2 I \quad \text{où} \quad n_2 = \frac{3 \operatorname{Re}(\chi^{(3)})}{4 c \epsilon_0 n_0^2} \quad (1.3.11)$$

L'indice de réfraction (n) varie en fonction de l'intensité. Cet effet est appelé effet Kerr optique et n_2 est l'indice de réfraction NL du troisième ordre. C'est cette grandeur qui fait l'objet de la mesure à entreprendre.

1.4 Absorption non linéaire

L'absorption NL et la réfraction NL sont des effets potentiellement utiles pour une multitude d'applications en photonique, en nano-photonique et en bio-photonique. Malgré l'attention considérable accordée à ces phénomènes par les chercheurs étudiant les mérites de systèmes disparates tels que les matériaux organiques, les matériaux hybrides, les molécules contenant des métaux et les nanostructures, il est pratiquement impossible de comparer les résultats obtenus sur différents matériaux où différentes techniques sont employées, surtout lorsqu'une mesure absolue n'a pas été clairement identifiée. Malgré ce problème, les chercheurs essaient de contourner la difficulté en étudiant de manière systématique les propriétés de divers systèmes de mesures dans une large gamme de longueurs d'onde, en mélangeant parfois les différents ordres d'absorption multi-photoniques [23, 24, 25].

Maria Göppert-Mayer a prédit l'existence de l'absorption à deux photons (2PA) dès 1931 [26]. En l'honneur de son travail, une unité de la section efficace de l'absorption à deux photons est nommée Göppert-Mayer (GM). Un GM est égal à $10^{-58} \text{ m}^4 \text{ s photon}^{-1}$ et, pour une molécule typique, la valeur crête de δ est comprise entre un dixième et quelques dizaines de GM pour la transition électronique la plus basse autorisée à deux photons. Cependant, les molécules

conçues pour optimiser la 2PA peuvent avoir des valeurs maximales de δ supérieures de plusieurs ordres de grandeur [27, 28, 29].

En raison des intensités élevées requises, la démonstration expérimentale de la 2PA demandait l'invention du laser et, par conséquent, n'a eu lieu qu'en 1961 par W. Kaiser [30]. Avec un laser continu, une valeur d'intensité suffisante a été atteinte pour conduire à la 2PA. Pour cette raison, bien que la 2PA ait été utilisée pour certaines applications, elle ne l'a pas été très largement pendant de nombreuses années après cette démonstration. Cette situation a changé à la fin des années 1980 et au début des années 1990 avec le développement de lasers femtosecondes à solide relativement simples d'emploi, qui largement augmente la section efficace d'absorption.

Soit N_1 la densité d'atomes dans l'état fondamental. La probabilité d'absorption d'un photon est proportionnelle à la densité de photons et, si φ désigne le flux de photons par unité de surface :

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{abs} = -\sigma_{12}\varphi N_1 \quad (1.4.1)$$

Où σ_{12} est la section efficace d'absorption. De même la probabilité d'absorption de deux photons (2P) est proportionnelle à la présence simultanée de deux photons, donc à φ^2 :

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{2P} = -K\varphi^2 N_1 \quad (1.4.2)$$

Ainsi, la probabilité d'absorption de trois photons (3P) est proportionnelle à la présence simultanée de trois photons, donc à φ^3 :

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{3P} = -R\varphi^3 N_1 \quad (1.4.3)$$

Évidemment, σ_{12} , K et R dépendent de l'existence d'une résonance pour la fréquence

considérée. L'état excité n'est pas le même pour les trois effets pour une même onde monochromatique. On calcule l'évolution du flux ϕ de la surface S lors de la propagation suivant z :

$$S(\phi + d\phi) = (-\sigma_{12}N_1\phi - KN_1\phi^2 - RN_1\phi^3)Sdz \quad (1.4.4)$$

Donc :

$$\frac{d\phi}{dz} = -\sigma_{12}N_1\phi - KN_1\phi^2 - RN_1\phi^3 \quad (1.4.5)$$

Or l'intensité $I = h\nu \phi$, où ν est la fréquence de la radiation. L'Eq. (1.4.5) s'écrit :

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_{12}N_1I - \frac{KN_1}{h\nu}I^2 - \frac{RN_1}{(h\nu)^2}I^3 \quad (1.4.6)$$

où $\sigma_{12}N_1$ décrit l'absorption linéaire, $\frac{KN_1}{h\nu}$ décrit l'absorption à deux photons et $\frac{RN_1}{(h\nu)^2}$ décrit l'absorption à trois photons.

Pour exprimer le point de vue macroscopique, reprenons l'Eq. (1.2.12) où l'on considère la partie imaginaire de la susceptibilité linéaire et les susceptibilités NL du troisième et du cinquième ordre. Ces susceptibilités NL sont des scalaires complexes. On écrit :

$$2ik \frac{\partial E}{\partial z} + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} \right) + \frac{\omega^2}{c^2} [i\chi_I^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E|^2 + 10\chi^{(5)}|E|^4]E = 0 \quad (1.4.7)$$

où $\chi_I^{(1)}$ est la partie imaginaire de $\chi^{(1)}$, L'Eq. (1.4.7) est formellement identique à l'équation de Ginzburg-Landau complexe cubique-quintique à ceci près qu'il n'y a pas de gain dans l'équation. On néglige la diffraction et on multiplie l'Eq. (1.4.7) par E^* , puis on ajoute le complexe conjugué afin de faire apparaître $E^*(\partial E/\partial z) + E(\partial E^*/\partial z) = \partial EE^*/\partial z$. Ensuite on multiplie le tout par $2c\epsilon_0 n_0$. D'après la définition de l'intensité, $I = 2c\epsilon_0 n_0 |E|^2$, la partie imaginaire de l'équation devient :

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -\alpha I - \beta I^2 - \gamma I^3 \quad (1.4.6)$$

où $\alpha = 2\pi\chi_I^{(1)}/n_0\lambda$ est le coefficient de l'absorption linéaire, $\beta = 3\pi\chi_I^{(3)}/n_0^2\varepsilon_0c\lambda$ est le coefficient de l'absorption NL du troisième ordre qui correspond à l'absorption à deux photons et $\gamma = 10\pi\chi_I^{(5)}/n_0^3\varepsilon_0^2c^2\lambda$ est le coefficient de l'absorption NL du cinquième ordre qui correspond à l'absorption à trois photons. Car on va calculer le coefficient d'absorption multiphysique jusqu'à 5ème ordre dans la partie expérimental, on va les rappeler C_1 pour α , C_2 pour β et C_3 pour γ pour les chapitre 4 et 5.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des principes de l'optique NL. À partir des équations de Maxwell nous avons obtenu la relation entre polarisation et susceptibilité. Ensuite, nous avons établi théoriquement la variation d'indice en fonction de l'intensité en tenant compte d'une réponse NL au troisième ordre. Nous avons établi par la suite l'équation différentielle régissant l'évolution de l'intensité en fonction de l'axe de propagation z et ceci en tenant compte de paramètres caractéristiques de l'absorption du matériau : absorption linéaire et non linéaire à deux ou trois photons. Ces résultats théoriques servent de base dans les chapitres suivants lorsqu'il s'agit d'estimer les coefficients NL des différents matériaux que nous avons testés.

Chapitre 2 - Techniques de caractérisation des matériaux

2.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'optique NL s'est développée rapidement et a fait d'énormes progrès depuis la naissance du laser. Cependant, il reste encore beaucoup à faire dans ce domaine. Relevons notamment l'élargissement de la gamme spectrale vers l'ultraviolet et l'infrarouge moyen et lointain ou l'extension au régime continu et aux très hautes cadences de répétition. L'amélioration de la qualité des faisceaux émis par les oscillateurs paramétriques optiques fait aussi partie des nécessités dans ce domaine de recherche. La réalisation de ces objectifs nécessite d'abord une recherche sur de nouveaux matériaux à propriétés optiques NL et une recherche sur les méthodes de mesures d'ordre supérieur qui peuvent être utilisées lorsque les intensités sont importantes. De là résulte l'importance du travail sur les méthodes de caractérisation des propriétés optiques NL.

Dans ce chapitre nous allons présenter les méthodes de mesures que nous avons utilisées pour nos travaux. Ces méthodes permettent la caractérisation des indices de réfraction NL du troisième ordre (n_2) et du cinquième ordre (n_4) ainsi que les coefficients d'absorption à deux photons (β) et à trois photons (γ).

2.2 Méthode de Z-scan originale

La technique Z-scan est la méthode la plus utilisée dans le domaine de la caractérisation

d'optique NL. En figure 2.2.1. est présentée une copie du schéma expérimental qui apparaît dans la référence [3]. Elle montre la simplicité du montage où il n'est besoin que de deux photodiodes et d'une lentille pour mener à bien la mesure. La facilité de réalisation de cette méthode a fait son succès.

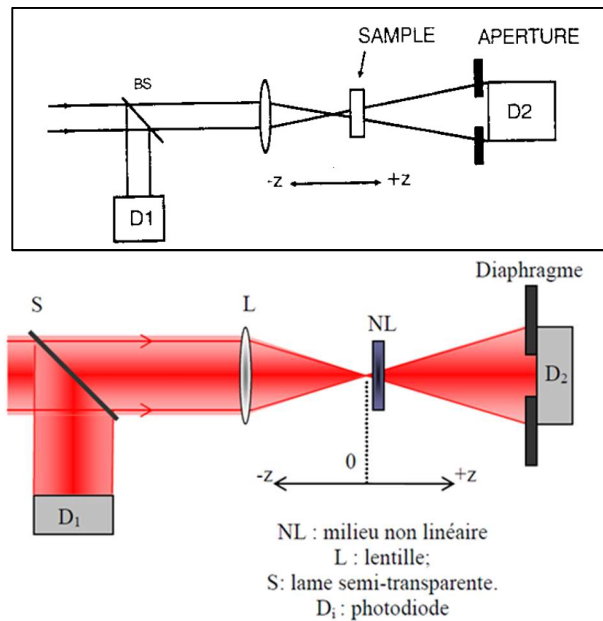


Fig. 2.2.1 : Montage expérimental pour la méthode du Z-scan originale. *S* représente la lame séparatrice, *L*, la lentille convergente, *D*₁ et *D*₂, les photodiodes, *NL* correspond au matériau *NL* et le diaphragme se trouve devant *D*₂. (D'après [3])

Un faisceau laser se propage selon l'axe *z* et se réfléchit sur une lame séparatrice (*S*). L'énergie du faisceau transmise est focalisée dans le matériau *NL* (*NL*) par la lentille (*L*), l'autre atterrit sur une photodiode (*D*₁) qui enregistre l'énergie (*E*₁) du faisceau réfléchi. Le signal transmis varie en fonction du déplacement du matériau *NL* suivant la direction de propagation *z*, dans la région focale de *L*. La deuxième photodiode (*D*₂) enregistre l'énergie (*E*₂) du faisceau transmis dans le champ lointain. Pour chaque position, la transmittance normalisée (*E*₂/*E*₁) est calculée et la courbe de cette transmittance est tracée en fonction de la position *z* de l'échantillon.

Pour l'Effet Kerr optique, un matériau qui présente une réfraction NL du troisième ordre non nul, peut changer la phase du faisceau focalisé dans ce matériau. Ce changement de phase induit un effet de lentille suivant le profil de l'intensité. Par suite, ce matériau apparaît comme une lentille convergente ($n_2 > 0$) ou divergente ($n_2 < 0$) sur laquelle ce même faisceau diffracte dans le champ lointain.

Considérons un matériau, avec un indice de réfraction NL positif ($n_2 > 0$), qui se déplace selon l'axe z . Quand il se trouve devant le plan focal de la lentille, l'intensité du faisceau est très faible, donc les effets de la réfraction NL sont négligeables. Lorsque le matériau se rapproche du plan focal, l'intensité augmente, et une légère auto focalisation du faisceau se produit. Comme ce matériau apparaît comme une lentille convergente ($n_2 > 0$), il va faire converger le faisceau devant le plan focal. Cela va se traduire, sur l'ouverture dans le champ lointain, par une transmittance mesurée plus faible. On observe alors ce que l'on nomme une « vallée » dans la courbe de transmission. Quand l'échantillon passe du côté des $z > 0$ le même phénomène fera converger la lumière encore davantage dans le diaphragme placé devant la photodiode D2 ce qui se traduit par une transmission plus importante. On peut donc observer un « pic » dans la courbe. Pour un matériau avec un indice de réfraction NL négatif ($n_2 < 0$), le contraire se produit. Le minimum apparaît après le plan focal. Les deux situations sont présentées dans la Fig. 2.2.2.

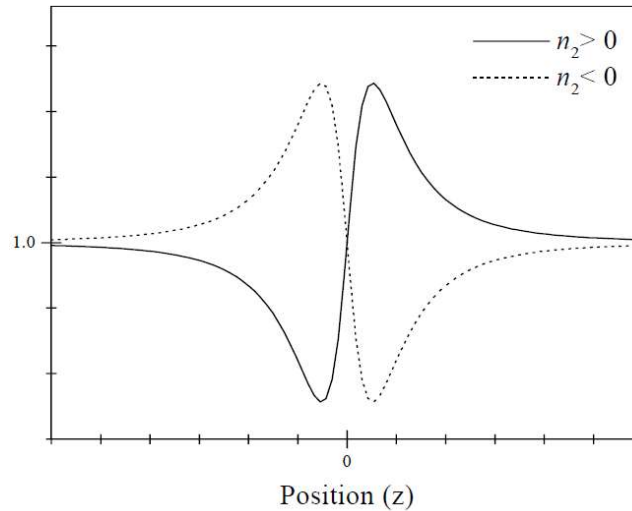


Fig. 2.2.2 : La transmission normalisée en fonction de la position z : ligne solide pour un indice de réfraction NL du troisième ordre n_2 positif et ligne pointillée pour n_2 négatif (D'après [31]).

2.3 Variantes de la technique Z-scan

Depuis la création de la méthode Z-scan plusieurs variantes en ont été proposées par les chercheurs. Certaines ne nécessitent pas le déplacement de l'échantillon (I-scan par B. Taheir et al. [32]), d'autres utilisent des disques pour occulter la partie centrale du faisceau transmis [33], ou une ouverture circulaire en entrée (type du faisceau "top hat" par W. Zhao et al. [34]). Pour notre part, nous utilisons la mesure du diamètre du faisceau en sortie avec une camera CCD (D4 σ -Z-scan [12]) en plaçant un diaphragme à l'entrée ("top hat").

La technique I-scan qui est proposée par B. Taheri et al. [32] est une technique simple pour déterminer l'indice de réfraction NL du matériau qui est basée sur la dépendance en l'intensité de l'indice de réfraction complexe. Comparé avec le Z-scan originale, I-scan fixe l'échantillon dans le plan focal, et étudie le changement de signal à la sortie en faisant varier l'intensité du faisceau incident. Il évite des erreurs liées au déplacement de l'échantillon mais

conserve toujours l'incertitude sur la mesure de l'intensité au niveau de la position utilisée à une distance Rayleigh derrière le plan focal.

La méthode "Eclipsed-Z-scan" proposée par T. Xia et al. [33] réussit à augmenter la sensibilité de la mesure au prix d'une reproductibilité et d'un rapport signal sur bruit très faibles. Beaucoup d'espoirs ont été balayés lorsqu'on a compris qu'on augmentait ainsi le signal et le bruit. Cette technique difficile à mettre en œuvre de par l'alignement délicat à entreprendre au niveau du disque dans le champ lointain n'est plus utilisée actuellement.

La technique qui utilise le "top-hat" pour mesurer les coefficients NL a été proposée par W. Zhao *et al.* en 1993 [34]. Une expression empirique est obtenue qui permet le calcul direct du coefficient Kerr à partir des tracés Z-scan. Il a été démontré par ailleurs qu'en utilisant des faisceaux de type "top hat", la sensibilité de la mesure augmente d'un facteur 2.5. Le gros avantage de cette technique reste l'utilisation d'un faisceau beaucoup plus facile à réaliser que le faisceau gaussien de la technique Z-scan et ses dérivées.

Il existe encore de nombreuses variantes de la technique Z-scan [35]. Voici un petit résumé des deux méthodes les plus récentes. D'abord citons Dual-arm Z-scan [8]. C'est une technique dans laquelle de petites non-linéarités de solutés peuvent être extraites de signaux de solvants importants en effectuant simultanément des balayages Z-scan sur deux échantillons (solvant et solution) dans deux bras identiques. L'utilisation des deux bras permet de réduire l'erreur d'ajustement lors de la détermination de la non-linéarité du soluté car les fluctuations d'intensités sont corrélées à la fois pour les mesures du solvant et de la solution. Une deuxième technique type pompe-sonde [36] réalisée par la même équipe a été nommée

“Beam deflection”. En utilisant une détection synchrone sensible à la phase, les auteurs ont mesuré directement la dynamique temporelle et de polarisation de la réfraction non linéaire avec une sensibilité accrue aux changements de phase induits. Citons pour finir la technique “Nonlinear Ellipse Rotation” qui est détaillée dans [37] et dont le principe repose sur le changement de l’état de polarisation à la sortie du milieu NL en présence d’une forte intensité. Dans ce chapitre, nous développons la méthode $D4\sigma$ -Z-scan dans le montage 4f [12] qui a été utilisé dans nos études.

2.4 Le système 4f-imageur

Dans notre laboratoire, le système imageur 4f a été utilisé pour la caractérisation des non-linéarités à partir de 1996 [38,39]. En utilisant une caméra CCD dans le plan image du montage, il permet d’estimer les non-linéarités en analysant le profil de l’image acquise après avoir traversé un matériau non-linéaire. Ce matériau est placé dans le plan de Fourier du système 4f et le filtrage du spectre d’un objet placé à l’entrée modifie le profil d’intensité de l’image en fonction de l’intensité induisant une variation de phase ou d’absorption supposée instantanée dans le matériau. La comparaison entre les données expérimentales et numériques permet de mesurer les non-linéarités [38,40]. Le schéma simplifié peut être présenté par la figure suivante :

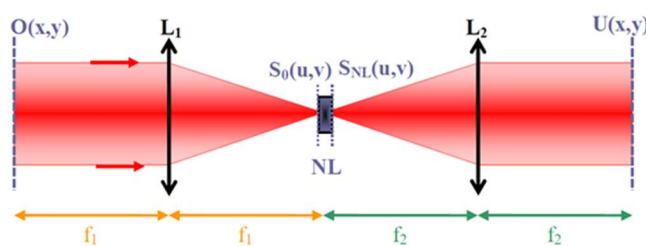


Fig. 2.4.1 : Schéma du système 4f-imageur. L_1 et L_2 figurent deux lentilles de distances focales f_1 et f_2 . NL désigne le matériau NL placé dans le plan de Fourier. $O(x, y)$ est un objet situé dans le plan focal objet de la lentille L_1 et $U(x, y)$ est l'amplitude du champ dans le plan focal image de L_2 .

Un objet $O(x, y)$ est placé à l'entrée du montage dans le plan focal avant la lentille L_1 . Il est éclairé par une onde plane monochromatique. Un matériau NL est placé dans le plan focal image de la lentille L_1 , qui est le plan focal objet de la lentille L_2 placée juste après. En sortie, une caméra CCD se trouve dans le plan focal image de la lentille L_2 .

Le système imageur 4f est un système imageur cohérent. Supposons qu'il soit éclairé par un faisceau gaussien où l'on définit le champ électrique suivant :

$$E(x, y) = E_0 \exp\left[-\frac{x^2 + y^2}{\omega_e^2}\right], \quad (2.4.1)$$

où E_0 est l'amplitude du champ électrique et ω_e le "beam-waist" du faisceau à l'entrée tandis que x et y désignent des coordonnées spatiales. Les fréquences spatiales normalisées sont définies par $u = x/\lambda f_1$ et $v = y/\lambda f_1$. L'amplitude du champ dans le plan focal de la première lentille est la transformée de Fourier (TF) de l'objet :

$$S(u, v) = TF[E(x, y)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} E(x, y) \exp[-i2\pi(ux + vy)] dx dy \quad (2.4.2)$$

Pour faire propager le faisceau à une distance z' donnée nous tenons compte de la fonction de transfert du phénomène de propagation de l'onde [41] :

$$H(u, v, z') = \exp\left(i2\pi z' \frac{\sqrt{1 - (\lambda u)^2 - (\lambda v)^2}}{\lambda}\right). \quad (2.4.3)$$

L'amplitude du champ en z' est obtenu par le calcul de TF inverse du produit entre le spectre de l'objet en $z' = 0$ et la fonction de transfert H :

$$E(x, y, z') = TF^{-1}(S(u, v)H(u, v, z')) \quad (2.4.4)$$

Pour tenir compte de la lentille de focale f_1 , on applique la transformation de phase relative à la variation d'épaisseur qui la caractérise [41]:

$$t_{L_1}(x, y) = \exp\left[\frac{-i\pi(x^2+y^2)}{\lambda f_1}\right] \quad (2.4.5)$$

La première propagation est effectuée sur une distance $z'=f_1$ à partir de l'objet jusqu'à la première lentille où on tient compte de sa transformation de phase. Ensuite, on propage le faisceau jusqu'à l'échantillon situé à la position z en utilisant $z' = f_1 + z$ dans $H(u, v, z')$. On suppose une non-linéarité cubique et un matériau NL mince qui a une épaisseur L , il peut être défini par : (i) l'indice de l'absorption linéaire : $\alpha(\text{m}^{-1})$; (ii) le coefficient d'absorption à 2 photons : $\beta(\text{m}/\text{W})$; (iii) l'indice de réfraction NL $n_2(\text{m}^2/\text{W})$. On peut donc exprimer la transmittance NL de l'échantillon [4] :

$$T_L(u, v, z) = \frac{S_L(u, v, z)}{S(u, v, z)} = \{ \exp(\alpha L [1 + q(u, v, z)]) \}^{-\frac{1}{2}} \exp[i\Delta\varphi_{NL}^{eff}(u, v, z)] \quad (2.4.6)$$

où $S_L(u, v, z)$ est le spectre en sortie de l'échantillon, $q(u, v, z) = \beta L_{eff} I(u, v, z)$ avec $L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}$, tandis que $I(u, v, z)$ définit l'intensité du faisceau laser dans l'échantillon.

Cette dernière quantité est liée au champ électrique d'entrée par $I(u, v, z) = 2\varepsilon_0 n_0 c |S(u, v, z)|^2$, où ε_0 est la permittivité du vide, n_0 est l'indice de réfraction linéaire et c est la vitesse de lumière dans le vide. $\Delta\varphi_{NL}^{eff}(u, v, z) = \frac{2\pi n_2 L_{eff} I_{eff}(u, v, z)}{\lambda}$ est le déphasage NL avec une intensité effective $I_{eff}(u, v, z) = I(u, v, z) \frac{\log(1+q(u, v, z))}{q(u, v, z)}$. L'absorption NL et le déphasage NL sont définis au foyer et au centre du faisceau par $q_0 = \beta L_{eff} I_0$ et $\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{NL}^{eff}(0, 0, 0)$, où I_0 représente l'intensité pic sur l'axe dans le plan focal.

Ensuite, on continue de faire la propagation du faisceau en utilisant le même procédé (Eq. (2.4.3), $z' = f_2 - z$) jusqu'à la deuxième lentille L_2 . On tient compte de la

transformation de phase relative à la cette lentille (cf. Eq. (2.4.5) quand on remplace f_1 par f_2).
 Finalement, une dernière propagation du faisceau (Eq. (2.4.3), $z' = f_2$) pour obtenir l'amplitude du champ à la sortie du système $U(x, y)$. On peut ensuite traiter cette image à l'aide de différentes opérations numériques pour la confondre avec notre situation expérimentale.

2.5 Méthode D4 σ -Z-scan

Pour mieux caractériser les propriétés NL du matériau et étudier les sensibilités des différentes méthodes, le procédé de calcul numérique précédent a été appliqué à plusieurs configurations expérimentales. En particulier dans [42], le mélange à quatre ondes dégénéré (DFWM : “Degenerate Four-Wave Mixing”) a été inclus dans le système 4f Z-scan. Ceci, qui a simplifié grandement le montage expérimental du DFWM, a fait l'objet de la thèse du Dr. K. Fedus [43]. Par la suite, la méthode D4 σ -Z-scan [12] a permis d'optimiser la sensibilité et le rapport signal sur bruit dans les mesures. La variation du rayon du faisceau image y est mesurée en fonction de z en utilisant tout le faisceau. D'après la définition ISO pour la mesure du rayon d'un faisceau ayant une distribution en intensité $I(x, y)$ il faut calculer le rayon selon x :

$$\omega_x(z) = 2 \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z)(x-\bar{x}(z))^2 dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z) dx dy}}, \quad (2.5.1)$$

et selon y :

$$\omega_y(z) = 2 \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z)(y-\bar{y}(z))^2 dx dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z) dx dy}}, \quad (2.5.2)$$

où $\bar{x}(z)$ et $\bar{y}(z)$ sont les coordonnées du centre de gravité du faisceau (équivalent au calcul

du moment d'ordre 1 du profil de l'intensité) données par :

$$\bar{x}(z) = 2 \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z)x \, dx \, dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z) \, dx \, dy}} \quad (2.5.3)$$

et

$$\bar{y}(z) = 2 \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z)y \, dx \, dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z) \, dx \, dy}} \quad (2.5.4)$$

Dans le cas d'une ellipticité faible, le rayon du faisceau $\omega(z)$ est simplement défini par :

$$\omega(z) = \frac{\omega_x(z) + \omega_y(z)}{2} \quad (2.5.5)$$

Pour un faisceau Gaussien, la méthode D4 σ donne le même résultat que la méthode 1/e², alors que pour d'autres formes de faisceau, il peut y avoir des écarts importants. Mais la méthode D4 σ a un meilleur rapport signal sur bruit que la méthode 1/e² puisque l'on intègre sur l'ensemble des pixels de la caméra au lieu de ne considérer que le profil. Pour les distributions marginales multimodales (profil de faisceau a plusieurs pics), la méthode D4 σ serait donc un meilleur choix.

Expérimentalement, comme pour les autres méthodes, nous réalisons deux scans pour chaque matériau. Le premier scan dans le régime NL nous donne la valeur du rayon $\omega_{NL}(z)$ pour chaque valeur de z ; le deuxième scan qui a lieu dans le régime linéaire en réduisant l'intensité incidente nous donne $\omega_L(z)$. Ensuite nous pouvons calculer la variation relative du rayon (BWRV : "Beam Waist Relative Variation") :

$$\Delta\omega(z) = \frac{\omega_{NL}(z) - \omega_L(z)}{\omega_L(z)} \quad (2.5.6)$$

Nous aurons recours dans le chapitre 4 et chapitre 5 à cette technique devenue mature et qui est largement utilisée dans notre laboratoire.

La configuration utilisée pour mettre en œuvre le $D4\sigma$ -Z-scan est présentée en Fig. 2.5.1 :

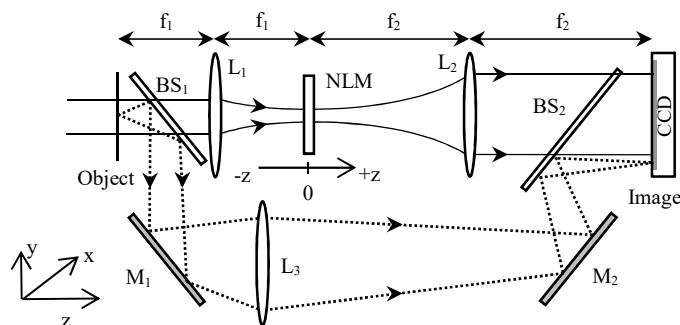


Fig. 2.5.1 : Configuration expérimentale de $D4\sigma$ -Z-scan. L'échantillon (NLM) est balayé dans la direction du faisceau autour du plan focal ($z=0$). On désigne les lentilles convergentes par L_1 , L_2 et L_3 , les lames semi-transparentes par BS_1 et BS_2 , les miroirs par M_1 et M_2 et le matériau NL par NLM.

L'échantillon NL étudié est déplacé le long de la direction du faisceau dans la région focale. Une image du faisceau de sortie, transmise par l'échantillon, est ensuite enregistrée par une caméra CCD pour chaque valeur de z . Un second bras est utilisé pour contrôler la fluctuation d'énergie des impulsions laser (via la lentille L_3). Comme on l'a vu précédemment, les variations du profil du faisceau transmis sont directement liées au déphasage NL et à l'absorption induite. Nous réalisons ensuite des simulations de la propagation du faisceau de l'objet au plan de l'image suivant la méthode décrite dans la section 2.4. Nous prenons en compte la transmission du milieu NL au moyen des équations d'évolution du déphasage NL et de l'intensité le long de la propagation en utilisant l'approximation du milieu mince. La même procédure numérique est répétée pour chaque position d'échantillon définie par le pas du moteur utilisé dans l'expérience. Enfin, les ajustements des données représentant le profil spatial de la variation relative de la taille du faisceau (BWRV) de sortie avec les simulations correspondantes fournissent l'indice NL de réfraction n_2 de l'échantillon considéré. D'autre

part, le coefficient NL d'absorption β est obtenu à partir de l'ajustement du profil Z-scan conventionnel (“open aperture”) en intégrant sur tous les pixels dans l’image. Comme nous l’avons déjà mentionné, deux séries d'acquisitions sont effectuées pour chaque mesure. Le premier ensemble est en régime NL et le second en régime linéaire, obtenu en réduisant l'intensité du laser incident ; ceci est nécessaire pour éliminer des mesures NL les contributions des diffractions, diffusions et/ou imperfections dues à l'inhomogénéité de l'échantillon. Notons que nous effectuons des mesures absolues, évitant ainsi un étalonnage d'intensité basé sur un matériau de référence. La principale source d'incertitude provient donc de la mesure absolue de l'énergie par impulsion émise du laser. La précision du joule-mètre utilisé est d'environ 10% à toutes les longueurs d'onde considérées (1064 nm, 532 nm et 355 nm).

La méthode D4 σ -Z-scan est une méthode qui peut donner des mesures absolues très précises, sensibles et justes. Comme elle mesure la variation du diamètre du faisceau, il a été démontré qu'elle permet de mesurer l'indice de réfraction NL même si les matériaux sont fortement absorbants. Compte tenu de l'absence de diaphragme physique, il a été observé une réduction du bruit dû aux fluctuations de pointés du laser comparable à la méthode “Dual arm Z-scan”. Pour plus de détails techniques, le lecteur peut consulter les références [12, 44, 47].

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes de caractérisation plus particulièrement celles à base de Z-scan. Nous avons commencé par présenter la technique Z-scan originale avant d'aborder ses nombreuses variantes. Nous avons décrit la méthode suivie

pour simuler les images en sortie du système 4f-imageur et ce pour n'importe quelle position de l'échantillon autour du plan focal. Enfin nous avons explicité la méthode $D4\sigma$ -Z-scan et son montage expérimental, qui est utilisé pour réaliser les mesures que nous allons détailler dans les chapitres 4 et 5. En continuant dans le domaine des méthodes de mesure, nous allons maintenant introduire une nouvelle technique de mesure de réfraction NL plus adaptée aux échantillons présentant une absorption encore plus importante.

Chapitre 3 - Technique DFZ-scan [45]

3.1 Introduction

La microscopie en champ sombre (“Dark-Field microscopy”) est une variante de la microscopie optique en champ clair. On la nomme aussi ultramicroscopie. Elle est caractérisée par un éclairage annulaire et un masque qui bloque la lumière directe au niveau de la pupille de l’objectif imageur. Ainsi ne voit-on que la lumière diffractée dans le plan image où se trouve le CCD. Finalement, on obtient un arrière-plan sombre de l’image sur lequel les hautes fréquences spatiales de l’échantillon apparaissent en clair, ce qui améliore notablement la résolution et le contraste. Avec cette méthode, on peut voir des particules allant de 4 à 200 nm, et le contraste est normalement 50 fois plus élevé que les méthodes classiques [46].

Dans ce contexte, nous avons commencé à réfléchir si nous pouvions bénéficier de la microscopie en champ sombre pour améliorer notre système de mesure. Après une série de tests, nous avons réussi à regrouper et à combiner les avantages de technique Z-scan avec ceux de la microscopie en champ sombre. Cette technique d’imagerie a été nommée DFZ-scan (“Dark Field Z-scan”), et les simulations, expériences et résultats présentés dans ce chapitre ont fait l’objet des publications [28, 29, 45].

3.2 Principe

La configuration simplifiée et utilisée pour mettre en œuvre la technique DFZ-scan est présentée dans la figure suivante :

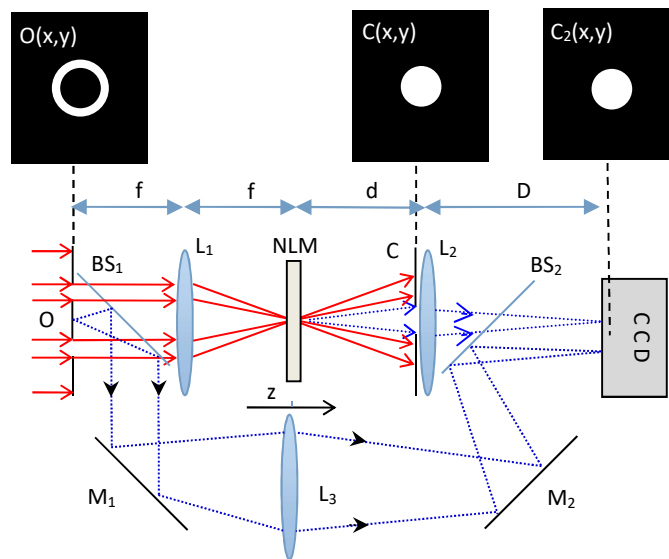


Fig. 3.2.1 : Montage Z-scan en champ sombre (DFZ-scan). L'échantillon (NLM) est balayé le long de la direction du faisceau autour du plan focal de la lentille L_1 . Les légendes correspondent à : éclairage annulaire (O), ouverture circulaire (C), filtre numérique (C_2), lentilles (L_1 , L_2 et L_3), lames semi-transparentes (BS_1 et BS_2) et miroirs (M_1 et M_2).

Le schéma général du calcul de la propagation du faisceau à l'intérieur du système optique depuis l'objet O jusqu'à l'image qui se forme dans le CCD est similaire à celui décrit dans les références [12, 40, 47] où il faut faire attention à la lentille L_2 qui n'est pas positionnée de la même manière dans le système $4f$. Cette lentille forme l'image de l'échantillon dans la caméra CCD alors que dans le système $4f$ elle réalise une diffraction à l'infini. L'échantillon a été monté sur un étage de translation et déplacé le long de la direction du faisceau (axe z) dans la zone autour du foyer de L_1 . Pour chaque pas du moteur (1 mm), une image (transmise par l'échantillon) est enregistrée par la caméra CCD. Un second bras est utilisé pour contrôler la fluctuation d'énergie des impulsions laser (via la lentille L_3). Le système est composé de deux sous-systèmes : le premier utilisant L_1 (20 cm de focale) permet de focaliser l'éclairage annulaire délivré par l'objet ($O(x, y)$) dans l'échantillon ; le second sous-système est utilisé

pour imager le plan de focal de L_1 dans la caméra CCD. Ce sous-système d'imagerie est composé par la lentille L_2 (10 cm de focale) qui est positionnée de manière à obtenir un grandissement de 5X en ajustant les distances objet et image à $d = 12$ cm et $D = 60$ cm, respectivement (*cf.* Fig. 3.2.1).

Soit $E(x, y)$ le champ à l'entrée où x, y sont les coordonnées spatiales. Soit $t_1(x, y)$ la transmittance de l'objet annulaire. Le champ après l'objet s'écrit : $O(x, y) = E(x, y)t_1(x, y)$. Comme nous l'avons mentionné, la propagation de ce champ dans le premier sous-système est principalement identique à ce que nous avons établi dans le chapitre 2, paragraphe 4. Tout d'abord, on calcule le spectre de $O(x, y)$ donné par la transformée de Fourier spatiale (Eq. 2.4.2). Ensuite le résultat est utilisé dans les Eqs. (2.4.3), (2.4.5) et (2.4.6) pour calculer la propagation du faisceau depuis l'entrée du système jusqu'à la sortie de l'échantillon NLM. Pour les calculs relatifs au second sous-système imageur, nous réutilisons l'équation (2.4.3) (avec $z' = d - z$) pour propager le faisceau jusqu'à la deuxième lentille L_2 . Nous prenons en compte la transmittance du filtre circulaire $t_2(x, y)$ qui est devant la lentille L_2 et nous considérons la transformation de phase relative à la lentille L_2 où nous remplaçons f_1 par f_2 dans l'Eq. (2.4.5). Après une dernière propagation du faisceau (Eq. (2.4.3), $z' = D$), on peut obtenir l'amplitude du champ $U(x, y)$ en sortie du système à partir duquel on calcule l'image.

3.3 Détails expérimentaux et simulations numériques

Avant de commencer les expériences DFZ-scan, nous avons utilisé le système 4f [10] qui a été aligné pour obtenir un grossissement égal à 1, de manière à pouvoir caractériser

précisément le profil du faisceau annulaire (« fait maison ») (Fig. 3.3.1). L'image de l'objet annulaire est enregistrée par la caméra CCD, ce qui permet de prendre en compte le profil réel et la taille de l'objet. Les dimensions de l'objet sont les suivantes : la valeur moyenne de R_i , le rayon intérieur du disque, est égal à 0,73 mm et R_e , le rayon extérieur est égal à 1,58 mm (Fig. 3.3.1). Ces valeurs sont prises en compte dans la simulation lors de la définition de l'objet comme suit :

$$O(x, y) = \text{circ}\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{R_e}\right) - \text{circ}\left(\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{R_i}\right). \quad (3.3.1)$$

La fonction $\text{circ}(r/R)$ est égale à 1 si le rayon r est inférieur ou égal à R et elle vaut zéro partout ailleurs.

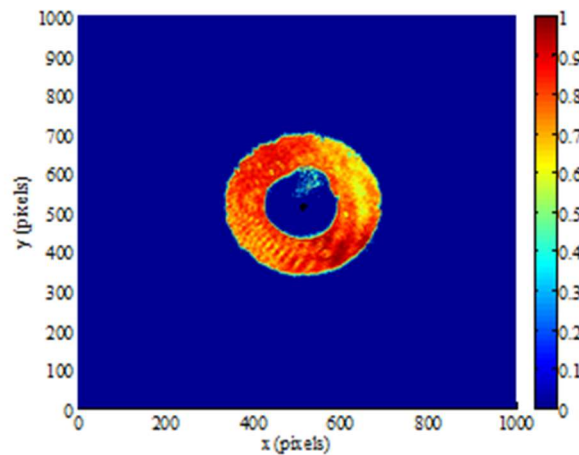


Fig. 3.3.1 : Image de l'objet annulaire utilisé pour éclairer le milieu NLM $[t_1(x, y)]$.

Tout d'abord, nous avons testé le montage avec un NLM composé d'une lame de verre en silice fondue de 3,6 mm d'épaisseur avec une longueur de Rayleigh du faisceau incident autour de 4 mm. La silice est un matériau connu comme ayant une réponse NL relativement difficile à caractériser en raison de sa faible valeur de n_2 ($\sim 10^{-20}$ m²/W). Les acquisitions ont été effectuées en utilisant un laser Nd:YAG qui émet une lumière polarisée rectilignement

à 532 nm avec une durée d'impulsion de largeur à mi-hauteur égale à 12 ps et un taux de répétition de 10 Hz. Pour réduire le bruit généré thermiquement, attribuable au courant d'obscurité, nous avons utilisé une caméra CCD (14 bits) avec un système de refroidissement stabilisant la température du capteur à 0°C. L'ouverture circulaire C située juste avant la lentille d'imagerie L₂ (Fig. 3.2.1) avait un rayon égal à 0,25 mm. Celle-ci a été choisie inférieure à la valeur maximale théorique donnée par l'optique géométrique de façon à bloquer les rayons directs : $r_C = dR_i/f = 0,44$ mm.

Pour simplifier les calculs dans notre simulation numérique, nous avons considéré une onde incidente plane monochromatique d'amplitude égale à 1.

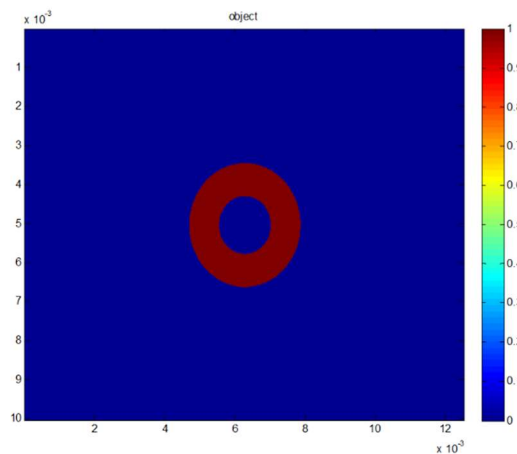


Fig. 3.3.2 : Eclairage annulaire considéré comme objet optique.

Comme cela a déjà été mentionné, cet objet annulaire théorique est caractérisé par un rayon interne du disque égal à 0,73 mm et un rayon externe égal à 1,58 mm.

Pour simplifier le problème, nous avons commencé par considérer le cas particulier d'un matériau Kerr sans perte, c'est-à-dire avec des absorptions linéaire et non linéaire toutes les deux nulles ($\alpha = 0$, $\beta = 0$). Il est donc uniquement caractérisé par une non linéarité cubique

définie par n_2 . La transmittance de l'échantillon définie par l'Eq. (2.4.6) est simplifiée sous la forme suivante :

$$T(u, v, z) = \frac{S_L(u, v, z)}{S(u, v, z)} = \exp\left[i \frac{2\pi}{\lambda} n_2 LI(u, v, z)\right]. \quad (3.3.2)$$

Nous avons pris un filtre spatial circulaire avec un rayon égal à 0,25 mm qui représente l'ouverture circulaire C située juste avant la lentille d'imagerie L_2 . Il s'agit d'un trou qui a été fait dans une plaque métallique avec un foret de diamètre égal à 0,5 mm. Ce filtre bloque les rayons directs et une partie de la lumière diffractée mais laisse passer suffisamment de lumière au centre lorsque la phase est induite dans le milieu NL lors d'un éclairage intense.

La Fig. 3.3.3 montre la comparaison entre le résultat simulé (b) en utilisant la procédure détaillée théorique et l'image expérimentale (a) obtenue dans les mêmes conditions (dans le régime NL à $z = 0$). L'accord qualitatif est très bon, les images sont presque identiques et présentent la même taille.

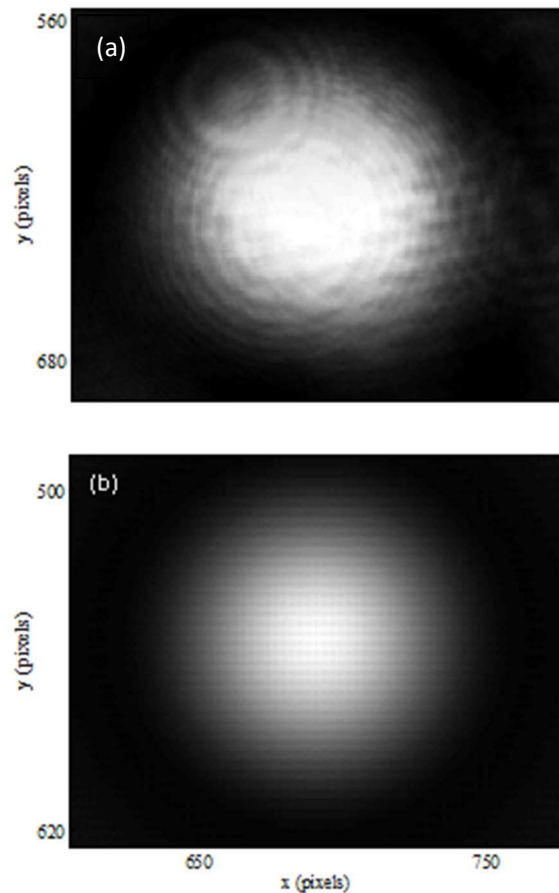


Fig. 3.3.3 : Image de la lumière diffractée dans le régime NL à la sortie de l'échantillon NLM qui est placé à $z = 0$. (a) Acquisition expérimentale, (b) Simulation numérique.

La procédure expérimentale exige que deux séries d'acquisitions soient effectuées : la première dans le régime NL et la deuxième en réduisant l'intensité du laser incident pour fonctionner dans le régime linéaire. Ceci est nécessaire pour éliminer des acquisitions NL la diffraction, la diffusion et/ou les imperfections dues aux inhomogénéités de l'échantillon. On réalise un tracé Z-scan de -30 mm à $+30$ mm avec un pas de 1 mm. Pour chaque scan il y a donc 61 images. Ensuite on intègre les niveaux de gris sur le CCD sur tous les pixels pour calculer l'énergie diffractée et on trace le graphe de cette énergie en fonction de z . Evidemment un traitement d'images particulier est nécessaire pour enlever les bruits thermique et

électronique résiduels au niveau du CCD.

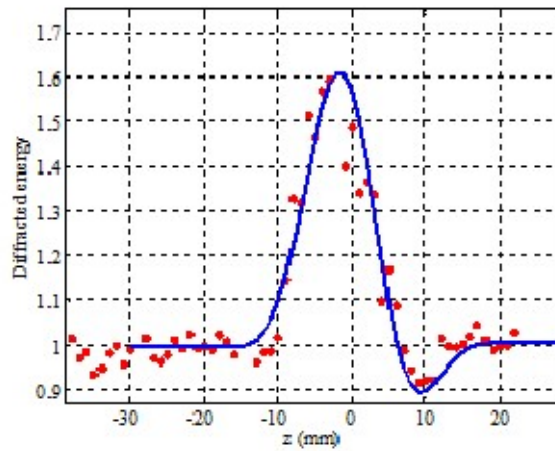


Fig. 3.3.4 : L'énergie diffractée dans le plan image par rapport à la position z d'une lame de silice de 3,6 mm d'épaisseur

La Fig. 3.3.4 montre le signal de l'énergie diffractée (points rouges) en fonction de z , la position du matériau NLM acquise expérimentalement, avec sur la même figure la simulation numérique obtenue en trait plein (bleu) compte tenu des paramètres expérimentaux (voir plus loin dans le même paragraphe). La normalisation est effectuée par rapport à l'énergie diffractée dans le régime linéaire en l'absence d'effet Kerr induit. Les paramètres expérimentaux sont les suivants : $L = 3,60$ mm, $n_2 = 3 \times 10^{-20}$ m²/W, $I_0 = 55$ GW/cm² (ce qui donne $\Delta\varphi_0 = 0,668$ rad). Un très bon accord entre la simulation et l'acquisition expérimentale est notable : un maximum est suivi d'un minimum pour une auto-focalisation positive, ce qui montre l'aptitude du système à déterminer le signe de la non-linéarité (ici positif). Afin d'obtenir une relation simple qui permette de faciliter la mesure de n_2 , une simulation a été effectuée (voir Fig. 3.3.5), en utilisant les mêmes paramètres que précédemment et en faisant uniquement varier le déphasage NL induit.

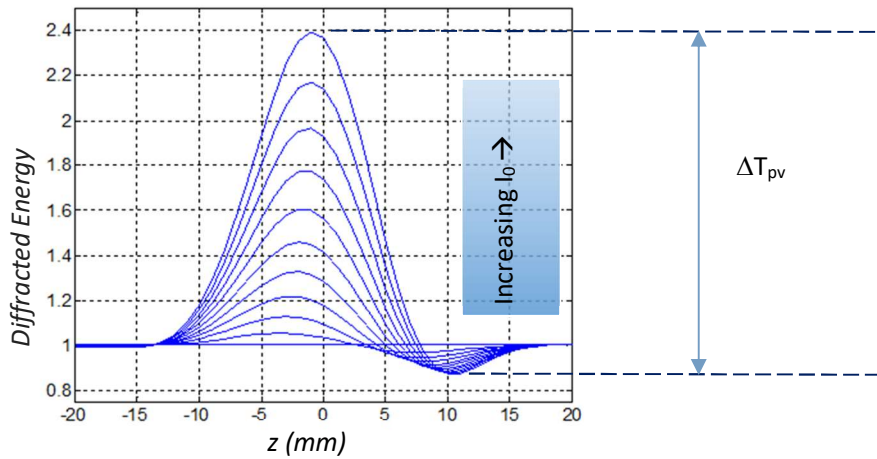


Fig. 3.3.5 : L'énergie diffractée en fonction de z pour une série croissante de l'intensité I_0 ; La flèche verticale double montre la différence ΔT_{pv} entre le maximum et le minimum pour un profil donné.

On peut constater évidemment que l'énergie diffractée augmente avec l'intensité mais plus précisément, avec ΔT_{pv} , la différence entre le maximum et le minimum qui représente le signal qui a été défini identique à celui de Z-scan original.

L'étude de ΔT_{pv} en fonction du déphasage NL au foyer, $\Delta\varphi_0$, montre une dépendance quadratique (voir Fig. 3.3.6). L'ajustement ("fit") quadratique de cette dépendance (tirets bleu clair) donne la relation suivante, valable entre 0 et 1,5 rad: $\Delta T_{pv} = \Delta\varphi_0 \times (0,64 \times \Delta\varphi_0 + 0,61)$.

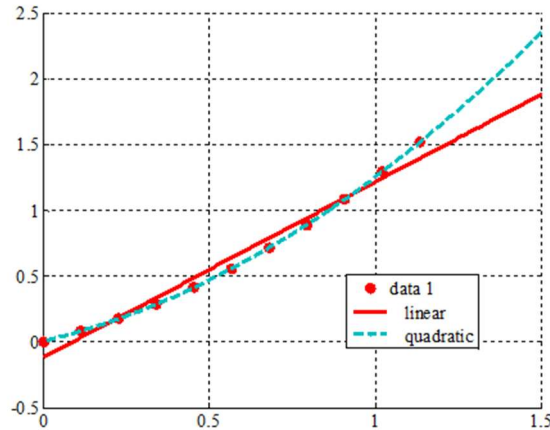


Fig. 3.3.6 : Les points rouges représentent la variation de ΔT_{pv} en fonction de $\Delta\phi_0$ donnée par la simulation dans les mêmes conditions expérimentales que la Fig. 3.3.4. En pointillés bleus apparaît le fit quadratique des points rouges et la droite en rouge représente le fit linéaire des résultats de la simulation numérique.

Cette dernière relation nous permet de déterminer précisément $\Delta\phi_0$ à partir de la mesure de ΔT_{pv} et ainsi de déterminer les coefficients NL. Mais une relation linéaire plus simple peut être obtenue en procédant à un fit linéaire (droite en rouge) ce qui permet d'estimer ce déphasage lorsqu'il est compris entre 0,2 et 1,3 rad. Cette relation est donnée par $\Delta T_{pv} = 1,3 \times \Delta\phi_0 - 0,12$. Selon la définition de la sensibilité comme étant la dérivée du signal par rapport au déphasage ($d\Delta T_{pv} / d\Delta\phi_0$; cf. Ref. [4]), cette nouvelle méthode est 3,2 fois plus sensible que celle de la méthode Z-scan originale où la relation équivalente est $\Delta T_{pv} = 0,41 \times \Delta\phi_0$. Cette dernière relation est valide lorsque le tracé Z-scan est réalisé avec une ouverture circulaire infiniment petite ("closed aperture" (CA) très fine). Nous avons également effectué une comparaison expérimentale de ce signal avec celui obtenu avec le tracé Z-scan conventionnel, en utilisant le même échantillon dans les mêmes conditions (12 ps, 532 nm et polarisation rectiligne). Le signal du CAZ-scan (closed aperture Z-scan) fut obtenu à 26 GW/cm^2 avec une transmission linéaire de l'ouverture circulaire égale à 33%

(cf. Fig. 3.3.7).

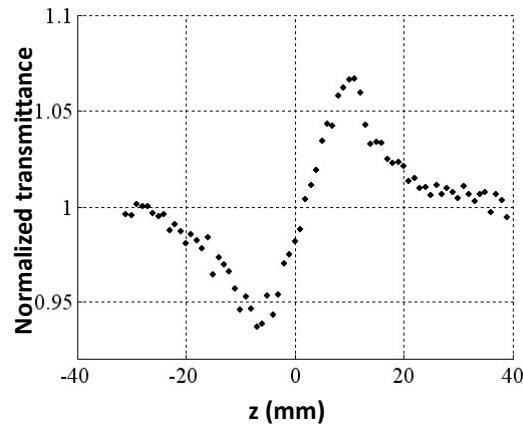


Fig. 3.3.7 : Le profil Z-scan de la réfraction NL correspondant au verre de 3,6 mm d'épaisseur pour une intensité de 26 GW/cm² avec une transmission linéaire du diaphragme numérique de 0,33 (closed aperture).

En comparant le signal obtenu à la Fig. 3.3.4 à 55 GW/cm² ($\Delta T_{pv}=0,7$) et le signal obtenu ici (Fig.3.3.7, $\Delta T_{pv}=0,14$) avec presque la moitié de l'intensité, nous trouvons que le gain expérimental de la sensibilité est approximativement égal à $(26 \times 0,7)/(55 \times 0,14) \approx 2,35$. Cette valeur est proche de la valeur théorique de 3,2 calculée précédemment. Plus précisément, la différence entre les deux valeurs est due à la différence entre les ouvertures : 33 % de transmission au lieu de zéro pour un CAZ-scan théorique. Le gain qui serait obtenu avec une ouverture idéale complètement fermée devrait être donc $2,35/(1 - 0,33)^{0,25} \approx 2,6$ ce qui est plus proche de la valeur 3 calculée théoriquement.

Les avantages de cette technique sont nombreux. Commençons d'abord par ce que montre la simulation numérique : il est possible d'obtenir un signal dont la réponse est principalement due à la réfraction NL, quelle que soit l'absorption NL (cf. Fig. 3.3.8). En effet, en effectuant une simulation numérique avec les mêmes paramètres que ceux de la Fig.3.3.4, mais en ajoutant une absorption relativement élevée ($q_0 = \beta I_0 L = 1,9$), nous avons obtenu à peu près

le même signal avec ou sans absorption. C'est un avantage indéniable pour les matériaux absorbants, tels que ceux trouvés avec les composés de porphyrines, pour améliorer la fiabilité des mesures de réfraction NL [48]. Un autre avantage résulte de l'image donnée sur le CCD lorsque l'échantillon est dans le plan focal. Celle-ci est étroitement liée à l'extension spatiale du déphasage induit dans l'échantillon, ce qui nous permet de mesurer la taille du faisceau de sortie avec un grossissement approprié et d'empêcher l'auto-focalisation du faisceau en réduisant l'intensité incidente lorsque l'opérateur constate une variation importante de sa taille. Auparavant, cette résolution spatiale était obtenue en utilisant des techniques interférométriques [14] où l'installation et l'alignement du montage étaient difficiles et complexes à réaliser. De même, le traitement numérique des interférogrammes était fastidieux à effectuer. Lorsque les mesures des coefficients NL d'ordres supérieurs doivent être faites, il est plus pratique de visualiser directement le diamètre du faisceau à la sortie du matériau NL. Actuellement, en utilisant le système 4f ou une des configurations Z-scan, il faut déduire du champ lointain diffracté dans le plan du CCD l'autofocalisation possible du faisceau.

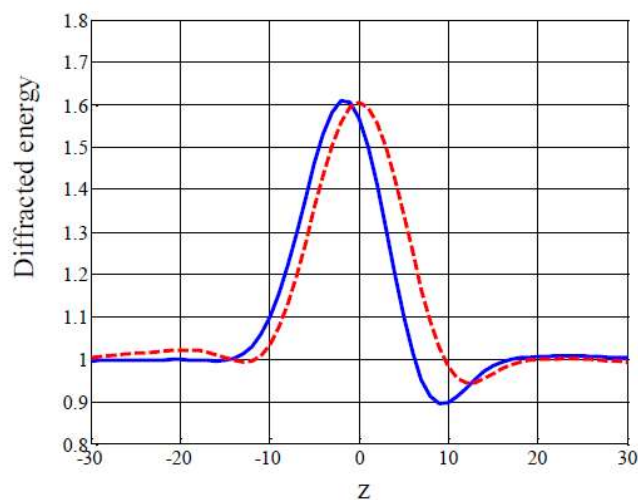


Fig. 3.3.8 : Comparaison de l'énergie diffractée dans le plan image suivant z. Trait

continu bleu : pas d'absorption NL ($q_0=0$) avec $\Delta\varphi_0 = 0,68$ (en utilisant les mêmes paramètres que dans la Fig.3.3.4); tirets rouges : avec absorption NL ($q_0=1,9$). Le signal est approximativement le même dans les deux cas.

3.4 Applications avec des matériaux absorbants [28]

La plupart du temps, la mesure de l'indice de réfraction NL devient moins précise à mesure que l'absorption NL augmente et il est parfois impossible d'extraire l'information sur la réfraction NL de celle obtenue expérimentalement dans le signal en présence d'une absorption NL forte. C'est pourquoi, en majorité, les études liées à ces matériaux sont toujours centrées sur les phénomènes de l'absorption NL (comme l'absorption saturable inverse, l'absorption saturable, l'absorption à deux photons...) alors que l'auto-focalisation du faisceau provoquée par l'indice NL peut être également indispensable dans de nombreuses applications [49] faisant appel à la bistabilité. Pour illustrer expérimentalement cette mesure, nous avons étudié ci-dessous la réfraction NL d'un matériau qui a une absorption NL assez importante.

Dans la thèse de Mme M. Chniti [50], il a été considéré pour l'expérimentation les produits suivants : 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphyrine (Pph) (TPP) et 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-zinc porphyrine (ZnTPP) achetés chez Sigma-Aldrich. Les mesures ont été effectuées dans une cuve de 1 mm d'épaisseur remplie de solutions préparées avec du chlorobenzène à des concentrations relativement élevées et caractérisées par une absorption NL importante. La réponse de réfraction NL des deux composés de Pphs [48, 51] (TPP et ZnTPP) a été testée en utilisant la méthode $D4\sigma$ (voir chapitre 2) qui, rappelons-le, mesure directement les changements dans la dimension du faisceau transversal au lieu de mesurer la variation de l'intensité transmise, comme c'est le cas pour la technique Z-scan. Cela conduit à la mesure de l'indice de réfraction NL. Cette méthode a permis de mesurer n_2 et β en fonction

de l'intensité sur quatre concentrations différentes. Les ajustements des résultats montrent des relations linéaires caractérisant les deux coefficients NL par rapport à α , l'absorption linéaire, à 532 nm. Il a déjà été trouvé dans [50] :

$$n_2 = (-2,8 \times 10^{-21} \alpha + 4 \times 10^{-19}) \text{ m}^2/\text{W}; \quad \beta = (7,6 \times 10^{-14} \alpha + 1,8 \times 10^{-12}) \text{ m}/\text{W} \quad (3.4.1)$$

pour le TPP, tandis que pour le ZnTPP les relations étaient :

$$n_2 = (1,6 \times 10^{-21} \alpha + 2,3 \times 10^{-19}) \text{ m}^2/\text{W}; \quad \beta = (1,4 \times 10^{-13} \alpha + 4 \times 10^{-12}) \text{ m}/\text{W} \quad (3.4.2)$$

où α est exprimé en m^{-1} dans toutes les relations ci-dessus. Notons qu'à très faible concentration ($\alpha \approx 0$), la valeur positive de n_2 correspond dans les deux cas à l'indice NL du chlorobenzène pur. Il en va de même pour l'absorption NL. En appliquant la technique D4 σ et en utilisant uniquement le solvant, nous avons trouvé, indépendamment de ces équations, $n_2 = (0,35 \pm 0,05) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ et $\beta < 0,4 \text{ cm}/\text{GW}$ à $I_0 = 8,5 \text{ GW}/\text{cm}^2$ ce qui est conforme aux Eqs. (3.4.1) et (3.4.2).

Afin de montrer les résultats du DFZ-scan avec ces composés, l'étalonnage du dispositif est tout d'abord effectué avec une cellule de 1 mm d'épaisseur de CS_2 en tenant compte de la valeur de n_2 à 532 nm comme indiqué dans la référence [52] ($n_2 = 0,8 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$). La Fig. 3.4.1 montre les données expérimentales obtenues pour $I_0 = 1,5 \text{ GW}/\text{cm}^2$ apparaissant en points rouges. La ligne en pointillés (rouge) est la simulation numérique tenant compte des paramètres expérimentaux déjà mentionnés. Un bon accord est trouvé entre la simulation et les acquisitions expérimentales. Un maximum est suivi d'un minimum pour le matériau présentant un n_2 positif (ce qui est le cas pour le CS_2) indiquant la capacité à déterminer le signe positif de la non-linéarité.

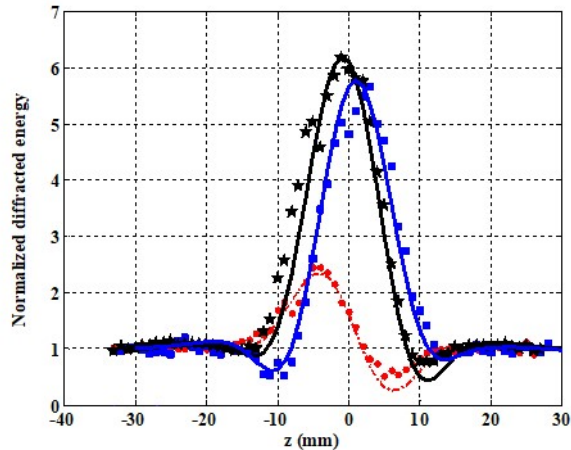


Fig. 3.4.1 : Energie diffractée normalisée en fonction de la position de l'échantillon z . Cuve de 1 mm d'épaisseur remplie de CS_2 (points rouges); de TPP ($C_{TPP} = 1,18 \times 10^{-3}M$) (carrés bleus) ; de ZnTPP ($C_{ZnTPP} = 0,82 \times 10^{-3}M$) (étoiles noires). Les lignes de mêmes couleurs représentent les simulations correspondantes.

Pour confirmer expérimentalement qu'il est possible de mesurer le signal de réfraction NL à l'aide du DFZ-scan en présence de matériaux hautement absorbants, de nouvelles solutions de Pph à fortes concentrations ont été préparées avec les deux composés. Dans la même figure, on montre les profils DFZ-scan obtenus avec ces solutions contenues dans une cuve de silice fondue de 1 mm d'épaisseur. Les données figurées par des carrés (bleus) représentent l'énergie diffractée normalisée pour le TPP tandis que les données avec ZnTPP sont figurées par des étoiles noires pour la même intensité que celles prises pour CS_2 ($I_0 = 1,5 \text{ GW/cm}^2$). Les lignes pleines (bleue et noire) sont données par la simulation numérique suivant la procédure présentée.

Pour calculer ces profils théoriques, les coefficients NL ont été obtenus après avoir mesuré les coefficients d'absorption linéaire à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible : $\alpha_{TPP} = 1403 \text{ m}^{-1}$, $\alpha_{ZnTPP} = 889 \text{ m}^{-1}$. Cela conduit à des estimations de coefficients NL à l'aide des équations (3.4.1) et (3.4.2) : $n_2 = -3,5 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ et $\beta = 10,8 \text{ cm/GW}$ pour

le TPP ; $n_2 = 1,7 \times 10^{-1} \text{ m}^2/\text{W}$ et $\beta = 12 \text{ cm/GW}$ pour le ZnTPP. L'absorption linéaire permet également d'obtenir les concentrations des nouvelles solutions qui ont été évaluées : $C_{TPP} = 1,18 \times 10^{-3} \text{ M}$ et $C_{ZnTPP} = 0,82 \times 10^{-3} \text{ M}$. Il est important de noter ici la très bonne concordance entre le profil expérimental et le profil simulé dans les deux cas (négatif et positif n_2), validant ainsi l'efficacité de la technique DFZ-scan en présence de matériaux qui ont un très haut pouvoir absorbant linéaire et NL. Les paramètres qui caractérisent le déphasage et l'absorption de ces composés à l'intensité considérée sont : $\Delta\varphi_0 = -0,23$, $q_0 = 0,83$ pour TPP, et $\Delta\varphi_0 = 0,13$, $q_0 = 1,14$ pour ZnTPP.

Il reste à comprendre le couplage entre l'absorption NL et la réfraction NL, qui contribuent toutes deux au signal diffracté. Des simulations ont été effectuées en tenant compte de paramètres plus fréquemment rencontrés avec des matériaux ayant moins d'absorption NL et plus de réfraction NL comme ceux trouvés dans les verres de chalcogénure dans la zone de transparence (voir [53]). Pour le calcul, les paramètres NL considérés sont choisis égaux à $|\Delta\varphi_0| = 0,5$ et $q_0 = 0,5$. La Fig. 3.4.2 montre les résultats de la simulation numérique donnant les signaux en présence d'absorption NL (en bleu) signalés dans la légende de cette figure par (R-)+(A) pour le déphasage négatif et (R+)+(A) pour le positif. Les profils doivent être comparés à ceux qui seraient obtenus sans l'absorbant NL (en rouge) marqué (R-) pour le déphasage négatif et (R+) pour positif. La ligne pointillée (A) (en noir) est obtenue lorsque l'absorption NL est seule présente. Dans ce cas, le maximum se situe exactement au foyer ($z=0$). Les deux contributions de l'absorption NL et de la réfraction NL sont présentes dans le signal final mais on remarque que l'influence de la réfraction est prédominante. Le signal de

réfraction NL est environ 2,5 fois supérieur à celui résultant de l'absorption NL lorsque

$$|\Delta\varphi_0| = q_0 = 0.5.$$

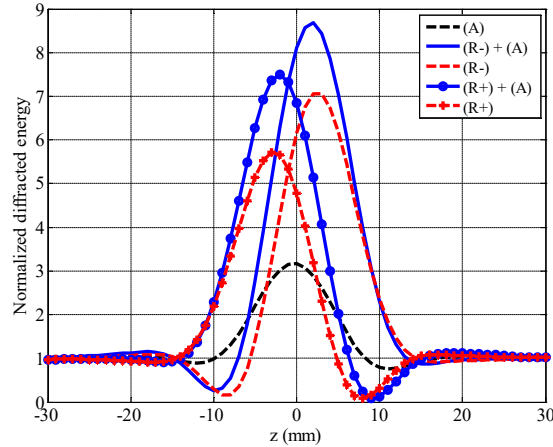


Fig. 3.4.2 : Comparaison de l'énergie diffractée normalisée pour un déphasage NL négatif ou positif ($\Delta\varphi_0 = \pm 0,5$) avec ou sans absorption NL ($q_0 = 0,5$). (A) représente l'absorption NL seule, (R+) et (R-) représentent respectivement la réfraction NL positive et négative seules. (R+)+(A) et (R-)+(A) représentent les signaux obtenus en présence à la fois d'absorption NL et de réfraction NL positives et négatives.

Le signal ΔT_{pv} , de la signature d'une réfraction NL pure est presque égal à celui obtenu avec une forte absorption NL. Aussi, l'estimation du coefficient de la réfraction NL est facilitée après un étalonnage pratique avec un matériau sans perte connu tel que la silice fondue ou le CS₂. Des calculs numériques plus poussés ont montré que cette conclusion est valable jusqu'à une limite donnée par

$$q_0 \leq \Delta\varphi_0 \leq 1, \quad (3.4.3)$$

afin de rester confiant dans les mesures de n_2 avec une précision autour de 20%. De plus, la Fig. 3.4.3 montre la comparaison du signal ΔT_{pv} par rapport à la valeur absolue du déphasage effectif NL $|\Delta\varphi_0|$ pour une réfraction NL positive (R+) ou négative (R-) marqué (+A) avec absorption NL. Nous avons considéré dans cette figure un ΔT_{pv} négatif lorsque la « vallée » se

produit avant le « pic », ce qui indique une réfraction NL négative. La simulation est donnée pour cinq points en présence d'absorption et de réfraction NL. Les paramètres $(q_0, \Delta\varphi_0) \in \{(0; 0); (0,25; 0,33); (0,50; 0,60); (0,75; 0,83); (1; 1)\}$ vérifient toujours l'Eq. (3.4.3). Tout d'abord, nous observons que la présence d'un filtre circulaire numérique défini sur la caméra augmente significativement la sensibilité de la technique. En effet, en intégrant uniquement sur les pixels contenus à l'intérieur de ce filtre spatial, nous empêchons le bruit présent en dehors du signal central de « polluer » l'image acquise par le CCD. Par ailleurs, nous constatons, avec ou sans l'absorption NL, que les variations des courbes sont presque identiques. Les ajustements quadratiques des signaux totaux étiquetés (R+)+(A) et (R-)+(A) donnent les relations suivantes : $\Delta T_{pv} = 10\Delta\varphi_0^2 + 8.8\Delta\varphi_0$ et $\Delta T_{pv} = -10\Delta\varphi_0^2 - 11\Delta\varphi_0$ respectivement. Comme cela a déjà été mentionné, la définition de la sensibilité revient mathématiquement à calculer la dérivée des courbes de la Fig. 3.4.3 ($S = d(\Delta T_{pv})/d(\Delta\varphi_0)$), ce qui montre dans les deux cas que $\Delta T_{pv} \approx 20|\Delta\varphi_0| + 10$ et $S = 20$. Ainsi en déduisons-nous une sensibilité supérieure d'un ordre de grandeur par rapport au DFZ-scan original (sans filtre numérique ($\Delta T_{pv} \approx 1,3|\Delta\varphi_0| + 0,12$ et $S = 1,3$) pour un déphasage très faible $\Delta\varphi_0 \approx 0$). Bien sûr, la sensibilité peut être plus grande parce qu'une augmentation linéaire de S est établie par rapport à $\Delta\varphi_0$. De plus, l'amélioration de la sensibilité se fait généralement au détriment d'une réduction de la précision avec un rapport signal/bruit plus faible.

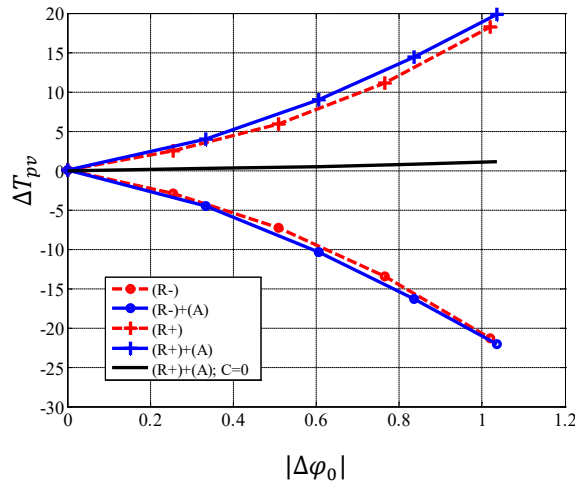


Fig. 3.4.3 : Variation du signal ΔT_{pv} en fonction de la valeur absolue du déphasage NL effectif $|\Delta\phi_0|$ pour une réfraction NL positif (R+) et négative (R-) avec (+A) et sans absorption NL en présence ou non ($C=0$) d'une ouverture circulaire dans le plan image. Les paramètres NL pris en compte sont limités à $\Delta\phi_0 \approx \pm 1$ et $q_0=1$.

Nous choisissons ici la taille du filtre spatial C_2 en ne considérant que la taille du spot diffracté visible dans le CCD en fonction de la diffraction qui se produit à travers C_2 sur la distance D . Comme la taille du diaphragme C est fixée, il est évident que la taille du filtre spatial C_2 , l'ouverture numérique dans le plan du CCD et l'objet annulaire O ont une grande influence sur la sensibilité. L'étude n'est pas détaillée car l'utilisation d'un matériau de référence pour l'étalonnage est fortement recommandée. La procédure expérimentale d'étalonnage est très simple et consiste à mesurer l'énergie diffractée dans le plan de l'image par rapport à l'intensité incidente en présence d'un matériau connu (de préférence non absorbant) quelles que soient les dimensions des ouvertures. Comme indiqué numériquement dans la Fig. 3.4.3, pour un déphasage NL modéré (< 1 rad), en faisant varier l'intensité de l'incident l'énergie diffractée suit une forme quadratique, caractérisant ainsi une fois pour toutes la configuration à utiliser avec de nouveaux matériaux à tester.

3.5 Conclusion

Nous présentons le montage Z-scan en champ sombre (DFZ-scan) comme une nouvelle technique d'imagerie combinant la méthode Z-scan à la microscopie en champ noir afin de mesurer les non-linéarités optiques. Des résultats numériques et expérimentaux sont donnés pour valider cette méthode. L'image du déphasage induit est résolue dans l'espace sans introduction d'une configuration interférométrique complexe. Une étude numérique est développée pour définir les limites admissibles pour obtenir une mesure de la réfraction NL de façon fiable en présence d'une forte absorption NL. De plus, les résultats expérimentaux montrent que la sensibilité ($S=20$) peut être au moins 50 fois plus élevée par rapport à la méthode Z-scan conventionnelle ($S=0,4$ [3]).

Nous démontrons aussi la capacité de la méthode à mesurer les coefficients d'indice NL du troisième ordre en présence d'une absorption NL importante. Nous présentons nos résultats expérimentaux pour deux composés de molécules de porphyrine, connus pour avoir une absorption NL relativement élevée en régime picoseconde, à 532 nm, et permettant de tester les deux cas de réfraction NL positive et négative. De plus, nous montrons qu'il est possible d'augmenter la sensibilité de la méthode en introduisant une ouverture circulaire numérique dans le plan image. Les limitations sont discutées pour traiter optiquement un signal NL réfractif pur, peu soumis à l'influence de l'absorption NL.

En résumé, la faisabilité qui en résulte est très encourageante puisque nous avons réussi à valider cette technique. Enfin, il est concevable que cette technique puisse être appliquée un

jour dans un microscope conventionnel à champ sombre éclairé par un faisceau laser adapté pour caractériser des couches minces placées sur un système piézoélectrique. D'autres applications potentielles peuvent être développées en microscopie à balayage laser pour la caractérisation optique NL des couches minces et de la microscopie optique pour étudier les propriétés des matériaux NL à l'échelle nanométrique.

Chapitre 4 - Caractérisation non linéaire de certains solvants et milieux liquides

4.1 Introduction

Les phénomènes spatiaux NL résultant de la propagation d'un faisceau laser intense dans un milieu Kerr ont été largement étudiés depuis de nombreuses années. On peut citer, entre autres études, celles portant sur les effets d'autofocalisation, la formation de solitons [54] ou la filamentation ([55, 56, 57]). Ce dernier cas se produit lorsque la puissance crête du laser est supérieure à ce que l'on nomme la puissance critique, P_{crit} . Les indices de réfraction NL et les coefficients d'absorption NL, résultant de l'absorption multiphotonique, sont des paramètres clés dans ces processus, car ils régissent chaque effet optique NL. Leur mesure est donc d'une importance primordiale. Outre l'étude des phénomènes spatiaux NL, la caractérisation optique NL des matériaux suscite depuis des décennies une grande attention de la part de la communauté scientifique. Ainsi de nombreux matériaux en vrac, liquides et gazeux, ont-ils été caractérisés, principalement à l'aide des techniques bien connues telles que celles que nous avons étudiées précédemment à base de la technique Z-scan [4, 12]). Néanmoins, on peut citer d'autres méthodes basées sur l'effet Kerr [58, 59], sur la génération de supercontinuum [60], ou sur des mesures interférométriques [14]. De nombreuses applications, couvrant de nombreux domaines, ont émergé de ces études. En particulier, ont été signalées des applications dans les systèmes laser [61] ou les télécommunications [62]. L'altération des matériaux résultant de cette propagation a également été envisagée avec, par

exemple, des applications en chirurgie médicale [63] ou en ablation laser sous-marine [64]. Depuis une décennie, les colloïdes et les structures à points quantiques (QD) ont également montré leur potentiel pour l'observation efficace des effets spatiaux NL [65, 66]). Ces structures sont constituées de nanomatériaux, principalement des semi-conducteurs, qui sont en suspension dans un solvant [67]. En conséquence, il a été démontré que l'amplitude et le signe des non linéarités globales de ces structures peuvent être entièrement contrôlés par les semi-conducteurs qui les composent. La taille, la concentration et la forme des QD ainsi que le solvant utilisé influencent également les non-linéarités [68]. Ce comportement permet de concevoir les structures pour la génération de propriétés NL quasiment à la demande. Le fonctionnement de ces structures pourrait ainsi être envisagé. Très récemment, la propagation NL de faisceaux plus exotiques a été théorisée, y compris les azimutons et les colliers de faisceaux [69], qui pourrait permettre un guidage tout optique parallèle [70]. Les simulations, expériences et résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet des publications [71, 76].

4.2 Mesure des non linéarités optiques de l'eau, de l'éthanol et du tétrahydrofurane (THF) dans l'UV [71]

Parmi tous les liquides, l'eau, l'éthanol et le tétrahydrofurane (THF) sont parmi les trois solvants les plus utilisés en raison de leur grande solubilité et de leurs coefficients NL relativement faibles. Leurs non-linéarités ont été entièrement caractérisées dans les domaines du visible et de l'infrarouge (IR) ([47, 72, 73, 74]). Cependant, les études faisant état de leur caractérisation dans le domaine de l'ultraviolet (UV) sont très rares. A notre connaissance, leur

caractérisation n'a été étudiée qu'autour de 400 nm et pour l'eau seulement [60]. L'effet Kerr dans le solvant qui fausse l'estimation correcte des non-linéarités de troisième ordre des solutés n'a pas été suffisamment souligné dans la littérature. Nous avons caractérisé entièrement les solutions d'eau, d'éthanol et de THF dans le domaine UV à 355 nm. Nous avons mesuré les indices de réfraction NL à l'aide de la méthode D4 σ -Z-scan [12] et les coefficients d'absorption NL sont déterminés à l'aide de la technique habituelle de Z-scan « Open aperture » (OA) [4]. Enfin, la puissance critique, au-dessus duquel se produit la filamentation, est donnée à partir de ces mesures. Ce dernier paramètre est d'une grande importance pour le développement d'applications ainsi que pour des études plus fondamentales, car une puissance du laser en dessous ou au-dessus de ce seuil est souvent requise.

Nos mesures ont été effectuées à l'aide d'un laser Nd:YAG à une fréquence de tir de 10 Hz délivrant des impulsions 10 ps (largeur à mi-hauteur) à 355 nm. La méthode D4 σ -Z-scan et sa configuration expérimentale utilisée ont été présentés dans le chapitre 2.

Pour tenir compte des contributions à la fois des parois de la cuve et du solvant, le déphasage NL total s'écrit comme : $\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_c + \Delta\varphi_s$ où l'indice c représente la cellule et s le solvant. Ceci conduit à l'indice de réfraction NL effectif du solvant :

$$\text{i.) sans l'absorption NL : } n_{2s} = \frac{(\lambda\Delta\varphi_0/2\pi I_0) - n_{2c}L_c}{L_s} \quad (4.2.1)$$

$$\text{ii.) avec l'absorption NL : } n_{2s} = \frac{[(\lambda\Delta\varphi_0/2\pi I_0) - n_{2c}L_c]q_0}{L_s \log(1+q_0)} \quad (4.2.2)$$

où I_0 est l'intensité focale maximale sur l'axe, $L_s = 2$ mm, l'épaisseur du solvant, $L_c = 2,46$ mm, l'épaisseur totale du quartz constituant les parois de la cuve, et $q_0 = C_2 I_0 L_s$.

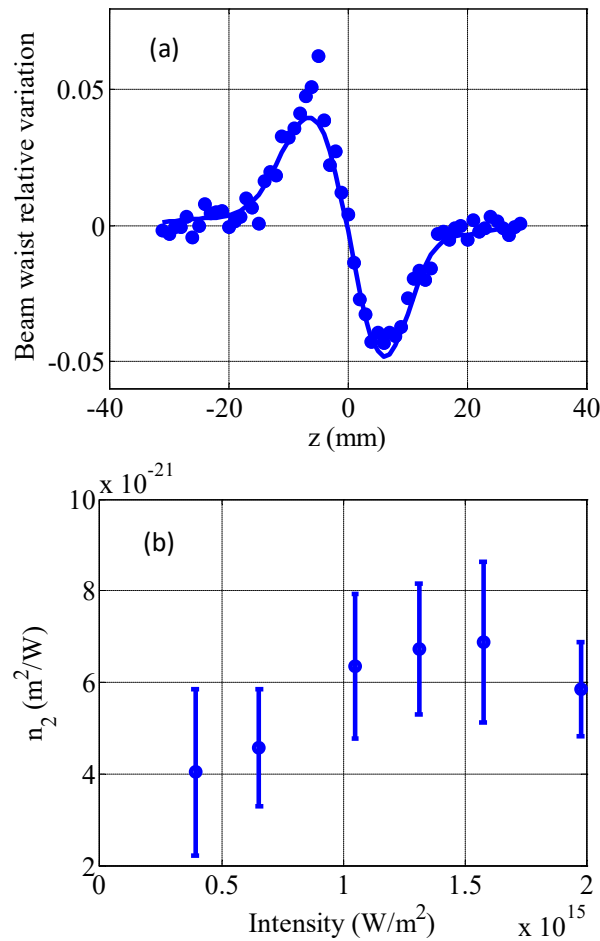


Fig. 4.2.1 : (a) Variation relative de la taille du faisceau en fonction de z à $I_0 = 198 \text{ GW/cm}^2$ en utilisant la cuve vide (2,46 mm d'épaisseur) à 355 nm (points bleus : acquisitions expérimentales ; ligne continue : ajustement) ;(b) Variation correspondante de l'indice de réfraction Kerr avec l'intensité (cuve vide).

La Fig. 4.2.1 (a) montre un exemple de BWRV (variation relative de la taille du faisceau) en fonction de z pour la cuve vide avec $I_0 = 198 \text{ GW/cm}^2$. Les points sont les acquisitions et la ligne représente l'ajustement, donnant $n_{2c} = (0,6 \pm 0,1) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$. Ceci est en accord, compte tenu des incertitudes expérimentales, avec les travaux antérieurs effectués avec des cellules de quartz similaires à différentes longueurs d'onde [11], pour lesquels nous avons trouvé $n_{2c} = (0,44 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{W}$ et $n_{2c} = (0,81 \pm 0,16) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ à 532 nm et à 1064 nm, respectivement. Ce résultat confirme l'indice de réfraction NL

presque constant et très faible du quartz, de l'UV à l'IR proche. La figure 4.2.1 (b) montre la mesure du coefficient de réfraction NL n_2 avec une intensité variant de 39 GW/cm² à 198 GW/cm². Compte tenu des incertitudes de mesure, l'indice Kerr reste constant pour des intensités allant jusqu'à 198 GW/cm². L'évolution est relativement stable, donnant une valeur moyenne autour de $(0,6 \pm 0,2) \times 10^{-20}$ m²/W. Ceci indique que les non-linéarités d'ordre supérieur du quartz sont négligeables dans l'UV.

L'absorption NL a aussi été étudiée pour la cuve seule et les trois solvants. Il a été trouvé, pour la cuve, l'eau et l'éthanol, des coefficients d'absorption NL négligeables ($C_2 < 0,01 \times 10^{-11}$ m/W). Cependant, pour le THF, comme le montre la Fig. 4.2.2, l'absorption NL ne peut pas être ignorée. L'absence d'absorption NL dans la cuve seule permet de considérer que le coefficient C_2 obtenu n'est dû qu'au THF. Pour une intensité allant jusqu'à 150 GW/cm², l'absorption à deux photons reste constante autour d'une valeur moyenne $C_2 = (0,04 \pm 0,01) \times 10^{-11}$ m/W.

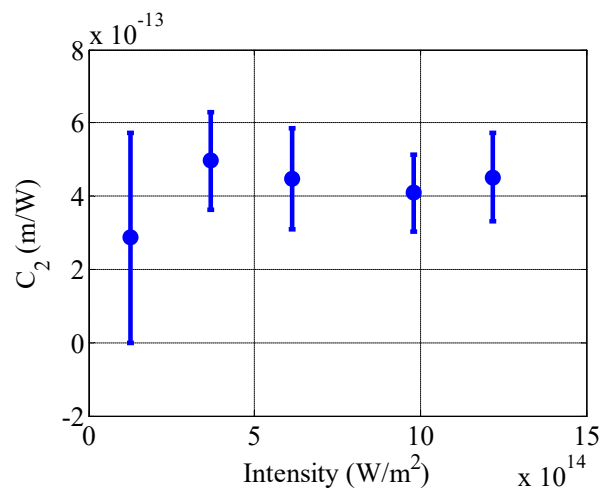


Fig. 4.2.2 : Variation du coefficient d'absorption à deux photons avec l'intensité pour le THF à 355 nm.

Les non-linéarités Kerr des solvants ont été caractérisées ensuite. D'abord, la cuve en

quartz a été remplie d'eau. Les résultats sont présentés à la Fig. 4.2.3. Si l'on considère à la fois les contributions dues aux parois de la cuve et de l'eau, l'indice de réfraction NL reste constant, $n_{2tot} = (2,3 \pm 0,8) \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{W}$ (voir Fig. 4.2.3 (b)). Comme l'absorption NL de l'eau est négligeable, en suivant l'Eq. (4.2.1), on extrait l'indice de réfraction de l'eau seule : il est presque constant, $n_{2w} = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{W}$ pour I_0 inférieur à $200 \text{GW}/\text{cm}^2$. Cette valeur est en bon accord avec une étude précédente réalisée à une longueur d'onde de 407nm [60]. Plus intéressant encore, la valeur constante de l'indice de Kerr par rapport à l'intensité du laser, révèle qu'aucune non-linéarité optique d'ordre supérieur n'est présente pour l'eau sous rayonnement UV jusqu'à $200 \text{GW}/\text{cm}^2$. Enfin, comme prévu, cette valeur est légèrement supérieure à celles trouvées à 532nm ($n_{2w} = (0,96 \pm 0,24) \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{W}$) et 1064nm ($n_{2w} = (0,8 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{W}$) [47]. La comparaison dans l'IR est effectuée à des intensités supérieures à $4 \times 10^{15} \text{W}/\text{m}^2$ où le rapport signal/bruit (S/N) est suffisant pour assurer des valeurs n_2 efficaces fiables dans la Fig. 4 de la référence [47]. Dans l'étude précédente, le faible rapport signal/bruit à des intensités plus faibles dans cette dernière figure inclinait vers l'origine la ligne de régression linéaire correspondant à la réponse du cinquième ordre de l'eau, rendant la valeur n_2 très faible. Actuellement, avec les améliorations apportées au programme de traitement d'images pour supprimer le bruit du CCD et en ne considérant que les pixels dont les niveaux de gris sont supérieurs à 10% du maximum dans les images acquises, les résultats sont plus fiables. Une correction de cette valeur a d'ailleurs fait l'objet d'un erratum [75]. Finalement, il apparaît que l'indice Kerr de l'eau diminue avec la longueur d'onde. Cela montre une dépendance de la dispersion normale de n_2 comme cela avait déjà été

observé pour l'indice linéaire.

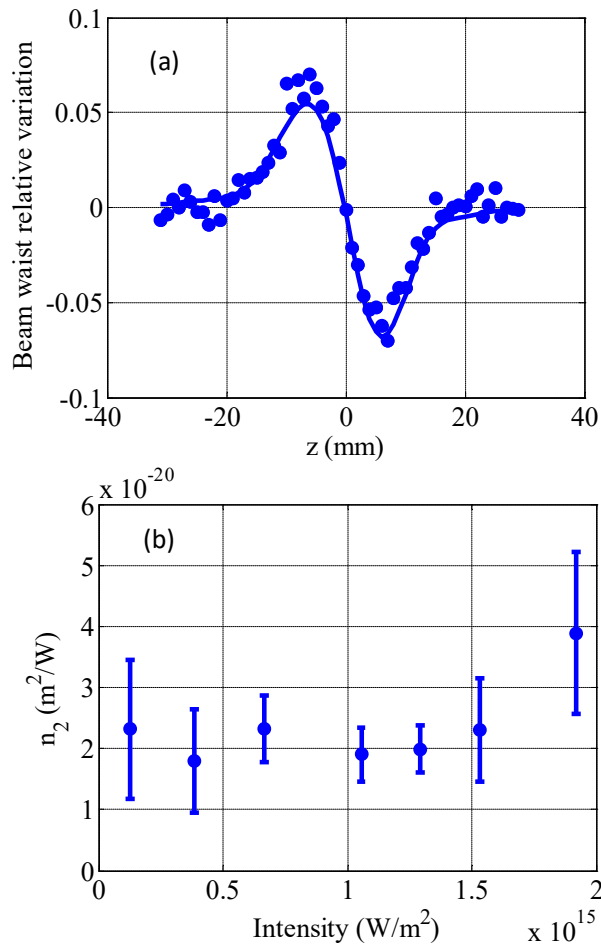


Fig. 4.2.3 : (a) Variation relative de la taille du faisceau en fonction de z à $I_0 = 105 \text{ GW}/\text{cm}^2$ en présence de la cuve (2,46 mm d'épaisseur) avec 2 mm d'eau à 355 nm (points : acquisitions expérimentales ; ligne pleine : ajustement) ; b) Variation du coefficient de réfraction NL effectif mesurée en fonction de l'intensité.

La même procédure expérimentale a été ensuite appliquée pour l'éthanol et le THF. La Fig. 4.2.4 résume les résultats. Les valeurs obtenues restent constantes dans l'intervalle compris entre 20 et $150 \text{ GW}/\text{cm}^2$. Compte tenu des contributions dues aux parois de la cellule et au liquide, l'indice NL de réfraction total est $n_2 = (2,5 \pm 0,6) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ pour l'éthanol et $n_2 = (3,0 \pm 0,7) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ pour le THF. Selon l'Eq. (4.2.1), l'indice de réfraction NL est $n_{2e} = (1,7 \pm 0,3) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ pour l'éthanol pur qui est 10 fois

inférieur à celui obtenu dans l'infrarouge ($n_{2e} = 18 \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{W}$ à 1064 nm) [72]. Dans la référence [72] les mesures ont été effectuées selon un étalonnage considérant la valeur n_2 donnée par [4] pour le CS_2 . Ici, les mesures sont effectuées sans étalonnage par rapport à un matériau de référence, mais en suivant la mesure de l'intensité absolue dans la région focale, comme cela est décrit dans la référence [11]. Ainsi qu'il est indiqué dans celle-ci, suivre cette procédure pour la caractérisation de CS_2 conduit à un indice de réfraction Kerr 7,5 fois inférieur à celui rapporté dans [4]. Si l'on considère, en outre, que dans l'étude précédente de l'éthanol, réalisée dans le domaine IR [72], la réponse NL de la paroi de la cellule n'a pas été prise en compte, cela explique la différence d'un ordre de grandeur entre les indices Kerr dans les domaines UV et IR. En résumé, compte tenu des erreurs expérimentales, il n'est pas possible de voir une différence entre le n_2 de l'éthanol mesuré dans l'UV et celui mesuré dans l'IR.

Les résultats obtenus pour le THF et représentés à la Fig. 4.2.4 (b) doivent être analysés en tenant compte de l'influence de l'absorption NL. En utilisant l'Eq. (4.2.2), nous avons trouvé $n_{2T} = (2,1 \pm 0,7) \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{W}$, ce qui est une valeur voisine de celle obtenue à 820 nm en régime femtoseconde ($n_{2T} = 2,3 \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{W}$) par d'autres expérimentateurs [73].

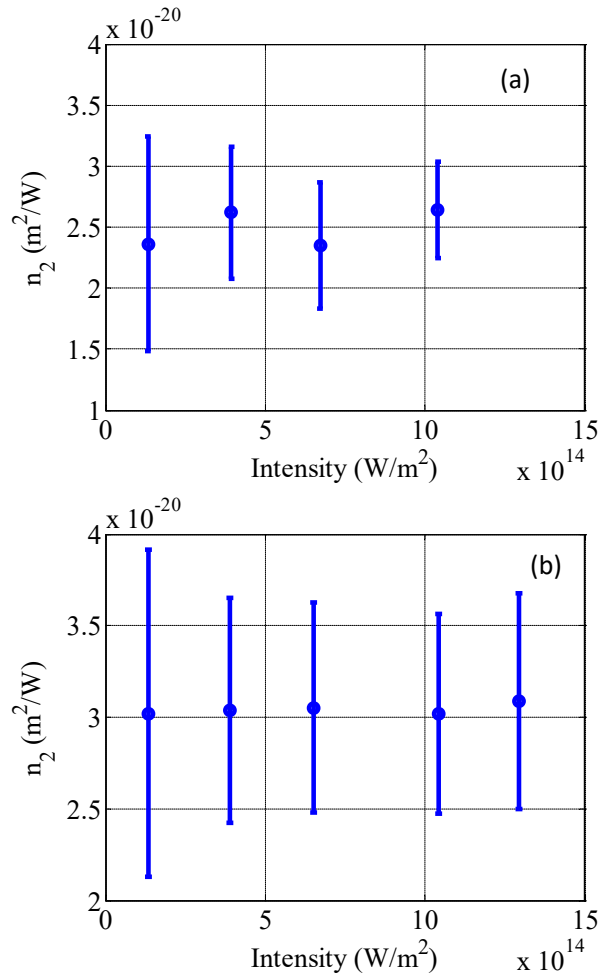


Fig. 4.2.4 : Variation de l'indice de réfraction NL à 355 nm en fonction de l'intensité pour une cuve de 2,46 mm d'épaisseur en quartz remplie (a) de 2 mm d'éthanol et (b) de 2 mm de THF.

Enfin, n_0 étant toujours l'indice de réfraction linéaire, la puissance critique au-dessus de laquelle se produit la filamentation dans le matériau est $P_{crit} = (3,77\lambda^2)/(8\pi n_0 n_2)$ [24]. Ce paramètre est d'une grande importance pour de nombreuses études et applications potentielles. En tenant compte de la dispersion chromatique de n_0 avec la longueur d'onde du laser, on obtient $P_{crit} = 0,66$ MW pour l'eau à 355 nm. Cette valeur est en bon accord avec une étude réalisée par ailleurs [74] à une longueur d'onde de 407 nm avec des impulsions sub-picosecondes. Les puissances critiques correspondantes pour l'éthanol et le THF sont

$P_{crit} = 0,49 \text{ MW}$ et $P_{crit} = 0,39 \text{ MW}$, respectivement. Tous les résultats sont résumés dans le tableau 4.2.1.

| | H ₂ O | C ₂ H ₅ OH | THF |
|------------------------------------|------------------|----------------------------------|-----------------|
| $n_2(10^{-20}\text{m}^2/\text{W})$ | $1,3 \pm 0,2$ | $1,7 \pm 0,3$ | $2,1 \pm 0,7$ |
| $C_2(\text{cm}/\text{GW})$ | <0,01 | <0,01 | $0,04 \pm 0,01$ |
| $P_{crit}(\text{MW})$ | 0,66 | 0,49 | 0,39 |

Tableau 4.2.1: Coefficients NL mesurés à 355 nm pour l'eau, l'éthanol et le THF.

4.3 Mesure des non linéarités optiques de points quantiques (“quantum dots”) à base de graphène [76]

Les premières études théoriques sur le graphène, constitué d’une seule feuille d’atomes de carbone disposés en réseau alvéolaire, remontent à plus de soixante-dix ans et ont été réalisées dans le contexte de l’étude du graphite [77]. Cependant, la première caractérisation du graphène seul n’a été réalisée qu’en 2004 [78]. Depuis lors, le graphène a attiré beaucoup d’attention en raison de ses propriétés uniques et de son large potentiel pour de nombreuses applications [79]. Les propriétés électroniques du graphène ont d’abord inspiré la plupart des chercheurs. En raison de son expansion bidimensionnelle infinie, il existe pour les électrons une relation linéaire entre l’énergie et la quantité de mouvement. Ils sont donc nommés fermions de Dirac sans masse [80]. De plus, les bandes de valence et de conduction du graphène se chevauchent légèrement, ce qui fait de ce matériau un semi-conducteur à bande interdite nulle. Ces propriétés font du graphène un bon candidat pour des applications en

nanoélectronique [81]. Le graphène présente également des caractéristiques optiques NL remarquables qui sont de plus en plus utilisées en photonique [82]. Il a été largement utilisé comme absorbant saturable dans les modulateurs ou dans les lasers à verrouillage de mode [83, 84]. Des études théoriques et expérimentales ont également prédit une non linéarité élevée et large bande et, en particulier, un indice de réfraction NL élevé [85, 86, 87, 59]. Enfin, le graphène est compatible avec les procédés de fabrication CMOS, une propriété très prometteuse pour toutes les applications de traitement de signaux optiques intégrés. Ainsi, le graphène a-t-il été récemment déposé avec succès sur des guides d'ondes nanophotoniques en silicium, entraînant une modification de la non linéarité de la structure globale [88].

Outre les études sur les films de graphène, les QD à base de carbone ont également suscité un vif intérêt. Ceux-ci sont maintenant largement utilisés pour leurs propriétés photoluminescentes [89] et sont très prometteurs pour des applications dans le traitement du signal tout optique. Des études numériques ont montré que leurs propriétés optiques NL pouvaient être entièrement contrôlées par la taille [90], la forme et la concentration des QD, ce qui permettait d'obtenir des propriétés optiques NL quasiment à la demande [68]. En particulier, les nano-diamants et les QD carbonés ont été caractérisés [91]. Il a été montré qu'en raison de leur rapport sp^2/sp^3 spécifique d'atomes de carbone liés, ils présentaient des propriétés NL différentes [92]. Dans les deux dernières références les auteurs ont trouvé une réfraction NL négative en régime picoseconde et nanoseconde dans le domaine du visible alors que seuls les nano-diamants ont montré une absorption NL en régime nanoseconde tant dans le domaine visible que dans l'infrarouge. Cette absorption a été attribuée à l'absorption

saturable inverse (RSA) [91, 93]. Les points quantiques de carbone offrent également la possibilité d'être dopés ou d'ancrer d'autres espèces chimiques afin d'améliorer leurs propriétés NL [94, 95]. En plus de ces études, des familles de graphène à points quantiques ont également été explorées [96]. Les structures de nano-plaques d'oxyde de graphène, composées de quelques couches de graphite à structure hautement cristalline, et les points quantiques d'oxyde de graphène, composés de bandes allongées de graphène à bords droits, ont été considérés ainsi que leurs formes réduites correspondantes, en particulier les structures à points quantiques de graphène (GQD) [97]. Les GQD que nous avons étudiés sont constitués de couches de graphène d'une épaisseur maximale de 100 nm, allant du simple au dixième. Comme la plupart des points quantiques à base de carbone, ils sont d'une faible toxicité, d'une photoluminescence, d'une stabilité chimique de quelques mois et leurs propriétés de confinement quantique sont élevées. Par conséquent, les GQD ont pu être utilisés avec succès pour des applications biologiques [98], optoélectroniques [99] et environnementales [100]. Les études de leurs propriétés NL se sont toutefois surtout concentrées sur les propriétés d'absorption NL dans les domaines du visible et de l'infrarouge. Toutes les structures considérées présentaient une bande d'absorption de transition typique π - π^* avec un maximum dans la plage (230 – 270 nm). L'excitation autour de 532 nm étant résonante avec cette bande d'absorption par le processus d'absorption multiphotonique, d'importantes pertes NL ont été signalées et attribuées à l'absorption à deux photons et au processus de diffusion NL pour des intensités laser incidentes élevées [96, 101]. L'absorption NL a également été rapportée théoriquement dans le domaine infrarouge pour des longueurs d'onde comprises

entre 2 et 6 μm [102]. Les propriétés de réfraction NL de ces structures à points quantiques n'ont été que brièvement rapportées expérimentalement dans des plages de longueurs d'onde éloignées de la bande d'absorption de transition $\pi\text{-}\pi^*$, révélant un faible comportement de réfraction NL [96]. Enfin, il convient de mentionner une étude numérique récente, dans laquelle les propriétés optiques linéaires et NL des GQD ont été étudiées en termes de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité [90].

Nous considérons maintenant les GQD fluorescents dans le bleu et disponibles dans le commerce (STREM Chemical Incorporation). Ils se présentent en suspension dans l'eau à une concentration de 1 mg/ml. Les QD sont composés de quelques couches de graphène d'une épaisseur maximale de 100 nm et d'un diamètre autour de 5 nm. Le confinement quantique fort des excitons dans ces points quantiques permet l'ouverture de la bande interdite dans les structures électroniques. Pour confirmer ce comportement, nous caractérisons d'abord les propriétés optiques linéaires de ces GQD. Le spectre de transmittance d'un échantillon de 2 mm d'épaisseur est représenté sur la Fig. 4.3.1 (a). Ce spectre révèle une bande d'absorption centrée à 347 nm. Cette bande représente les absorptions typiques d'un système pi aromatique responsable de la fluorescence [103]. Nous avons excité ensuite la solution de GQD par des impulsions laser picosecondes (ps) centrées à 355 nm, ce qui est très proche de la bande d'absorption. Le spectre de photoluminescence obtenu, représenté dans la Fig. 4.3.1 (b), présente une émission maximale dans le bleu à 486 nm, ce qui est conforme aux caractéristiques figurant dans le catalogue de vente des GQD [104]. La largeur de longueur d'onde d'émission de la photoluminescence est d'environ 100 nm (largeur totale à mi-

hauteur).

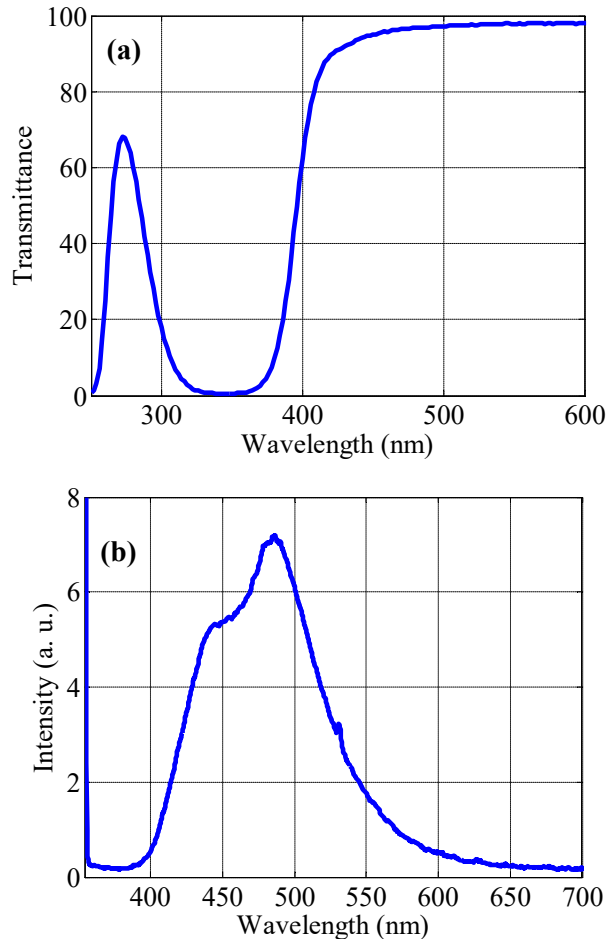


Fig. 4.3.1 : (a) Spectre de transmission d'une solution de 2 mm de GQD à une concentration de 1 mg/ml dans l'eau. Absorption maximale à 347 nm ; (b) Photo-luminescence des GQD excités à 355 nm en régime ps. La première ligne verticale est la longueur d'onde du laser incident. Emission maximale à 486 nm.

La méthode D4 σ -Z-scan et la configuration expérimentale utilisée ont déjà été présentées dans le chapitre 2. Nous caractérisons d'abord la réponse NL des GQD dans le domaine de l'UV à une longueur d'onde de 355 nm, c'est-à-dire dans la bande d'absorption. Les résultats expérimentaux et les ajustements qui ont permis de faire les mesures sont représentés à la

Fig. 4.3.2 (a) pour l'indice de réfraction NL et à la Fig. 4.3.2 (b) pour son absorption. Les points rouges représentent les données expérimentales obtenues pour une solution de GQD de 1 mm d'épaisseur dans l'eau sous une intensité laser de 12 GW/cm^2 . Les carrés bleus sont les données expérimentales correspondantes à une cellule de 2 mm d'épaisseur remplie d'eau désionisée dans les mêmes conditions expérimentales. Pour les signaux de réfraction NL (BWRV) et les profils Z-scan relatifs à l'absorption NL, on peut observer une très bonne concordance entre les données expérimentales et les profils théoriques. Nous remarquons clairement l'influence des GQD dans le signal NL. Compte tenu de la réponse d'absorption NL (Fig. 4.3.2 (b)), la transmission des GQD augmente lorsque l'échantillon se déplace près du point focal, c'est-à-dire lorsque l'intensité lumineuse incidente augmente. C'est sans doute la signature d'un comportement d'absorption saturable qui peut être caractérisé par une valeur négative du coefficient d'absorption NL, $C_2 = (-1,4 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{ m/W}$. La transmission NL en fonction de l'augmentation de l'intensité lumineuse peut également être ajustée à l'aide d'un paramètre nommé intensité de saturation et défini comme l'intensité optique nécessaire pour réduire l'absorption à la moitié de sa valeur initiale. Ceci donne une intensité de saturation égale à $I_s = 4,36 \text{ GW/cm}^2$, qui est comparable à des matériaux tels que les nanotubes de carbone [105] et quatre ordres de grandeur supérieure aux valeurs obtenues pour les films de graphène [106]. En effet, l'intensité de saturation pourrait être modulée sur une large gamme en variant le nombre de couches de graphène. Comme prévu, aucune signature d'absorption NL n'a été trouvée pour l'eau contenue dans la cuve (courbes en bleu de la Fig. 4.3.2 (b)) dans les mêmes conditions expérimentales. Par ailleurs plusieurs mesures ont été faites avec la cuve

vide qui nous ont permis de déduire l'indice NL de la silice fondue à 355 nm, $n_{2c} = (0,6 \pm 0,15) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$, et une absorption NL négligeable. Ensuite, selon l'Eq. (4.2.2) avec absorption NL, nous avons trouvé pour les GQD en suspension dans l'eau présentent un indice de réfraction NL $n_{2GQD} = (5,7 \pm 1,2) \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$. Notons que l'indice de réfraction NL correspondant à l'eau pure est 40 fois inférieur : $n_{2w} = (1,4 \pm 0,4) \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{W}$.

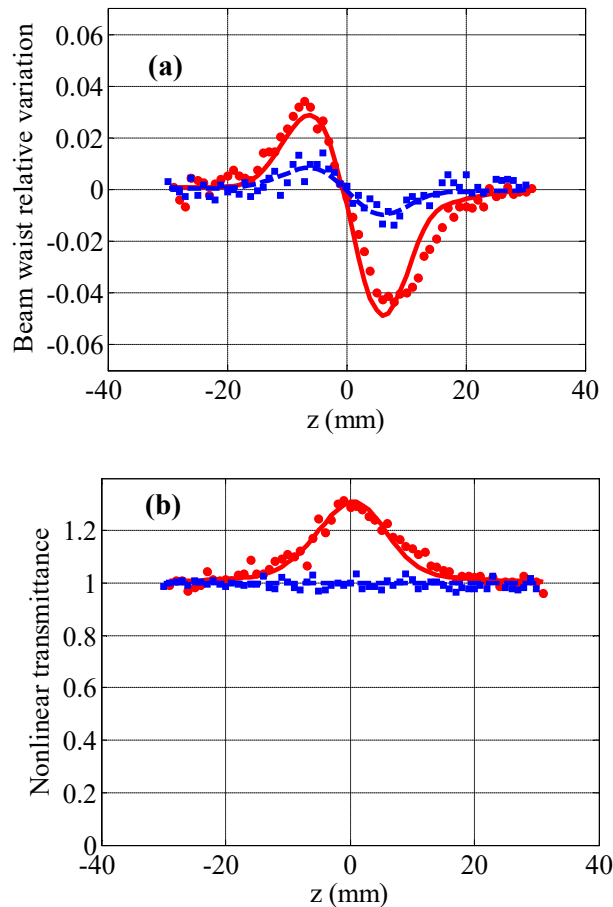


Fig. 4.3.2 : Réponse NL à 355 nm d'une solution de GQD de 1 mm d'épaisseur à 1mg/ml (points rouges) et de 2 mm d'eau pure (carrés bleus) à la même intensité : $12 \text{ GW}/\text{cm}^2$; (a) réfraction NL ; (b) absorption NL. Les lignes pleines et pointillées sont les ajustements numériques permettant la mesure.

Nous caractérisons ensuite la réponse NL des GQD, loin de la bande d'absorption, dans

le domaine visible et infrarouge à des longueurs d'onde de 532 nm et 1064 nm , respectivement. À ces deux longueurs d'onde, la réponse NL des GQD est similaire à celle de l'eau pure contenue dans la cuve. Pour illustrer ce comportement, un exemple des résultats expérimentaux et simulations numériques correspondantes est présenté aux Figs. 4.3.3 (a) et (b) pour la longueur d'onde 1064 nm. Par conséquent, ces GQD n'ont pas de réponse NL significative dans les domaines du visible et de l'infrarouge, loin de la bande d'absorption ($C_2 < 0,01 \times 10^{-11} \text{m/W}$).

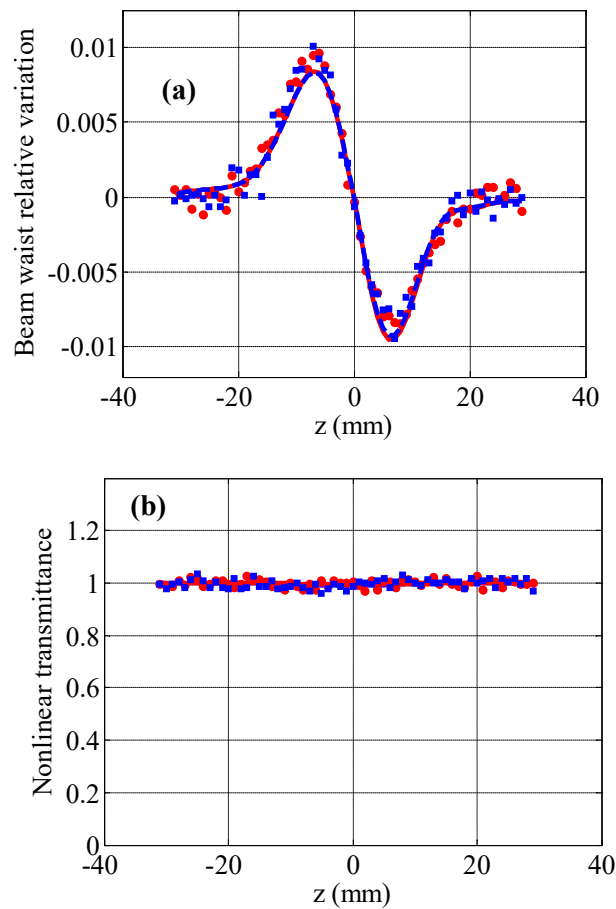


Fig. 4.3.3 : La réponse NL à 1064 nm d'une solution de GQD dans une cuve de 2 mm d'épaisseur (pointss rouges) et de l'eau pure dans une cuve de 2 mm d'épaisseur (carrés bleus) à la même intensité : 69 GW/cm^2 ; (a) réfraction NL ; (b) absorption NL. Les lignes pleines et pointillées sont les ajustements des mesures.

Contrairement à la réponse NL large bande du graphène [107], le confinement tridimensionnel des excitons dans les points quantiques modifie largement la configuration électronique et donc les propriétés optiques NL du graphène. Celui-ci se comporte principalement comme des nanotubes de carbone semi-conducteurs [108]. Les propriétés NL des GQD ne sont donc significatives que dans la région proche de la bande d'absorption. Comme les résonances aiguës des GQD sont directement liées à la taille des points quantiques,

on s'attend à ce que la position de la réponse NL maximale des GQD puisse être décalée du point de vue spectral, en fonction des applications souhaitées.

Les indices NL, obtenus à partir des signaux BWRV avec la cuve vide, sont $n_{2c} = (0,8 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ à 532 nm et $n_{2c} = (0,65 \pm 0,15) \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{W}$ à 1064 nm. Selon l'Eq. 4.2.1 (sans absorption NL), on obtient le même indice de réfraction NL pour l'eau et pour la solution de GQD à 532 nm : $n_{2w/GQDs} = (1,5 \pm 0,4) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$. À 1064 nm, les résultats pour l'eau et les GQD en solution sont très proches aussi: $n_{2w} = (0,65 \pm 0,15) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ et $n_{2GQD} = (0,8 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$. Toutes les mesures expérimentales obtenues sont reportées dans le tableau 4.3.1 ci-dessous.

| λ (nm) | Matériau | I_0 (GW/cm ²) | L (mm) | α (m ⁻¹) | $n_2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ | C_2 (cm/GW) |
|----------------|--------------------------|-----------------------------|--------|-----------------------------|--|----------------|
| 355 | SiO ₂ (cell.) | 36 - 187 | 2,46 | 0 | $0,60 \pm 0,15$ | < 0,01 |
| 355 | H ₂ O | 12- 144 | 2 | 0 | $1,4 \pm 0,4$ | < 0,01 |
| 355 | GQD | 2,5 - 26 | 1 | 2525 | 57 ± 12 | $-1,4 \pm 0,4$ |
| | | | | | | |
| 532 | SiO ₂ | 80 - 161 | 2,46 | 0 | $0,8 \pm 0,2$ | < 0,01 |
| 532 | H ₂ O | 79 - 160 | 2 | 0 | $1,5 \pm 0,4$ | < 0,01 |
| 532 | GQD | 75 - 166 | 2 | 12 | $1,5 \pm 0,4$ | < 0,01 |
| | | | | | | |
| 1064 | SiO ₂ | 23 - 301 | 2,46 | 0 | $0,65 \pm 0,15$ | < 0,01 |
| 1064 | H ₂ O | 67 - 117 | 2 | 0 | $0,65 \pm 0,15$ | < 0,01 |
| 1064 | GQD | 11 - 115 | 2 | 8 | $0,8 \pm 0,2$ | < 0,01 |

Tableau 4.3.1: GQD dans l'eau à une concentration de 1 mg/ml. Valeurs moyennes des coefficients NL mesurés à différentes longueurs d'onde. La troisième colonne indique la plage des intensités incidentes utilisée pour la mesure. α , n_2 et C_2 représentent respectivement l'absorption linéaire, l'indice de réfraction NL et le coefficient d'absorption NL.

Les valeurs des coefficients NL tiennent compte des contributions du graphène et de l'eau. Pour déterminer le coefficient de réfraction et d'absorption NL d'une seule nano-feuille de graphène à partir de laquelle les points quantiques sont constitués, nous nous concentrons ensuite sur la réponse dans l'UV où le signal est significatif. L'approximation de l'échantillon

mince nous permet de négliger la diffraction du faisceau laser à l'intérieur de la cuve. Le trajet de la lumière laser à travers le milieu NL peut donc être considéré comme un cylindre de volume : $V = S_{beam}L = \pi\omega_{0f}^2L$, où ω_{0f} est le beam-waist du faisceau dans le plan focal et S_{beam} , la surface correspondante. En utilisant les résultats du modèle de Maxwell-Garnett généralisé [109], en prenant en compte un très faible facteur de remplissage des nanoparticules ($f \ll 1$) et en considérant la valeur de la constante diélectrique hôte de l'eau (ce qui correspond à $n \approx 1,3$), inférieure à celle du GQD ($n \approx 2$), on peut constater que la susceptibilité NL effective du colloïde $\chi_{eff}^{(3)}$ varie linéairement avec f ce qui simplifie l'Eq. (3) dans la référence[90]. Elle se réduit finalement à :

$$\chi_{eff}^{(3)} = (1 - f)\chi_{solv}^{(3)} + f\chi_{GQD}^{(3)} \quad (4.3.1)$$

avec $f = S_{beam}L_{GQD}/S_{beam}L = L_{GQD}/(L_{GQD} + L_{solv})$, où L_{GQD} et L_{solv} sont respectivement les épaisseurs liées aux volumes des cylindres de base occupés par les nanoparticules et le solvant seul. Notons que $L = L_{GQD} + L_{solv}$, si l'on considère les nanoparticules empilées et assemblées côte à côte dans ce cylindre défini par la lumière incidente. Considérant la partie réelle de l'Eq. (4.3.1), il est aisé, en remplaçant f par sa valeur, de trouver l'expression suivante:

$$\text{Re}(\chi_{eff}^{(3)}) = [1 - L_{GQD}/(L_{GQD} + L_{solv})]\text{Re}(\chi_{solv}^{(3)}) + [L_{GQD}/(L_{GQD} + L_{solv})]\text{Re}(\chi_{GQD}^{(3)})$$
, ce qui équivaut à $(L_{GQD} + L_{solv})\text{Re}(\chi_{eff}^{(3)}) = L_{solv}\text{Re}(\chi_{solv}^{(3)}) + L_{GQD}\text{Re}(\chi_{GQD}^{(3)})$. Enfin, en multipliant les deux membres de cette dernière équation par $2\pi I_0/\lambda$, nous trouvons que :

$$\frac{2\pi n_2 I_0 L}{\lambda} = \frac{2\pi n_{2solv} I_0 L_{solv}}{\lambda} + \frac{2\pi n_{2GQD} I_0 L_{GQD}}{\lambda} \quad (4.3.2)$$

qui peut aussi s'écrire :

$$\Delta\varphi_T = \Delta\varphi_{solv} + \Delta\varphi_{GQD} \quad (4.3.3)$$

Cette relation est comprise d'un point de vue physique de la même manière que ce que nous avons pris en compte dans l'Eq. (4.2.2) : le déphasage total est égal à la somme des déphasages induits dans les parois de la cuve et le liquide à l'intérieur.

Comme la concentration de GQD est $C = 1 \text{ mg/ml}$, la masse totale des GQD suivant le trajet laser est $m = VC$. Le graphène ne contenant que du carbone, le nombre total d'atomes contenus dans le cylindre est donc donné par $N_{CT} = mN_A/M$, où N_A est la constante d'Avogadro et M est la masse molaire du carbone. Chaque nano-feuille de GQD de diamètre $d_{ns} = 5 \text{ nm}$ est composée de N_C atomes de carbone de diamètre $d_{atom} = 0,21 \text{ nm}$ disposés en nid d'abeilles. Aussi, $N_C = S_{GQD}/S_{atom} = \pi(d_{ns}/2)^2 / \left[\frac{3\sqrt{3}}{4} (d_{atom}/2)^2 \right]$ où S_{GQD} et S_{atom} sont les surfaces occupées par une nano-feuille de graphène et un atome de carbone. Ainsi, le nombre de nano-feuilles de graphène éclairées par le laser, N_{ns} , peut être estimé à $N_{ns} = N_{CT}/N_C$. Ces nano-feuilles sont réparties aléatoirement à l'intérieur d'un cylindre de longueur L et de section S_{beam} .

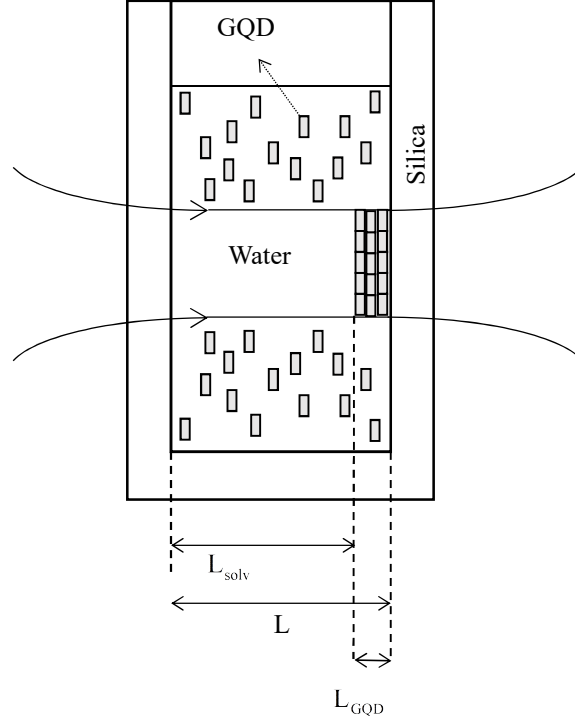


Fig. 4.3.4 : Faisceau lumineux dans la cellule avec les différents paramètres géométriques pris en compte pour le calcul du déphasage total. À l'intérieur du cylindre, les GQD sont considérés empilés, côte à côte, remplissant totalement le même cylindre avec une épaisseur L . Au-dessus et en dessous du faisceau, le même nombre de GQD, mais répartis aléatoirement.

Nous pouvons calculer le nombre de sections transversales contenant des nano-feuilles de graphène adjacentes uniformément réparties sur une surface égale à S_{beam} :

$$N_{section} = \frac{N_{ns}}{S_{beam}/S_{GQD}} = \frac{N_{ns}}{w_{of}^2/(d_{GQD}/2)^2} \quad (4.3.4)$$

Comme le $\Delta\varphi_{solv}$ est négligeable dans l'UV (tableau 4.3.1), nous pouvons considérer que le déphasage NL total $\Delta\varphi_T$ induit dans le matériau NL sur une longueur L par la lumière incidente est équivalent à celui obtenu par la somme des déphasages NL induits dans chaque nano-feuille uniformément réparties sur les $N_{section}$ sections adjacentes (voir Fig. 4.3.4) :

$$\Delta\varphi_T = \frac{2\pi I_0 L n_2 GQD}{\lambda} = \frac{2\pi I_0 N_{section} L_{nano} n_{2na}}{\lambda} \quad (4.3.5)$$

où L_{nano} est l'épaisseur d'une nano-feuille de graphène monocouche. L'indice de réfraction

NL d'une nano-feuille de GQD peut alors être simplifié :

$$n_{2nano} = \frac{n_{2GQD}L}{N_{section}L_{nano}} \quad (4.3.6)$$

En reportant l'expression de $N_{section}$ donnée par l'Eq. (4.3.4) dans l'Eq. (4.3.6), nous pouvons obtenir la relation simple :

$$n_{2nano} = \frac{n_{2GQD}M}{L_{nano}S_{atom}N_{AC}} \quad (4.3.7)$$

qui donne la valeur de l'indice de réfraction non linéaire pour une seule nano-feuille de graphène constituant les GQD. Notons que cette relation est indépendante des paramètres géométriques du faisceau incident et de l'épaisseur de la cellule, ce qui était attendu pour que l'expression analytique soit cohérente. La valeur de l'indice de réfraction non linéaire ne dépend donc que de la masse atomique du graphène et d'un rapport constant entre le n_{2GQD} mesuré et la concentration. Dans notre cas, en considérant une épaisseur de graphène monocouche typique $L_{nano} = 1,5 \text{ nm}$ [110], nous obtenons $n_{2nan} = 5,3 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$ à une longueur d'onde de 355 nm. Cette valeur est de signe opposé et de trois ordres de grandeur inférieure à celle trouvée dans la littérature pour le graphène monocouche, dans le domaine infrarouge [87, 88] et reste dans l'ordre de grandeur qui serait obtenu avec des matériaux massifs comme les verres de chalcogénure [53] ou le silicium dans l'infrarouge [111]. En suivant la même procédure et en supposant que l'absorption NL totale est la somme de l'absorption NL induite par chaque nano-feuille de graphène, on détermine le coefficient d'absorption NL d'une seule nano-feuille de graphène : $C_{2nan} = -1,3 \times 10^{-8} \text{ m/W}$.

Pour expliquer la réponse NL des GQD dans cette étude, nous considérons que la bande électronique peut être représentée schématiquement par un modèle à trois niveaux (*cf.*

Fig. 6.3.1 dans [24]). Lorsque le laser ultraviolet éclaire les GQD, les électrons suivent le chemin suivant : En raison de l'absorption importante, les électrons passent de l'état fondamental à un état excité, où la durée de vie est relativement longue. Par conséquent, avec une intensité lumineuse incidente suffisamment élevée, le taux d'excitation est tel que l'état fondamental se dépeuple complètement et l'absorption devient saturante. Ensuite, une relaxation non radiative des phonons rapides se produit et les électrons passent à un niveau plus bas d'où ils regagnent leur état de base en un intervalle de temps de l'ordre de la nanoseconde, c'est-à-dire supérieur à la durée de l'impulsion laser [91, 112, 113] ce qui provoque le phénomène de fluorescence.

4.4 Conclusion

Nous avons fait état de la caractérisation NL de l'eau, de l'éthanol et du THF sous haute irradiance UV à 355 nm en régime picoseconde en tenant compte de la réponse de la cuve en quartz pour chaque mesure. Pour les trois solvants considérés dans cette étude, les indices de réfraction NL restent constants ($n_{2w} = (1,3 \pm 0,2) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ pour l'eau, $n_{2e} = (1,7 \pm 0,3) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ pour l'éthanol et $n_{2T} = (2,1 \pm 0,7) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ pour THF) jusqu'à $150 \text{ GW}/\text{cm}^2$. Par conséquent, aucune non linéarité optique d'ordre supérieur n'est présente dans le domaine UV. Les coefficients d'absorption NL ont également été étudiés. Ils sont négligeables pour l'eau et l'éthanol, et très faibles pour le THF ($C_2 = 0,04 \pm 0,01 \text{ cm}/\text{GW}$). Enfin, la puissance critique reste inférieure à 1 MW pour les trois solvants. Nous avons aussi caractérisé la réponse NL des GQD en suspension dans l'eau. Nous avons

observé que l'indice de réfraction Kerr et l'absorption NL ne sont significatifs que dans le domaine UV à 355 nm, très proche de la bande d'absorption linéaire. Aucune réponse NL n'est présente dans les régions visible et infrarouge. À 355 nm, nous avons mis en évidence un effet d'absorption saturable qui a été caractérisé par un coefficient d'absorption NL négatif : $C_2 = (-1,4 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{m/W}$. L'indice de réfraction NL a été mesuré pour cette concentration : $n_{2GQD} = (5,7 \pm 1,2) \times 10^{-1} \text{ m}^2/\text{W}$. À partir de ces mesures et grâce à un modèle simple, nous avons estimé l'indice de réfraction NL et les valeurs d'absorption NL d'une nano-feuille de graphène monocouche constituant les GQD : $n_{2nano} = 5,3 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{W}$ et $C_{2nan} = -1,3 \times 10^{-8} \text{m/W}$. La valeur obtenue de l'indice Kerr est du même ordre de grandeur que celle des matériaux massifs. De plus, nous avons trouvé que la réfraction NL est focalisante. Elle est trois ordres de grandeur inférieure à celle que l'on trouve dans la littérature pour le graphène monocouche dans le domaine infrarouge. Nous nous attendons à ce que cette première étude puisse en favoriser plusieurs autres en considérant d'autres matériaux monocouches et du point de vue applicatif pour la fonctionnalisation de ces structures dans les dispositifs optoélectroniques.

Chapitre 5 - Caractérisation non linéaire des ordres supérieurs

5.1 Introduction

L'étude des non-linéarités des ordres supérieurs dans les milieux transparents suscite un grand intérêt en raison de leur association à l'autofocalisation du faisceau, à l'élargissement spectral, à l'excitation spatiale par soliton et à la filamentation [24, 114, 115]. On sait actuellement que pour les puissances de crête inférieures à la puissance critique mais qui en sont proches pour l'autofocalisation, la réponse NL est dominée par la saturation de l'effet Kerr et la génération de porteurs de charges libres, parfois appelée formation "plasma" par analogie avec le cas des gaz [116, 117]. L'équilibre entre l'autofocalisation et la saturation ou la défocalisation due à des porteurs libres conduit à la filamentation dans les gaz. Ce processus maintient un diamètre de faisceau étroit et une intensité maximale élevée tout au long de la propagation. Récemment, il a été supputé que la saturation de l'effet Kerr associée à l'absorption multiphotonique joue un rôle important en dessous du début de la filamentation et des dommages induits par laser dans les solides [118]. C'est dans ce but que nous avons lancé une campagne de mesure des coefficients NL d'ordre supérieurs dans un matériau liquide (le toluène) et un autre solide (LiNbO₃). Le cas des matériaux gazeux est plus problématique parce qu'il nous faudrait un laser femtoseconde produisant des intensités supérieures pour obtenir des réponses NL mesurables. Les simulations, expériences et résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet des publications [119, 128].

5.2 Mesure des non linéarités d'ordre supérieur du toluène [119]

Le toluène (C_7H_8) est un solvant organique important étudié depuis les débuts de l'optique NL. Pourtant nous n'avons pas pu trouver dans la littérature des travaux concernant les non linéarités d'ordre élevé et la filamentation qui pourrait se produire dans ce liquide. Nous avons décidé de combler cette lacune et de fournir une base pour des recherches ultérieures.

Le toluène liquide (C_7H_8 ; Merck de pureté > 99,9) considéré pour les expériences a été placé dans une cuve de quartz de 2 mm d'épaisseur. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un laser Nd:YAG émettant à 1064 nm avec une durée d'impulsion de 17 ps (largeur à mi-hauteur) et à 532 nm (12 ps) avec une fréquence de tir de 10 Hz. La méthode $D4\sigma$ -Z-scan, qui a été présentée dans le chapitre 2, a été appliquée. Toutes les mesures ont été effectuées avec une lumière polarisée rectiligne.

À une intensité relativement élevée, différents phénomènes peuvent contribuer à induire les pertes qui sont observées à la sortie du matériau NL. Pour la traçabilité expérimentale, nous supposons que, avec les approximations d'enveloppes lentement variables et d'échantillons minces, l'évolution de l'intensité optique I en fonction de z' , l'axe de propagation longitudinale à l'intérieur du milieu, obéit à une équation différentielle de la forme :

$$\frac{dI}{dz'} = -C_N I^N. \quad (5.2.1)$$

N est un entier. Nous considérons ici tout type d'absorption NL qui obéit à l'Eq. (5.2.1) quel que soit le mécanisme physique d'absorption. En particulier, lorsqu'il y a génération

d'électrons libres, le C_N est le coefficient d'absorption multi-photonique (MPA). Cependant, dans le cas présent, le MPA n'est pas le seul mécanisme présent, mais nous utilisons l'Eq. (5.2.1) pour donner un compte rendu macroscopique et phénoménologique global de toutes les pertes qui peuvent survenir. D'autre part, lors de la génération d'électrons libres, le C_N n'est rien d'autre que le coefficient d'ionisation multi-photonique, parfois désigné par β_K (avec $K = N$). En prenant en compte les conditions aux limites ($I(z'=0) = I_0(z, u, v, t)$, $I(z'=L) = I_L(z, u, v, t)$), où L est l'épaisseur de l'échantillon, la solution de l'Eq. 5.2.1 s'écrit :

$$I_L(z, u, v, t) = \frac{I_0(z, u, v, t)}{\left[1 + (N-1)C_N L I_0(z, u, v, t)^{N-1}\right]^{1/(N-1)}}. \quad (5.2.2)$$

où z représente la position de l'échantillon dans la région focale, $u=x/\lambda f$ et $v=y/\lambda f$ sont les fréquences spatiales normalisées, et $I(z, u, v, t)$ indique l'intensité du faisceau laser à l'intérieur de l'échantillon. Pour le profil Z-scan relatif à l'absorption NL, l'Eq. (5.2.2) est intégrée numériquement dans l'espace et dans le temps (sur u , v et t) en supposant un profil temporel gaussien et le profil spatial réel du faisceau à l'entrée (après propagation jusqu'à la position z dans la région focale). En effet, l'énergie totale à la sortie de l'échantillon peut être obtenue sans avoir à inclure le reste de la propagation jusqu'au plan image. L'intégration numérique à ce niveau pour chaque position de z à l'aide de l'Eq. (5.2.2) est avantageuse car elle évite les approximations ($|(N-1)C_N L I_0(z, u, v, t)^{N-1}| \leq 1$) qu'implique l'approche qui tient compte analytiquement d'une absorption relativement faible des NL dans le champ lointain. Ainsi, une fois le profil expérimental du Z-scan effectué (OA Z-scan), le coefficient C_N peut-il être déduit, pour tout régime d'absorption, en ajustant le profil des données de la transmission normalisée avec la solution donnée par l'Eq. (5.2.2) après l'avoir intégrée dans

le domaine spatial et temporel.

La Fig 5.2.1 montre l'évolution de ce coefficient en fonction de l'intensité incidente (le choix de $N = 3$ est discuté plus loin dans ce même paragraphe). Une forte discontinuité est trouvée à $3 \times 10^{14} \text{W/m}^2$ pour la longueur d'onde dans le vert. Nous pensons qu'elle est liée au seuil d'intensité d'ionisation multi-photonique de la molécule. Une variation plus douce et plus faible a été trouvée lors de la caractérisation dans l'IR. Comme nous le montrons dans l'encadré de la Fig. 5.2.1, une légère augmentation de C_3 est observée à des intensités supérieures à $13 \times 10^{14} \text{W/m}^2$, qui reste une valeur moyenne environ 20 fois inférieure à celle obtenue dans le vert. La différence entre les résultats obtenus aux deux longueurs d'onde est liée au rapport entre l'énergie de bande interdite et l'énergie des photons incidents, conformément à la théorie de Keldysh [120].

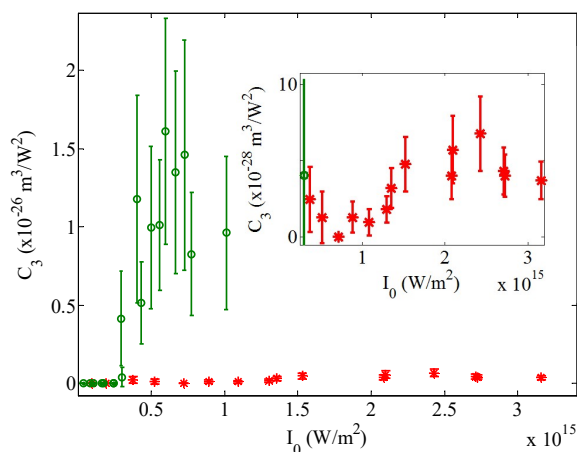


Fig. 5.2.1 : Dépendance de C_3 (m^3/W^2), le coefficient 3PA mesuré dans le toluène à 532 nm (cercle vert) et 1064 nm (étoiles rouges) en fonction de l'intensité. L'encart est un zoom montrant C_3 versus I_0 (dans l'IR) pour une échelle de l'axe des y 10 fois plus petite.

En dessous du seuil de $3 \times 10^{14} \text{W/m}^2$ pour le vert et de $13 \times 10^{14} \text{W/m}^2$ pour l'IR, il n'y

a pas d'absorption, ce qui indique que dans cette gamme d'intensités, aucun porteur de charge libre n'est généré. Les non-linéarités électroniques correspondant à la polarisation NL des molécules, comme décrit par le formalisme habituel des susceptibilités NL, correspondent à l'effet Kerr observé et à sa saturation. Au-dessus du seuil, l'absorption NL est liée principalement à la photo-ionisation et à la formation de plasma.

Notre procédure de mesure classique est conçue pour tenir compte de la réponse du matériau décrit par une non linéarité effective cubique définie par n_{2eff} (m^2/W), et le coefficient d'absorption effectif à deux photons, C_2 (m/W), l'indice de réfraction NL effectif. Cet indice de réfraction est défini dans l'équation du déphasage NL $\Delta\phi_{NL}^{eff}(u, v, z) = \frac{2\pi n_{2ef} L_{eff} I_{eff}(u, v, z)}{\lambda}$, qui est donné au chapitre 2. Cependant, en tenant compte d'une réponse NL à un ordre plus élevé on écrit $n_{2eff} = n_2 + n_4 I_0$, où n_2 est l'indice de réfraction du troisième ordre et n_4 celui du cinquième ordre. Il est également nécessaire de prendre en compte l'absorption réelle rencontrée par le matériau mesuré à ce niveau (C_2).

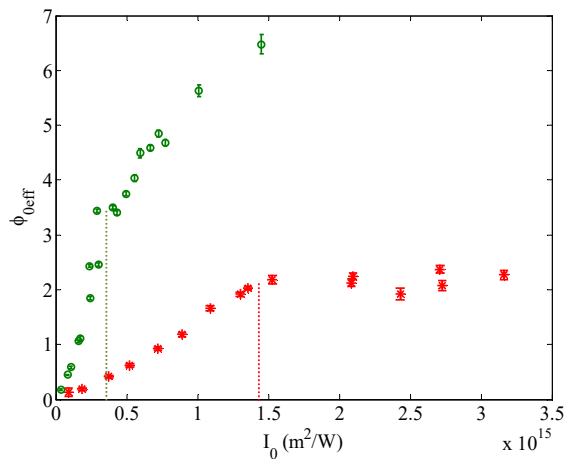


Fig. 5.2.2 : Variation de phase effective en fonction de l'intensité incidente.

La Fig. 5.2.2 montre le déphasage effectif mesuré en utilisant la méthode BWRV en

fonction de l'intensité incidente pour les deux longueurs d'onde considérées. Remarquons le changement des pentes (lignes en pointillées dans Fig. 5.2.2), qui coïncide exactement avec les points où l'absorption NL apparaît, à une intensité de $3 \times 10^{14} \text{W/m}^2$ pour le vert et de $13 \times 10^{14} \text{W/m}^2$ pour l'IR.

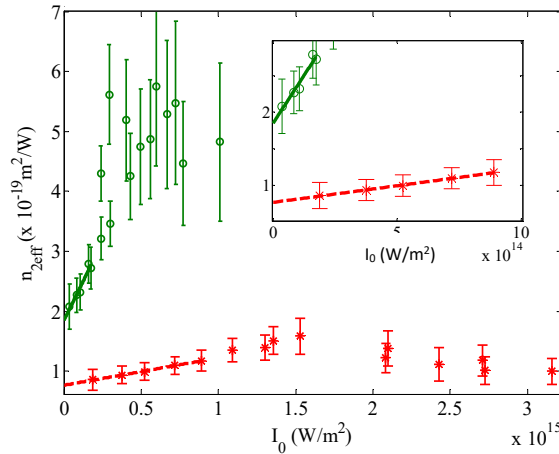


Fig. 5.2.3 : Coefficient de réfraction NL effectif mesuré dans le toluène à 532 nm (cercle vert) et 1064 nm (étoiles rouges) en fonction de l'intensité. Les lignes pleines et pointillées sont l'ajustement linéaire à une intensité relativement faible afin d'obtenir les valeurs de n_2 et de n_4 .

La Fig. 5.2.3 résume les résultats des indices de réfraction NL effectifs mesurés en fonction de I_0 , l'intensité du laser. Pour le toluène, aux deux longueurs d'onde, $n_{2,eff}$ augmente avec une intensité relativement faible avant la saturation. La dépendance linéaire indique que les non-linéarités d'ordre élevé contribuent à la réponse du matériau testé et que la contribution du cinquième ordre est relativement importante même pour ces déphasages modérés ($< \pi$). Les lignes droites dessinées sur la Fig. 5.2.3 représentent les ajustements linéaires. Les résultats sont donnés par : $n_2 = (7,7 \pm 1,5) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ et $n_4 = (4,5 \pm 1,3) \times 10^{-35} \text{ m}^4/\text{W}^2$ pour $\lambda = 1064 \text{ nm}$, $n_2 = (1,8 \pm 0,4) \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ et $n_4 = (5,2 \pm 1,5) \times 10^{-34} \text{ m}^4/\text{W}^2$ pour $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Les trois coefficients NL mesurés (n_2 , n_4 , C_3) en fonction de l'intensité changent de

comportement en trahissant une saturation dans le vert (avec des fluctuations bruyantes) et en diminuant dans l'IR après avoir atteint une valeur maximale. Les résultats rapportés peuvent être analysés en considérant qu'en général, la réponse NL d'un matériau excité par des intensités laser élevées pourrait être due à l'autofocalisation, à l'absorption NL et à la dégradation induite par une intensité laser trop forte. En principe, les trois mécanismes sont en concurrence et celui qui domine dépend de plusieurs paramètres dont l'intensité du laser, la largeur d'impulsion, la bande interdite du matériau et la longueur d'onde utilisée [121]. Selon [107] pour des intensités laser élevées, la quantité de molécules ionisées serait importante et les porteurs libres (« plasma ») créés contribueraient à n_{2eff} . Ici, contrairement à ce qui a été observé dans l'eau [47], où l'intensité disponible n'était pas assez élevée pour observer le comportement du plasma, la contribution de la non-linéarité négative « plasma » est plus importante et la pente de la courbe montrant le déphasage effectif diminue avec une irradiance plus élevée. L'absorption NL d'ordre élevé qui apparaît aux mêmes intensités corrobore cette hypothèse surtout pour la longueur d'onde dans le vert qui est plus énergétique.

Pour des intensités incidentes entre $9 \times 10^{14} \text{W/m}^2$ et $15 \times 10^{14} \text{W/m}^2$ pour l'IR et $2 \times 10^{14} \text{W/m}^2$ et $3 \times 10^{14} \text{W/m}^2$ pour le vert, l'absorption NL n'est pas assez forte pour être mesurée, tandis que la saturation de l'effet Kerr implique des susceptibilités NL d'ordre supérieur qui ne peuvent être mesurées en raison de la faible précision dans le domaine de l'approximation des échantillons fins. Entre-temps, l'autofocalisation à l'intérieur de la cellule augmente et la photoionisation commence à se produire.

Généralement, lorsqu'on considère une réponse NL jusqu'à l'ordre 5 [52], et suivant les

mêmes hypothèses que précédemment, l'intensité optique et le déphasage NL (que nous allons noter $\varphi = \Delta\varphi_{NL}$ pour une meilleur lisibilité), satisfont à l'équation suivante:

$$\frac{d\varphi}{dz'} = k(n_2 I + n_4 I^2). \quad (5.2.3)$$

L'Eq 5.2.3 est résolue en considérant le cas du toluène lorsque l'absorption NL est égale à zéro aux longueurs d'onde considérées (532 nm et 1064 nm) et pour des intensités inférieures à la limite de saturation évoquée plus haut. L'expression du déphasage NL s'écrit alors :

$$\varphi = k(n_2 I + n_4 I^2)L. \quad (5.2.4)$$

Les données expérimentales et la simulation numérique du profil D4σ-Z-scan sont présentées à la Fig. 5.2.4 pour deux intensités incidentes inférieures aux seuils où l'absorption NL apparait dans le vert et dans l'IR.

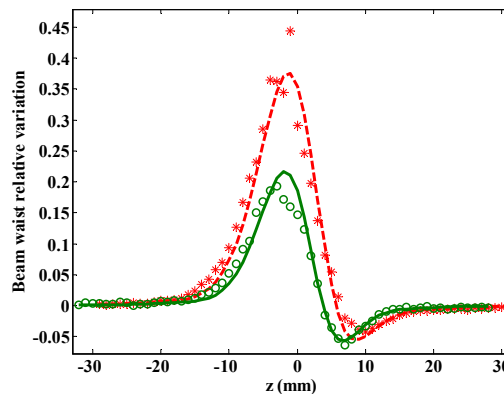


Fig. 5.2.4 : (a) Variation relative de la taille du faisceau en fonction de z pour une cuve de 2 mm d'épaisseur remplie de toluène à 532 nm avec $I_0 = 1,7 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$ (cercles en vert) et à 1064 nm avec $I_0 = 1,09 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$ (étoiles en rouge). Les lignes, pleine (en vert) et pointillée (en rouge) sont les simulations des profils Z-scan utilisant les valeurs mesurées de n_2 et n_4 selon l'Eq. (5.2.4).

La ligne verte représente la simulation du profil BWRV avec les paramètres NL mesurés, $n_2 = 1,8 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ et $n_4 = 5,2 \times 10^{-34} \text{ m}^4/\text{W}^2$, en l'absence d'absorption NL et selon l'Eq. (5.2.4). La ligne pointillée (en rouge) a été obtenue à partir de la simulation avec

$n_2 = 7,7 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ et $n_4 = 4,5 \times 10^{-35} \text{ m}^4/\text{W}^2$. Les profils théoriques du BWRV montrent un très bon accord avec les profils expérimentaux pour toutes les acquisitions où l'absorption est insignifiante comme celle de la Fig. 5.2.4. Cependant, l'approximation de l'échantillon mince ayant été utilisée, les valeurs des paramètres NL peuvent être surestimées à cause de l'autofocalisation qui augmente l'irradiance effective pendant que le faisceau se propage à l'intérieur de l'échantillon alors que, théoriquement, il est considéré comme constant. Nous avons estimé cette augmentation, dans le pire des cas, à 532 nm en utilisant une intensité d'entrée à $2 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$ (avant que l'absorption n'apparaisse) et en effectuant la résolution numérique d'une équation de type Schrödinger non linéaire (NL-type) (*cf.* Ref. [122] pour plus de détails). Les résultats du calcul montrent une augmentation de l'intensité en sortie après 2 mm de propagation dans le toluène : la valeur de l'irradiance moyenne le long de l'échantillon est sous-estimée d'environ 45% dans ce cas extrême. Compte tenu de ces valeurs moyennes d'irradiance pour une intensité inférieure à $2 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$ dans le vert et à $9 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$ dans l'IR, les lignes d'ajustements tracées à la Fig. 5.2.3 donnent une estimation des paramètres NL relatifs au toluène. Ces paramètres sont résumés dans le tableau 5.2.1. Cette correction n'est pas significative pour le n_2 aux deux longueurs d'onde et pour le n_4 dans l'IR. En revanche, la valeur de n_4 dans le vert devrait être inférieure d'environ 60% à celle affichée, même si elle reste dans le même ordre de grandeur. Relevons que lorsque l'absorption devient élevée, à partir de $3 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$ dans le vert (où se situe la forte variation de C_3 due à la génération de plasma), les valeurs de $n_{2\text{eff}}$ et C_3 deviennent bruitées. Probablement, l'autofocalisation devient importante en contribuant à une plus grande

irradiance à l'intérieur du liquide et à un taux plus élevé de génération de plasma. Lorsque la densité des électrons devient importante en raison de l'ionisation, les propriétés NL du milieu ne peuvent plus être décrites par un développement limité de la densité de polarisation comme une série de puissance de l'amplitude du champ (modèle de susceptibilité). Au-delà d'un certain seuil, des porteurs libres sont générés et la saturation de la non-linéarité effective de Kerr est principalement due à la réponse du plasma induit. Elle est en effet connue comme un mécanisme important induisant un changement négatif de l'indice de réfraction limitant l'autofocalisation. En supposant que l'autofocalisation est limitée par l'excitation multiphotonique, le changement de la pente de la phase effective visible sur la Fig. 5.2.2 pour les deux longueurs d'onde (lignes verticales à environ $14 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$ pour l'IR et $3 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$ pour le vert) est dû à l'annulation partielle de l'effet Kerr. Les résultats sont donnés dans le Tableau 5.2.1.

| | $n_2 \times 10^{-20}$ (m^2/W) | $n_4 \times 10^{-35}$ (m^4/W^2) | $C_3 \times 10^{-28}$ (m^3/W^2) |
|-----------------------------|--|--|---|
| $\lambda = 1064 \text{ nm}$ | $(I_0 < 9 \times 10^{14} \text{ W/m}^2)$ | | $4,5 \pm 1.5 (I_0 > 15 \times 10^{14} \text{ W/m}^2)$ |
| | $7,9 \pm 1,9$ | $4,1 \pm 1,3$ | |
| $\lambda = 532 \text{ nm}$ | $(I_0 < 2 \times 10^{14} \text{ W/m}^2)$ | | $100 \pm 50 (I_0 > 2 \times 10^{14} \text{ W/m}^2)$ |
| | 20 ± 4 | 30 ± 15 | |

Tableau 5.2.1: Coefficients de réfraction NL estimés du toluène, à 532 nm et 1064 nm en régime picoseconde pour des intensités inférieures à $9 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$ dans le vert et $2 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$ dans l'IR (colonnes 2 et 3). Aux intensités plus élevées, la colonne 4 donne les valeurs estimées des coefficients 3PA.

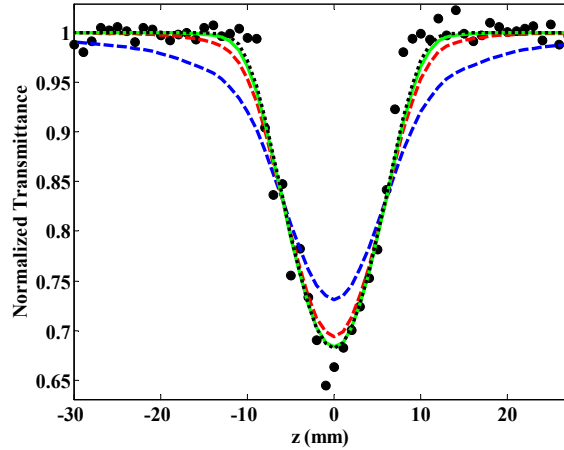


Fig. 5.2.5 : Transmittance normalisée Z-scan (OA) caractérisant l'absorption NL. Les cercles noirs figurent les données expérimentales. La ligne pointillée bleue représente l'ajustement théorique considérant l'absorption NL par 2PA. Les lignes rouge, verte et noire représentent respectivement les ajustements de l'absorption NL par 3, 4 et 5PA.

Pour illustrer notre procédure numérique, la Fig. 5.2.5 montre la transmittance normalisée en fonction de z (OA Z-scan) avec la cuve de toluène de 2 mm d'épaisseur. Les cercles noirs indiquent les données expérimentales obtenues à 532 nm pour $I_0 = 56 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$. L'objet à l'entrée du système 4f a une ouverture approximativement circulaire de 1.4 mm de rayon définissant la forme et la largeur de la «vallée» du profil de la transmittance normalisée. La ligne pointillée bleue représente l'ajustement de l'absorption NL lorsque $N=2$ (2PA) selon l'Eq. (5.2.2) avec un résultat donnant $C_2 = (1,2 \pm 0,3) \times 10^{-12} \text{ m} \cdot \text{W}^{-1}$. La ligne pointillée rouge représente l'ajustement lorsque $N=3$ (3PA) avec $C_3 = (1,0 \pm 0,4) \times 10^{-26} \text{ m}^3 \cdot \text{W}^{-2}$, la ligne verte continue l'ajustement lorsque $N=4$ (4PA) où $C_4 = (7,9 \pm 4,5) \times 10^{-41} \text{ m}^5 \cdot \text{W}^{-3}$ et la ligne pointillée noire est pour $N=5$ avec $C_5 = (5,9 \pm 4,4) \times 10^{-55} \text{ m}^7 \cdot \text{W}^{-4}$. À partir de l'Eq. (5.2.2), on peut facilement montrer que : $\Delta C_N / C_N = (N-1) \Delta C_2 / C_2$, ce qui indique que la précision de la mesure diminue avec l'ordre

N de la non-linéarité. Certes, la figure 5.2.5 montre que l'ajustement avec $N=2$ est loin de donner un résultat convaincant et qu'il devient de plus en plus difficile pour les ordres plus élevés de déterminer sans ambiguïté l'absorption NL (absorption de 3, 4 ou 5 photons) même si les données expérimentales sont très proches de celles des ajustements. De plus, cette conclusion est étayée quantitativement : si l'on calcule la distance entre les valeurs expérimentales et les différentes courbes d'ajustement théoriques, on constate que cette distance diminue avec N . La « vallée » observée pourrait être le résultat d'une absorption NL d'ordre supérieur par les porteurs libres générés aux intensités relativement élevées utilisées. Elle pourrait aussi être liée à d'autres phénomènes d'absorption NL qui ne sont pas considérés ici. Bien que la Fig. 5.2.5 suggère que l'ordre de la non-linéarité est supérieur à 5, puisque la précision de la mesure n'est pas suffisante, nous considérons que l'ajustement du 3ème ordre est tout à fait acceptable et approprié pour décrire les observations expérimentales. Par la suite, le paramètre C_3 devrait rendre compte de manière phénoménologique de l'absorption NL effective de l'échantillon, bien que le 3ème ordre ne soit pas le principal mécanisme physique impliqué dans le processus. En effet, l'ionisation multiphotonique se produit et en supposant que toute l'absorption NL correspond à la photoionisation à l'ordre le plus bas, le coefficient peut être estimé au moyen de la théorie de Keldysh [120, 123]. Le coefficient d'absorption multi photonique (MPA) est alors défini par :

$$\frac{dN_e}{dt} = \beta_m (I_0)^m. \quad (5.2.5)$$

N_e étant la densité d'électrons et m l'ordre de la MPA si l'effet d'avalanche et la relaxation sont négligés. Ici I_0 est l'intensité interne maximale. Le coefficient MPA, β_m , est donné par :

$$\beta_m = \frac{\omega}{9\pi} \left(\frac{m_r \omega}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{\exp(2) q^2}{8\omega^2 m_r c \varepsilon_0 n_0 E_g} \right]^m \quad (5.2.6)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide, ω , la fréquence angulaire, q , la charge élémentaire, $m_r = 0.5m_e$, m_e , la masse des électrons, m_r , la masse réduite, \hbar , la constante de Planck, ε_0 , la permittivité diélectrique dans le vide, n_0 , l'indice linéaire et E_g l'énergie de la bande interdite. La mesure du spectre de transmission UV du toluène nous donne une valeur de 276 nm pour la longueur d'onde correspondant à E_g . $m = 1 + E(E_g/\hbar\omega)$, où E est la fonction donnant la partie entière d'un rapport qui est l'ordre de la photoionisation. Le calcul appliqué ici donne $m = 2$ et $\beta_2 = 1,57 \times 10^7 \text{ m} \cdot \text{W}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour 532 nm, $m = 4$ et $\beta_4 = 1,58 \times 10^{-27} \text{ m}^5 \cdot \text{W}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour 1064 nm. Une analyse simple montre que, en supposant que l'absorption NL est entièrement due au processus d'excitation m-photon décrit par $C_m = \frac{\hbar\omega}{m} \beta_m$, cela donne $C_2 = 2,94 \times 10^{-12} \text{ m/W}$ pour 532 nm, $C_4 = 7,4 \times 10^{-4} \text{ m}^5/\text{W}^3$ pour 1064 nm. Bien que l'ordre de grandeur de C_2 obtenu à 532 nm soit en bon accord avec les mesures (même ordre de grandeur), l'expérience montre que la mesure faite dans l'IR est bien plus grande que celle prédite par la théorie de Keldysh. D'une part, la théorie de Keldysh n'est en principe valable que pour les solides présentant un écart énergétique bien défini. D'autre part, on peut penser qu'à ces longueurs d'onde, des processus de pertes NL autres que l'ionisation à deux ou quatre photons se produisent comme l'ionisation multi-photonique d'ordre supérieur, les pertes NL générées par le plasma lui-même, d'autres processus d'ionisation comme l'ionisation par avalanche basée sur un processus en cascade impliquant des transitions au-dessus de 276 nm.

Par ailleurs, une estimation approximative de la densité N_e d'électrons libres peut être calculée des valeurs données par le coefficient MPA β_m , suivant la relation : $N_e = \beta_m I_0^m \tau$ où τ est la durée de l'impulsion. Pour connaître le taux de molécules ionisées on calcule d'abord le nombre N_r des molécules de toluène par unité de volume à partir de son poids moléculaire (environ 92 g/mole) et de sa densité (866,9 kg.m⁻³). Pour $I_0 = 3 \times 10^{14}$ W/m² à 532 nm, cette évaluation donne $N_e = 1,7 \times 10^{25} m^{-3}$ et la proportion de molécules ionisées est : $N_e/N_r = 0,003$. Pour une intensité $I_0 = 14 \times 10^{14}$ W/m² à 1064 nm, la densité d'électrons générés serait $N_e = 1,0 \times 10^{23} m^{-3}$ et la proportion évaluée des molécules ionisées est $N_e/N_r = 1,8 \times 10^{-5}$.

Une autre évaluation de la densité des électrons libres peut être tirée des mesures de réfraction NL (Voir Fig. 5.2.2). En effet, la génération d'électrons libres induit un changement négatif de l'indice de réfraction qui compense l'indice NL qui est positif comme nous l'avons constaté. Si nous admettons que, le changement de la pente du déphasage NL au niveau de la Fig. 5.2.2 se réalise juste après la formation du plasma, cette variation d'indice coïncide avec la variation totale de l'indice NL $\Delta\varphi_{0eff}$ mesurée dans notre expérience. Nous pouvons calculer la densité électronique correspondante à partir de l'approximation Drude selon la formule suivante [124] :

$$N_e = \frac{2\varepsilon_0 n_0 c m_e \omega}{q^2 L} \Delta\varphi_{0eff} . \quad (5.2.7)$$

Tenant compte des valeurs de $\Delta\varphi_{0eff}$ (lignes verticales de la Fig. 5.2.2) dans le vert (~ 3,5 rad) et dans l'IR (~ 2,1 rad), le calcul donne $N_e = 1,7 \times 10^{24} m^{-3}$ et $N_e/N_r = 3 \times 10^{-4}$ pour 532 nm, $N_e = 0,5 \times 10^{24} m^{-3}$ et $N_e/N_r = 0,9 \times 10^{-4}$ pour 1064 nm. Dans le vert, cette

estimation est inférieure à la précédente. Dans l'IR, en revanche, l'estimation selon l'Eq. (5.2.7) est plus élevée que celle basée sur la théorie de Keldysh (Eq. (5.2.6)). Si l'on tient compte des résultats obtenus précédemment aux deux longueurs d'onde, l'estimation moyenne de la densité d'électrons libres générés dans le toluène pour les deux longueurs d'ondes ($N_e \approx 10^{24} \text{m}^{-3}$) est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans l'eau [125, 126, 127]. Il est raisonnable de supposer que l'excitation multi photonique se produit et qu'elle est largement responsable des pertes NL observées.

5.3 Mesure des non linéarités d'ordre supérieur du niobate de lithium [128]

Les oxydes métalliques tels que le niobate de potassium (KNbO₃), niobate de sodium (NaNbO₃) et niobate de lithium (LiNbO₃) présentent des propriétés intéressantes pour la piézoélectricité et le comportement électro-optique. En particulier, le niobate de lithium (LiNbO₃) a fait l'objet d'une grande attention au cours des cinq dernières décennies en raison de ses propriétés optiques linéaires et NL qui sont très appropriées pour les dispositifs à base d'ondes acoustiques de volume et de surface, de la génération de la deuxième harmonique et de modulateurs de guides d'ondes optiques. En effet, les modulateurs à guide d'onde LiNbO₃ sont les principaux candidats pour des applications [129, 130, 131] dans les réseaux de télécommunication à fibre optique et la télévision par câble.

La conception et l'optimisation de dispositifs photoniques et électro-optiques ont motivé de nombreux groupes dans le passé pour caractériser les propriétés optiques du LiNbO₃ du

proche infrarouge au bleu en utilisant des lasers fonctionnant dans divers régimes temporels. La majorité des expériences a été consacrée à l'étude des susceptibilités optiques de deuxième et de troisième ordre, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$, respectivement. Bien que les travaux relatifs à la réponse du second ordre soient en accord raisonnable, les mesures relatives à $\chi^{(3)}$ et aux non-linéarités d'ordre supérieur méritent encore une analyse plus approfondie.

La réponse électronique du troisième ordre de LiNbO₃ a d'abord été étudiée par DeSalvo et al [132] à l'aide d'un laser fonctionnant à 532 nm (2,34 eV) avec des impulsions de 22 ps suivant la technique Z-scan [4]. Ils rapportent un indice de réfraction du troisième ordre, $n_2 \propto Re\chi^{(3)}$, de $(440 \pm 70) \times 10^{-14}$ esu, et un coefficient d'absorption à deux photons (2PA), $C_2 \propto Im\chi^{(3)}$, de $(0,38 \pm 0,08)$ cm/GW. Un an plus tard, Li et al. [133] ont signalé que $n_2 = (5.3 \pm 0.5) \times 10^{-1}$ cm²/W et $C_2 = (0.25 \pm 0.6)$ cm/GW également à 532 nm. Ganeev et al. [134] travaillant à 532 nm, avec des impulsions de 55 ps, ont rapporté un $n_2 = 3,4 \times 10^{-1}$ m²/W et $C_2 = 0,21$ cm/GW.

Plus récemment, Cherchi et al [135], analysant l'efficacité de la génération de la deuxième harmonique dans le LiNbO₃ excité par des impulsions de 25 ps dans le proche infrarouge, ont observé une réduction de l'efficacité de la conversion qui a été attribuée aux processus d'absorption à trois photons (3PA). Travaillant à 770 nm (1,61 eV), les auteurs estiment un coefficient 3PA, $C_3 \propto Im\chi^{(5)}$, de $4,5 \times 10^{-28}$ m³/W² et une valeur négligeable de $n_4 \propto Re\chi^{(5)}$. Trois ans auparavant, Stepanov et al [136], étudiant la génération THz par rectification optique dans le LiNbO₃ excité à 800 nm (1,55 eV), avaient également suggéré que l'absorption à 3 photons était responsable de la saturation du signal THz généré.

Cependant, Cherchi et al [135] et Stepanov et al [136] n'ont pas pu mesurer précisément les coefficients d'absorption NL en raison de la limitation intrinsèque des techniques utilisées.

La principale motivation du présent travail sera l'étude de la contribution relative des coefficients 2PA et 3PA à 532 nm dans le LiNbO₃. Les expériences ont été réalisées avec des intensités laser variant de 10 à 150 GW/cm². Des cristaux de LiNbO₃ (coupe z) d'excellente qualité optique et non dopés ont été obtenus (Crystals Technology, Inc). Les échantillons d'une épaisseur de 0,55 mm ont une uniformité de composition de (48,38 ± 0,01) mol. % de Li₂O et présentent une grande fenêtre de transmission optique de ≈315 nm à ≈4600 nm. Pour les mesures NL, nous avons utilisé notre laser Nd:YAG à 532 nm (12 ps, 10 Hz). La technique D4σ-Z-scan qu'on a déjà présentée, a été appliquée pour caractériser la réfraction NL des échantillons et la technique OA Z-scan a été utilisée pour déterminer les coefficients d'absorption NL. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante avec une lumière polarisée rectiligne dont incidence est perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

Les résultats obtenus avec les ajustements sont représentés par les lignes pleines (couleur bleue) de la Fig. 5.3.1 pour la réfraction NL et de la Fig. 5.3.2 pour l'absorption NL pour trois intensités différentes choisies sur l'intervalle de mesure.

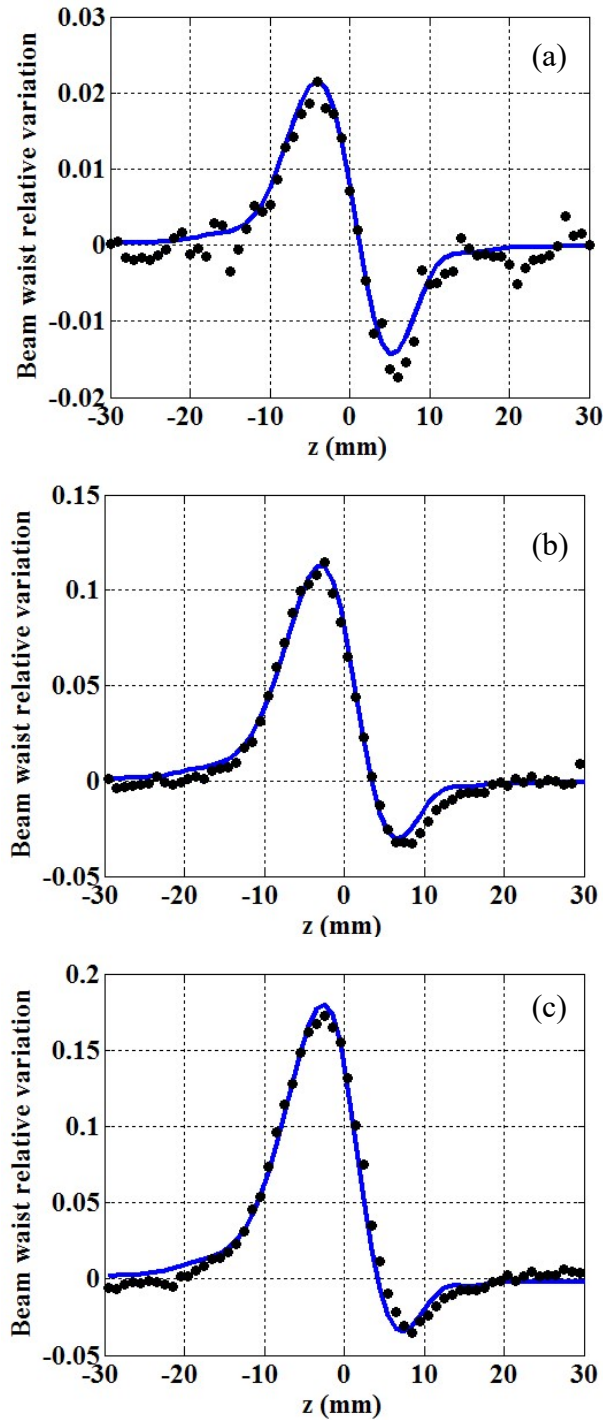


Fig. 5.3.1 : Le signal de la réfraction NL associé à la variation relative de la taille du faisceau pour un cristal de LiNbO_3 de 0,55 mm (coupe z) mesuré avec (a) $I_0 = 1,1 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$, (b) $I_0 = 6,9 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$, (c) $I_0 = 13,4 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$. Les données expérimentales sont représentées par les points noirs. Les lignes bleues sont les résultats des simulations.

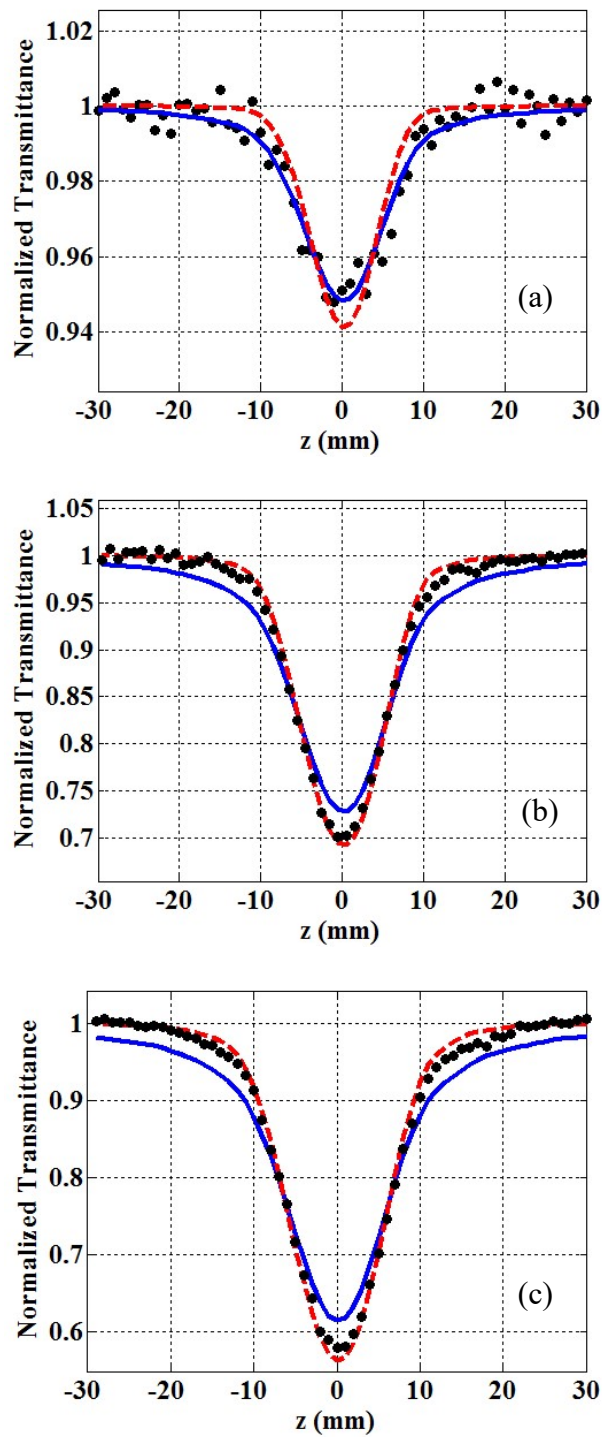


Fig. 5.3.2 : Le signal d'absorption NL selon z obtenu avec les mêmes paramètres expérimentaux que ceux de la Fig. 5.3.1. Données expérimentales : points noirs. Les lignes pleines en bleues sont pour la 2PA et les lignes rouges en pointillées pour la 3PA.

Une très bonne concordance entre les données expérimentales et les ajustements peut être

observée pour les signaux de réfraction NL (BWRV), mais les profils d'absorption NL montrent une différence significative avec les profils théoriques donnés pour la 2PA (lignes pleines en bleus sur la Fig. 5.3.2). Les points importants à noter sont résumés à la Fig. 5.3.3.

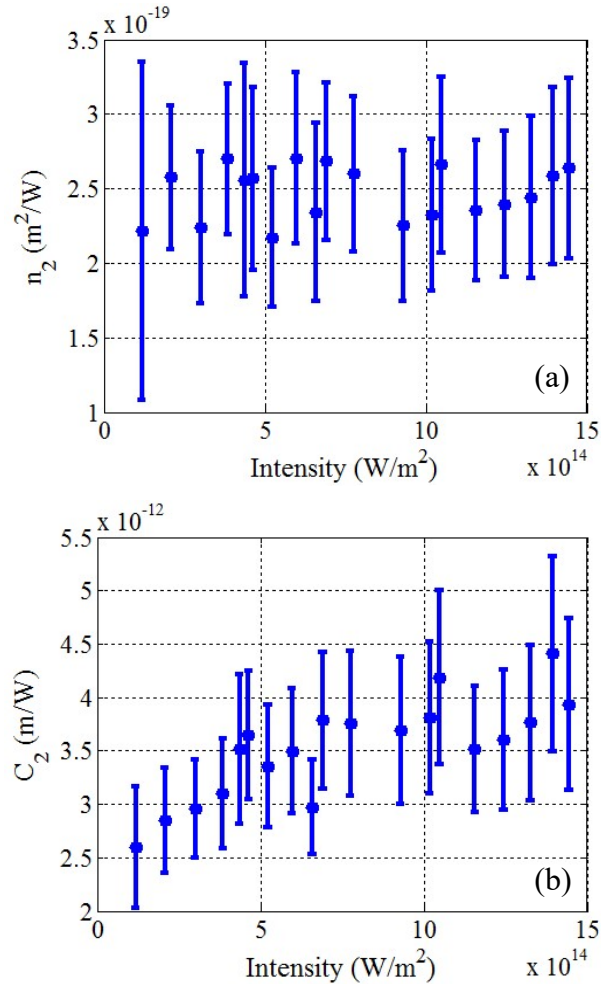


Fig. 5.3.3 : Evolution des mesures des coefficients NL du troisième ordre en fonction de l'intensité incidente : (a) coefficient de réfraction NL et (b) coefficient de la 2PA.

La Fig. 5.3.3 (a) montre le comportement de $n_{2\text{eff}}$ pour les différentes intensités montrant une valeur constante dont la moyenne est $(2,5 \pm 0,6) \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$. Compte tenu des incertitudes des mesures, notre valeur est en accord avec celles trouvées dans la littérature par d'autres auteurs comme dans [133, 134]. Si l'on considère la relation simple qui définit le coefficient de réfraction NL du cinquième ordre n_4 ($n_{2\text{eff}} = n_4 I_0 + n_2$) suivant la pente ($n_4 \propto$

Re $\chi^{(5)}$) de l'ajustement linéaire des points expérimentaux apparaissant dans la Fig. 5.3.3, le résultat est si faible qu'il indique une valeur négligeable. L'estimation approximative selon les données de cette figure et compte tenu des barres d'erreur donne $n_4 < 5,5 \times 10^{-36} \text{ m}^4/\text{W}^2$.

La Fig. 5.3.3 (b) résume le comportement de C_2 en montrant une augmentation notable par rapport à l'intensité incidente. La valeur moyenne de C_2 calculée jusqu'à $1,5 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$ est $(3,5 \pm 0,7) \times 10^{-12} \text{ m/W}$ en bon accord avec [133, 134]. La valeur de C_2 qui dépend de l'intensité et l'accord imparfait des ajustements 2PA illustrés à la Fig. 5.2.2 nous ont incité à étudier l'absorption NL d'ordre supérieur, comme on le verra dans ce qui va suivre.

Différents phénomènes peuvent contribuer aux pertes NL observées en sortie d'un échantillon excité par des impulsions laser intenses (voir Eq. (5.2.1) et Eq. (5.2.2)). Dans le cas présent, LiNbO_3 présente une large fenêtre de transparence dans le visible mais il y a une forte bande d'absorption de $\approx 4,2$ à $\approx 7,3 \text{ eV}$ [137,138]. Les processus d'absorption à deux et à trois photons sont donc attendus en considérant la longueur d'onde du laser incident (2,34 eV).

Pour cette raison, les données de la Fig. 5.3.2 (a) à faible intensité ont été bien décrites par une 2PA (ligne pleine en bleu), obtenant $C_2 = 2,7 \times 10^{-12} \text{ m/W}$ alors qu'à intensité moyenne et forte, les données sont mieux ajustées en considérant une 3PA (ligne pointillée en rouge) comme un processus dominant avec comme résultat de la mesure donnant $C_3 = 2,5 \times 10^{-26} \text{ m}^3/\text{W}^2$.

La Fig. 5.3.4 montre la dépendance de C_3 en fonction de l'intensité, il donne une valeur constante, en particulier pour les intensités supérieures à $5 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$.

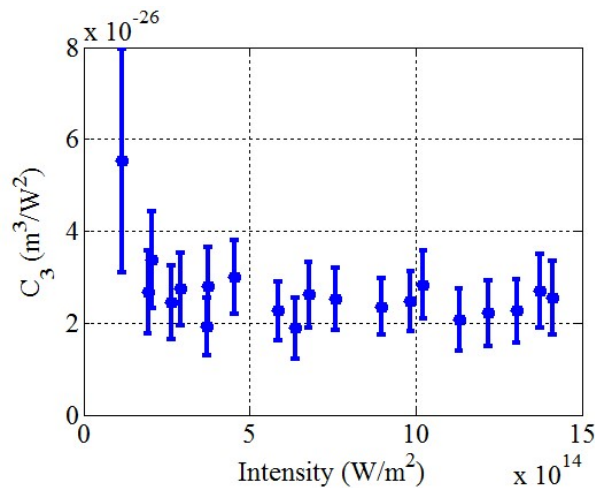


Fig. 5.3.4 : Coefficient NL de la 3PA C_3 , en fonction de l'intensité. Les valeurs mesurées ont été obtenues en ajustant les mêmes profils expérimentaux que ceux utilisés à la Fig. 5.3.3 (b), mais en utilisant l'Eq. (5.2.2) avec $N=3$. Noter la valeur constante obtenue sur l'intervalle allant de 10 à 140 GW/cm^2 .

La contribution relative des processus de la 2PA et de la 3PA peut être évaluée de la manière suivante. Tout d'abord, nous rappelons que la ligne qui s'ajuste le mieux est celle qui minimise la quantité $E = \sum_i (T_{ei} - T_{pi})^2$, où T_{pi} est la valeur prévue sur la ligne pour une position numérique donnée i , et T_{ei} est la valeur réelle mesurée pour cette position donnée i . Ensuite, nous avons défini l'écart vertical moyen $MVD=E/N$ où N est le nombre total des acquisitions (généralement 61) pour une intensité donnée correspondant au profil Z scan. La Fig. 5.3.5 illustre la dépendance de la MVD par rapport à l'intensité incidente. Notons que MVD augmente globalement avec l'intensité du laser lorsque l'on considère le procédé 2PA alors que l'ajustement est bien meilleur lorsque l'on considère le phénomène de la 3PA comme la principale contribution pour les intensités élevées et modérées (voir les lignes pointillées de la Fig. 5.3.2).

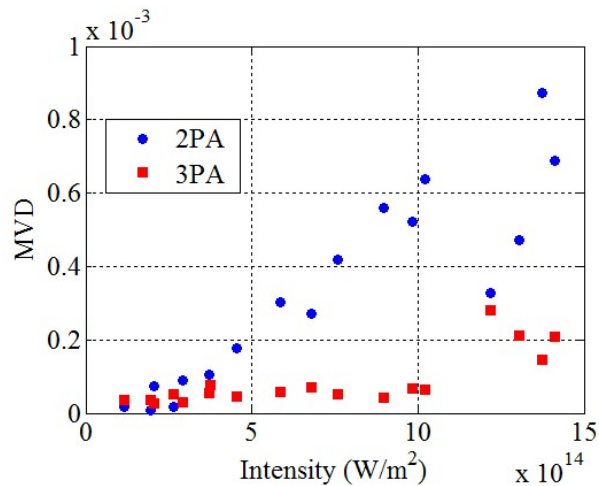


Fig. 5.3.5 : Valeur moyenne des écarts verticaux entre les données et l'ajustement en fonction de l'intensité du laser. 2PA (cercles bleus) et 3PA (carrés rouges).

Par conséquent, les résultats présentés aux Fig. 5.3.4 et Fig. 5.3.5 indiquent que les deux processus d'absorption NL, 2PA et 3PA, peuvent se produire pour des intensités inférieures à $5 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$, ce qui peut expliquer les différentes conclusions des auteurs de [133, 134] et [135,136]. Le processus 3PA devient pertinent pour les intensités laser supérieures à $5 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$ car la population d'électrons dans la bande de conduction devient importante et donc l'absorption d'un photon par un porteur libre devient pertinente. Cela peut expliquer les différentes conclusions des auteurs des références [133-136].

5.4 Conclusion

Pour étudier les non-linéarités d'ordre supérieur, nous avons d'abord présenté les résultats expérimentaux sur le toluène à 1064 nm et à 532 nm dans le régime picoseconde. Nous avons montré que l'indice de réfraction NL effectif croît linéairement avec l'intensité jusqu'à une limite définie par $I_0 = (2 \pm 0,4) \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ pour le vert et $I_0 = (7,9 \pm 1,9) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ pour l'IR. Pour les intensités plus élevées (voir tableau 5.2.1), l'absorption NL

est estimée en utilisant le coefficient C_3 (ce qui correspond à une dépendance cubique de l'absorption en fonction de l'intensité). Soulignons que toutes les valeurs mesurées diminuent avec l'augmentation de la longueur d'onde, comme prévu, au moins pour la réfraction NL suite au phénomène de dispersion normal de l'indice. Par ailleurs, un phénomène de saturation de l'indice de réfraction NL est mis en évidence en même temps que des pertes NL d'ordre élevé qui peuvent être attribuées à la génération de porteurs libres. L'estimation de la densité des électrons libres ($N_e \approx 10^{24} \text{m}^{-3}$) est en accord avec les autres résultats publiés.

Ensuite nous avons démontré que le LiNbO_3 en présence de lasers picosecondes à 532 nm peut présenter une absorption à deux ou trois photons. Le processus d'absorption à trois photons est un processus d'excitation en deux étapes (absorption à deux photons sans état réel intermédiaire suivie de l'absorption à un photon par des porteurs libres). L'absorption à trois photons est un processus délétère pour la génération de la deuxième harmonique, mais il peut contribuer à une conversion efficace du vert vers l'ultraviolet à condition de trouver l'accord de phase approprié.

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse nous avons cherché à caractériser la réponse optique non linéaire de matériaux pour mieux comprendre les phénomènes qui peuvent apparaître à forte intensité. Cet objectif a été atteint dans le visible, l'UV et l'IR dans le domaine des impulsions picosecondes pour différents milieux couramment rencontrés. Nous avons considéré le cas des solvants liquides les plus utilisés ainsi que le cas d'un cristal considéré être un excellent matériau pour la fabrication de guides d'onde optiques, le niobate de lithium. Aussi, certains matériaux innovants à base de points quantiques de graphène ont été investigués. Quand cela était possible nous avons aussi estimé les non linéarités d'ordres supérieurs relatives à l'absorption et à la réfraction non linéaire. Ce travail devrait être le début d'un projet d'étude pour mieux estimer les paramètres et les coefficients intervenants dans la propagation solitonique et la filamentation qui intéressent une grande communauté de chercheurs actuels.

Pour cela nous avons introduit une généralité relative à l'optique NL pour comprendre le doublage et le mélange des fréquences optiques, l'oscillation paramétrique, l'effet Kerr, le soliton, etc. Parmi tous ces phénomènes, l'effet Kerr optique intervient de façon essentielle et fondamentale comme par exemple dans le phénomène d'autofocalisation, impliqué dans le fonctionnement d'un laser femtoseconde, ainsi que dans l'auto-modulation de phase, permettant la production de solitons optiques, utilisés dans les télécommunications par fibre optique. C'est pourquoi l'effet Kerr suscite un grand intérêt dans notre laboratoire, surtout pour l'amélioration de la méthode de mesure et la détermination des coefficients NL. Cela a été l'objectif principal de cette étude.

Afin de trouver une méthode plus sensible et plus convenable à la caractérisation d'ordres supérieurs, nous avons commencé par décrire les méthodes existantes. Nous avons d'abord rapporté sur la technique Z-scan originale qui a jeté les fondations de notre étude. Ensuite, nous avons décrit ses variantes comme l'I-scan, L'Eclipsed-Z-scan et le "top-hat" Z-scan. Nous avons terminé le deuxième chapitre par la méthode $D4\sigma$ -Z-scan. Cette dernière est une méthode élaborée et développée au LPhiA et donc largement utilisée dans notre laboratoire. C'est une méthode sensible qui peut donner des mesures absolues, reproductibles, précises, et justes, en reliant la variation du diamètre du faisceau à la mesure de l'indice de réfraction NL même si les matériaux sont fortement absorbants. En raison de ces nombreux avantages, elle a été aussi beaucoup utilisée dans notre étude.

Nous avons ensuite présenté une méthode qui a réussi à regrouper et à combiner les avantages de la technique Z-scan avec ceux de la microscopie en champ sombre. Cette technique d'imagerie a été nommée DFZ-scan (Dark Field Z-scan). Nous avons démontré la capacité de la méthode à mesurer les coefficients de réfraction NL en présence d'une absorption NL relativement importante. Nous avons présenté nos résultats expérimentaux pour deux composés de molécules de porphyrine, connues pour avoir une absorption NL relativement élevée en régime picoseconde, à 532 nm, permettant de tester les deux cas de réfraction NL positive et négative. De plus, nous avons montré qu'il était possible d'augmenter la sensibilité de la méthode en introduisant une ouverture circulaire numérique dans le plan image. Les limitations ont été discutées pour traiter optiquement un signal NL réfractif pur, peu soumis à l'influence de l'absorption NL. Ces résultats expérimentaux ont montré que la

sensibilité de DFZ-scan est 20 fois plus élevée que celle de la méthode Z-scan conventionnelle.

Afin de mieux mener la caractérisation des points quantiques en suspension dans les milieux liquides, nous avons eu besoin de choisir un solvant possédant la plus faible non linéarité dans l'UV où les caractéristiques NL se font rares. Trois solvants (l'eau, l'éthanol et le THF) ont été étudiés. Nous avons observé que les indices de réfraction NL restaient constants en fonction de l'intensité. Les coefficients d'absorption NL à deux photons ont également été estimés. Nous avons trouvé qu'ils sont négligeables pour l'eau et l'éthanol, et faibles pour le THF. Enfin, la puissance critique reste inférieure à 1 MW pour ces trois solvants. C'est une preuve indiscutable que l'eau est un meilleur solvant lorsqu'on cherche à minimiser les effets relatifs de celui-ci. Par la suite nous avons caractérisé la réponse NL d'une suspension de points quantiques de graphène (GQD) dans l'eau (1 mg/ml). Nous avons observé que l'indice de réfraction Kerr et l'absorption NL ne sont significatifs que dans le domaine UV à 355 nm, très proche de la bande d'absorption linéaire. Aucune réponse NL n'a été détectée dans les régions du visible et de l'infrarouge. Cependant, à 355 nm, nous avons mis en évidence un effet d'absorption saturable qui a été caractérisé par un coefficient d'absorption NL négatif $C_2 = (-1,4 \pm 0,4) \times 10^{-11} \text{m/W}$. L'indice de réfraction NL a été mesuré pour cette concentration : $n_{2GQDs} = (5,7 \pm 1,2) \times 10^{-19} \text{m}^2/\text{W}$. Grâce à un modèle simple que nous avons élaboré, nous avons estimé l'indice de réfraction NL et les valeurs d'absorption NL d'une nano-feuille de graphène monocouche constituant les GQD, $n_{2nano} = 5,3 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{W}$ et $C_{2nan} = -1.3 \times 10^{-8} \text{m/W}$. La valeur de l'indice Kerr obtenue est du même ordre de grandeur que celle des matériaux massifs. De plus, nous avons trouvé que

la réfraction NL est focalisante. Elle est trois ordres de grandeur inférieure à celle que l'on trouve dans la littérature pour le graphène monocouche dans le domaine de l'infrarouge.

Dans le dernier chapitre nous avons abordé l'étude des non linéarités d'ordres supérieurs dans les milieux transparents. Ceci suscite un grand intérêt en raison de l'association de ces coefficients à l'autofocalisation du faisceau. C'est aussi pour cette raison que nous avons décidé d'étudier les non linéarités d'ordre supérieurs pour les matériaux dans différentes formes (liquides et solides). Nous avons d'abord considéré le toluène à 532 nm et 1064 nm où il a été montré que l'indice de réfraction NL effectif croît linéairement avec l'intensité jusqu'à une limite définie par $I_0 = (2 \pm 0,4) \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ pour le vert et $I_0 = (7,9 \pm 1,9) \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{W}$ pour l'IR. Par ailleurs, un phénomène de saturation de l'indice de réfraction NL a été mis en évidence en même temps que des pertes NL d'ordres élevés qui ont été attribuées à la génération de porteurs de charges libres. Nous avons aussi déterminé l'estimation de la densité des électrons libres ($N_e \approx 10^{24} \text{ m}^{-3}$) générés par l'autofocalisation qui est en accord avec les autres résultats publiés dans la littérature. Nous avons également estimé les indices d'absorption multi-photoniques jusqu'au 5^{ème} ordre en se basant sur la théorie de Keldysh. Nous avons ensuite caractérisé les non linéarités d'ordre supérieur d'un matériau solide, le LiNbO₃. Des processus d'absorption à deux et trois photons ont été identifiés en raison des transitions de la bande de valence à la bande de conduction et de l'absorption des porteurs libres. Les coefficients d'absorption NL ont été estimés ainsi que l'indice de réfraction NL de troisième et cinquième ordre. Les résultats obtenus viennent étayer et conforter des expériences antérieures qui ont indiqué la possibilité d'un processus incluant le cinquième

ordre dans des échantillons massifs et dans les guides d'ondes fabriqués avec du LiNbO_3 .

Cette étude en répondant à plusieurs questions a cependant mis au jour de nombreuses pistes qu'il faudrait poursuivre : il est concevable que la technique DF Z-scan puisse être appliquée un jour dans un microscope conventionnel à champ sombre éclairé par un faisceau laser adapté pour caractériser des couches minces placées sur un système piézoélectrique. D'autres applications potentielles peuvent être développées en microscopie à balayage laser pour la caractérisation optique NL des couches minces et de la microscopie optique pour étudier les propriétés NL des matériaux à l'échelle nanométrique. D'autre part, un nouveau sujet de thèse viendra compléter ce travail concernant la propagation de faisceaux plus complexes qui pourront être étudiées en vue de possibles applications. Une étape de mise en forme permettant la génération de faisceaux complexes type colliers, azimutons à partir de faisceaux gaussiens devra être mise en place préalablement à cette étude. Enfin, suivant les résultats obtenus et les avancées de l'état de l'art, d'autres structures à points quantiques, composées de matériaux 2D différents, comme le phosphorène, le molybdène ou d'autres de la famille des isolants topologiques pourront être étudiés.

Publications et communications relatives à la thèse

Publications

- [1] Hongzhen Wang, Christophe Cassagne, Hervé Leblond, Georges Boudebs, “Dark-Field Z-scan imaging technique”, Invited paper, Optics Communications 366, 148–153, (2016).
- [2] Georges Boudebs, Hongzhen Wang, Christophe Cassagne, Hervé Leblond, Cid B. de Araújo, “Investigations on the nonlinear optical response and losses of toluene at 532 nm and 1064 nm in the picosecond regime”, Applied Physics B: Lasers and Optics, 122, 5, (2016).
- [3] Meherzia Chniti, Christophe Cassagne, Hongzhen Wang, and Georges Boudebs “Dark-field Z-scan technique with highly nonlinear absorbing materials: application to porphyrins”, JNOPM, 25, 2, 1650020 (13 pages), (2016).
- [4] Meherzia Chniti, Christophe Cassagne, Hongzhen Wang, and Georges Boudebs “Nonlinear properties of unfilled d shell metal porphyrins of 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt(II) et 5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphine cobalt(II) using D4 σ -Z-scan”, JNOPM, 25, 4, (2016).
- [5] Hongzhen Wang, Georges Boudebs, and Cid B. de Araújo, “Picosecond cubic and quintic nonlinearity of lithium niobate at 532 nm”, Journal of Applied Physics, vol. 122, no 8, p. 083103 (2017).
- [6] Derkowska-Zielinska, Beata, Fedus, Kamil, Hongzhen Wang, Christophe Cassagne, and Georges Boudebs, “Nonlinear optical characterization of Disperse Orange 3”, Optical Materials, 72, 545-548 (2017).
- [7] Georges Boudebs, Christophe Cassagne, Hongzhen Wang, Jean Luc Godet, and Cid B. de Araújo, “Third-order optical measurements of porphyrin compounds using Dark-field and D4 σ -Z scan imaging techniques”, Journal of Luminescence, 199, 319-322 (2018).
- [8] Hongzhen Wang, Charles Ciret, Jean Luc Godet, Christophe Cassagne, and Georges Boudebs, “Measurement of the optical nonlinearities of water, ethanol and tetrahydrofuran (THF) at 355 nm”, Applied Physics B, 124(6), 95 (2018).
- [9] Hongzhen Wang, Charles Ciret, Christophe Cassagne, Georges Boudebs “Measurement of the third order optical nonlinearities of Graphene Quantum Dots in water at 355 nm, 532 nm and 1064 nm”, OPTICAL MATERIALS EXPRESS, Vol. 9, No. 2, p. 339, (2019).
- [10] Mihaela Chis, Hongzhen Wang, Christophe Cassagne, Charles Ciret, Georges Boudebs, “Dark Field Z-scan microscopic configuration for nonlinear optical measurements: numerical study”, JNOPM, 27, 3, p. 1850037 (1-7), (2019).

Conférences invitées et communications

- [1] Georges Boudebs, Hongzhen Wang, Christophe Cassagne, Meherzia Chniti, “Dark-field Z-scan imaging technique and application to optical nonlinear refraction measurement”, Invited talk, 18th International Conference on Transparent Optical Networks ICTON, Trento, Italy, July 10-14, (2016)
- [2] Georges Boudebs, Meherzia Chniti, Christophe Cassagne, Hongzhen Wang, “Nonlinear

- properties of unfilled d shell metal porphyrins using the beam waist relative variation method”, Invited talk, 19th International Conference on Transparent Optical Networks ICTON, Girona, Spain July 2-6, (2017)
- [3] G. Boudebs, H. Wang and C. Cassagne, “Third-order optical coefficient measurements in porphyrin compounds using Dark-field and D4 σ -Zscan imaging techniques”, Invited talk, 18th International Conference on Luminescence –from August 27th to September 1st, João Pessoa, Paraíba, Brazil, (2017).
- [4] Hongzhen Wang, Georges Boudebs, Christophe Cassagne, Hervé Leblond; Cid B. de Araújo, “Investigations on the nonlinear optical response and losses of toluene at 532 and 1064 nm in the picosecond regime”, JED-2017: journées de l’E.D, organisé par Ecole doctorale 3MPL, Angers le 30 juin (2017)
- [5] G. Boudebs, H. Wang and C. Cassagne, “Third-order nonlinear optical characterization using imaging techniques”, Invited talk, Encontro de Outono 2018, 06-11 May, Foz do Iguaçu, PR, Brazil, (2018).
- [6] Mihaela Chis, Hongzhen Wang, Christophe Cassagne, Charles Ciret, Georges Boudebs, “Optimizing Dark Field Z-scan for third order optical nonlinear measurements in a microscopic configuration”, Invited talk, ICTON 2018, July 1-5, Bucharest, Romania, (2018).
- [7] Georges Boudebs, Hongzhen Wang, Christophe Cassagne, Charles Ciret, “THIRD ORDER OPTICAL NONLINEAR CHARACTERIZATION OF GRAPHENE QUANTUM DOTS”, The 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, Igalo, Montenegro, 27th to 31st August (2018).
- [8] Szczesny R., Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Wang H., Boudebs G., Viter R., Scigala A., Szlyk E., “Synthesis optical and morphological studies of ZnO powders and thin films fabrication by wet chemical methods”, Poster, 6th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2018, Kyiv, Ukraine, 27-30 August (2018).

Références

- ¹ P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, “Generation of Optical Harmonics” *Phys. Rev. Lett.* 7, 118 (1961).
- ² T. H. Maiman, *Nature*. 187, 493 (1960).
- ³ M. Sheik-bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, “High-sensitivity, single-beam n_2 measurements,” *Optics Letters*, vol. 14, pp. 955–957, (1989).
- ⁴ 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 J. Quantum Electron.* 26, (1990).
- ⁵ B. K. Rhee, J. S. Byun, and E. W. V. Stryland, “Z scan using circularly symmetric beams,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 13, 2720–2723, (1996).
- ⁶ B. Gu, J. Yan, Q. Wang, J.-L. He, and H.-T. Wang, “Z-scan technique for characterizing third-order optical nonlinearity by use of quasi-one-dimensional slit beams” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 21, 968–972, (2004).
- ⁷ X. Q. Yan, Z. B. Liu, X. L. Zhang, W. Y. Zhou, and J. G. Tian, “Polarization dependence of z-scan measurement: theory and experiment,” *Optics Express*, vol. 17, 6397–6406, (2009).
- ⁸ M. R. Ferdinandus, M. Reichert, T. R. Ensley, H. Hu, D. A. Fishman, S. Webster, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, “Dual-arm z-scan technique to extract dilute solute nonlinearities from solution measurements,” *Optical Materials Express*, vol. 2, 1776–1790, (2012).
- ⁹ S. Cherukulappurath, G. Boudebs and A. Monteil, “4-f Coherent system imager and application to nonlinear optical measurements”, *JOSA B*, Vol. 21, 2, pp 273-279, (2004).
- ¹⁰ G. Boudebs, S. Cherukulappurath, “Nonlinear optical measurements using 4f coherent imaging system with phase objects”, *Phys. Rev. A*, 69, 053813, (2004).
- ¹¹ G. Boudebs and K. Fedus, “Absolute measurement of the nonlinear refractive indices of reference materials”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 105, 103106, (2009).
- ¹² G. Boudebs, V. Besse, C. Cassagne, H. Leblond and C. B. de Araújo, “Nonlinear characterization of materials using the $D_4\sigma$ method inside a Z-scan 4f-system” *Optics*

- letters, 38(13), 2206-2208. (2013).
- ¹³ R. Adair, L. L. Chase, and Stephen A. Payne, “Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing”, *J. Opt. Soc. Am. B* Vol. 4, No. 6 (1987).
 - ¹⁴ G. Boudebs, M. Chis, X. Nguyen Phu, “Third-order susceptibility measurement by a new Mach-Zehnder interferometry technique”, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol.18, No 5, pp. 623-627, (2001).
 - ¹⁵ G. Boudebs, F. Sanchez, C. Duverger, B. Boulard, ” Improvement of Mach-Zehnder interferometry technique for third-order susceptibility measurement”, *Optics Communications*, Vol 199/1-4, pp 257-265, (2001).
 - ¹⁶ G. Boudebs, F. Sanchez, J. Troles and F. Smektala “Non linear optical properties of chalcogenide glasses: Comparison between Mach-Zehnder interferometry and Z-scan techniques”, *Optics Communications*, 199, 5-6, pp 425-433, (2001).
 - ¹⁷ J. C. Maxwell, “A dynamical theory of the electromagnetic field,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 155, pp. 459–512, (1865).
 - ¹⁸ J. C. Maxwell, “A treatise on electricity and magnetism”, Vol. 2 / by James Clerk Maxwell, Clarendon press (Oxford), (1873).
 - ¹⁹ H. Oliver, “On the Forces, Stresses and Fluxes of Energy in the Electromagnetic Field”, *Philosophical Transactions of the Royal Society* 183A (1892).
 - ²⁰ M .Joffre,. *Optique non-linéaire en régimes continu et femtoseconde. Thèse de doctorat.* Master’s thesis, Ecole Polytechnique-Ecole Normale Supérieure-Université Pierre et Marie Curie-Université Paris Sud. (2009)
 - ²¹ A. D. Buckingham, “Birefringence resulting from the application of an intense beam of light to an isotropic medium”, *Proc. Phys. Soc. London* B69, 344 (1956).
 - ²² G. Mqyer, R. Gires and C. R. Acad. “The effect of an intense light beam on the index of refraction of liquids”, *Sci.* 258, 2039 (1963).
 - ²³ R. L. Sutherland, “Handbook of Nonlinear Optics”, CRC Press, (2003).
 - ²⁴ R. W. Boyd, “Nonlinear optics”, San Diego (California) : Academic Press, (2008).
 - ²⁵ M. Samoc, K. Matczyszyn, M. Nyk, J. Olesiak-Banska, D. Wawrzynczyk, P. Hanczyc, J. Szeremeta, M. Wielgus, M. Gordel, L. Mazur, R. Kolkowski, B. Straszak, M.P. Cifuentes and M.G. Humphreyd, “Nonlinear absorption and nonlinear refraction: maximizing the merit factors”, In *Organic Photonic Materials and Devices XIV* (Vol. 8258, p. 82580V).

- International Society for Optics and Photonics. (2012).
- ²⁶ M. Göppert-Mayer, "Über elementarakte mit zwei quantensprüngen," *Annalen der Physik*, vol. 401, pp. 273–294, (1931).
- ²⁷ B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I.Y. Sandy Lee, D. M. Maughon, J. Qin, H. Röckel, M. Rumi, X. L. Wu, S. R. Marder and J. W. Perry, "Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication", *Nature*, 398(6722), 51, (1999).
- ²⁸ M. Chniti, C. Cassagne, H. Wang, and G. Boudebs "Dark-field Z-scan technique with highly nonlinear absorbing materials: application to porphyrins", *JNOPM*, 25, 2, 1650020 (13 pages), (2016).
- ²⁹ M. Chniti, C. Cassagne, H. Wang, and G. Boudebs "Nonlinear properties of unfilled d shell metal porphyrins of 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt(II) et 5,10,15,20-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-21H,23H-porphine cobalt(II) using D4 σ -Z-scan", *JNOPM*, 25, 4, (2016).
- ³⁰ W. Kaiser and C. G. B. Garrett, "Two-photon excitation in CaF₂: Eu²⁺," *Physical Review Letters*, vol. 7, pp. 229–231, (1961).
- ³¹ S. L. Gomez, F. L. S. Cuppo, and A. M. Figueiredo Neto, "Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals Probed by Z-scan Technique", *Brazilian Journal of Physics*, vol. 33, no. 4, (2003).
- ³² B. Taheri, H. Liu, B. Jassemnejad, D. Appling, R. C. Powell, and J. J. Song, "Intensity scan and two photon absorption and nonlinear refraction of C₆₀ in toluene", *Appl. Phys. Lett.* 68, 1317 (1996).
- ³³ T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, and E. W. Van Stryland, "Eclipsing Z-scan measurement of $\lambda/10^4$ wave-front distortion" *Optics letters*, 19.5, 317-319, (1994).
- ³⁴ W. Zhao and P. Palffy-Muhoray "Z-scan technique using top-hat beams." *Applied physics letters* vol. 63, no 12, p. 1613-1615, (1993).
- ³⁵ H. Maillotte, D. Gindre, D. Metin, et al. "Picosecond nonlinear refraction measurement in single-beam open Z scan by charge-coupled device image processing", *Optics letters*, vol. 21, no 2, p. 101-103 (1996).
- ³⁶ M. R. Ferdinandus, H. Hu, M. Reichert, et al. "Beam deflection measurement of time and polarization resolved ultrafast nonlinear refraction". *Optics Letters*, vol. 38, no 18, p. 3518-3521. (2013)

- ³⁷ M. L. Miguez, E. C. Barbano, J. A. Coura, et al. “Nonlinear ellipse rotation measurements in optical thick samples”. *Applied Physics B*, vol. 120, no 4, p. 653-658. (2015)
- ³⁸ G. Boudebs, M. Chis, and J. P. Bourdin, “Third-order susceptibility measurements by nonlinear image processing,” *Journal of the Optical Society of America B*, vol. 13, pp. 1450–1456, (July 1996).
- ³⁹ G. Boudebs, M. Chis, and A. Monteil, “Contrast increasing by third-order nonlinear image processing: a numerical study for microscopic rectangular objects,” *Optics Communications*, vol. 150, pp. 287–296, (May 1998).
- ⁴⁰ K. Fedus and G. Boudebs, “Experimental techniques using 4f coherent imaging system for measuring nonlinear refraction”, *Optics Communications*, vol. 292, pp. 140–148, (Apr. 2013).
- ⁴¹ J. W. Goodman, “Introduction to Fourier optics”, second edition, (Mc Graw Hill, 1996).
- ⁴² G. Boudebs, K. Fedus, C. Cassagne, & H. Leblond, “Degenerate multiwave mixing using Z-scan technique”, *Applied Physics Letters*, 93(2), 021118. (2008).
- ⁴³ K. Fedus, “Développement des méthodes de mesures des non linéarités optiques du troisième ordre”, Directeur de thèse G. Boudebs, soutenue à l’Université d’Angers le 13/01/2011.
- ⁴⁴ C. B. de Araújo, A. S. L. Gomes and G. Boudebs, “Techniques for nonlinear optical characterization of materials: a review”, Invited paper, *Rep. Prog. Phys. (IF: 17)*, 79, 036401 (30pp) (2016).
- ⁴⁵ H. Wang; C. Cassagne; H. Leblond; G. Boudebs, “Dark-Field Z-scan imaging technique”, *Optics Communications* 366, 148–153, (2016).
- ⁴⁶ Wikipedia, https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_en_champ_sombre.
- ⁴⁷ C. Schnebelin, C. Cassagne, C. B. de Araújo, and G. Boudebs “Measurements of the third- and fifth-order optical nonlinearities of water at 532 nm and 1064 nm using the D4 σ method”, *Optics Letters*, 39, No. 17, p.5046-5049, (2014).
- ⁴⁸ C. Cassagne, M. Chniti, C. B. de Araujo, H. Belmabrouk, G. Boudebs, “Nonlinear optical characterization of tetraphenylporphyrin in the picosecond regime”, In *Transparent Optical Networks (ICTON)*, 17th International Conference on (pp. 1-4). IEEE, (2015)
- ⁴⁹ H. S. Nalwa, & S. Miyata, “Nonlinear optics of organic molecules and polymers”, CRC press (1996).

- ⁵⁰ M. Chniti, “Propriétés optiques non linéaires des composés porphyriniques à base de Cobalt et de Zinc de type push-pull”, Directeur de thèse G. Boudebs, soutenue à l’Université d’Angers le 18/11/2016
- ⁵¹ M. Chniti, C. Cassagne, J. L. Godet, G. Boudebs, “Investigation of the third-order nonlinear optical properties in porphyrin solutions in the picosecond regime”, 24, 3, JNOPM (2015).
- ⁵² V. Besse, G. Boudebs, H. Leblond, “Determination of the third- and fifth-order optical nonlinearities: the general case”, Applied Physics B, 116, 4, p. 911-917,(2014)
- ⁵³ K. Fedus, G. Boudebs, Q. Coulombier, J. Troles, X.H Zhang, "Nonlinear characterization of GeS₂-Sb₂S₃-CsI glass system.", Journal of Applied Physics, 107 (2), art. no. 023108, (2010).
- ⁵⁴ E. L. Falcao-Filho, C. B. de Araújo, G. Boudebs, H. Leblond, & V. Skarka, “Robust two-dimensional spatial solitons in liquid carbon disulfide”, Physical review letters, 110(1), 013901. (2013).
- ⁵⁵ S. Trillo and W. Torruellas, “Spatial Solitons” Springer (2001).
- ⁵⁶ L. Bergé, “Wave collapse in physics: principles and applications to light and plasma waves”, Phys. Rep. 303, 259-370 (1998).
- ⁵⁷ A. S. Reyna, G. Boudebs, B. A. Malomed, & C. B. de Araújo, “Robust self-trapping of vortex beams in a saturable optical medium”, Physical Review A, 93(1), 013840. (2016).
- ⁵⁸ N. A. Smith and S. R. Meech, “Optically-heterodyne-detected optical Kerr effect (OHD-OKE): Applications in condensed phase dynamics”, Int. Rev. Phys. Chem. 21, 75 (2002).
- ⁵⁹ E. Dremetsika, B. Dlubak, S.-P. Gorza, C. Ciret, M. B. Martin, S. Hofmann, and P. Kockaert, “Measuring the nonlinear refractive index of graphene using the optical Kerr effect method”, Opt. Lett., 41, 3281(2016).
- ⁶⁰ Z. W. Wilkes, S. Varna, Y.-H. Chen, H. M. Milchberg, T. G. Jones and A. Ting, “Direct measurements of the nonlinear index of refraction of water at 815 and 407 nm using single-shot supercontinuum spectral interferometry”, Appl. Phys. Lett. 94, 211102 (2009).
- ⁶¹ T. Brabec, Ch. Spielmann, P. F. Curley, and F. Krausz, "Kerr lens mode locking" Opt. Lett. 17, 1292-1294 (1992).
- ⁶² Y. S. Kivshar and G.I. Stegeman, “Spatial optical solitons - guiding light for future applications”, Opt. Photon. News, 13 (2002).

- ⁶³ A. Vogel, J. Noack, G. Hüttman, and G. Paltauf, “Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues” *Appl. Phys. B* 81, 1015-1047 (2005).
- ⁶⁴ M. Y. Shen, C. H. Crouch, J. E. Carey, and E. Mazur, “Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water” *Appl. Phys. Lett.* 85, 5694 (2004).
- ⁶⁵ S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla and D. A. B. Miller, “Linear and nonlinear optical properties of semiconductor quantum wells”, *Adv. in Physics* 38, 89-188 (2006).
- ⁶⁶ W. M. Lee, R. El-Ganainy, D. N. Christodoulides, K. Dholakia, and E. M. Wright, “Nonlinear optical response of colloidal suspensions”, *Opt. Express* 17, 10277-10289 (2009).
- ⁶⁷ P. Reiss, M. Protière and L. Li, “Core/shell semiconductor nanocrystals” *small* 5, 154-168 (2009).
- ⁶⁸ E. L. Falcão-Filho, C. B. de Araújo, A. Galembeck, M. M. Oliveira, and A. J. G. Zarbin, “Nonlinear susceptibility of colloids consisting of silver nanoparticles in carbon disulfide,” *J. Opt. Soc. Am. B* 22, 2444-2449 (2005).
- ⁶⁹ W. Walasik, S. Z. Silahli and N. M. Litchinitser, “Dynamics of necklace beams in nonlinear colloidal suspensions”, *Sci. Rep.* 7, 1-9 (2017).
- ⁷⁰ L. Stoyanov, N. Dimitrov, I. Stefanov, D. N. Neshev and A. Dreischuh, “Optical waveguiding by necklace and azimuthon beams in nonlinear media”, *J. Opt. Soc. Am. B*, 34, 801 (2017).
- ⁷¹ H. Wang, C. Ciret, J. L. Godet, et al. “Measurement of the optical nonlinearities of water, ethanol and tetrahydrofuran (THF) at 355 nm” *Applied Physics B*, vol. 124, no 6, p. 95 (2018).
- ⁷² I. Rau, F. Kajzar, J. Luc, B. Sahraoui and G. Boudebs, “Comparison of Z-scan and THG derived nonlinear index of refraction in selected organic solvents”, *J. Opt. Soc. Am.*, B 25, 1738-1747 (2008).
- ⁷³ Q. Gong, J. Li, T. Zhang, and H. Yang, “Ultrafast Third-Order Optical Nonlinearity of Organic Solvents Investigated by Subpicosecond Transient Optical Kerr Effect”, *Chin. Phys. Lett.*, 15, 1 (1998).

- ⁷⁴ W. Liu, O. Kosavreva, I. S. Golubtsov, A. Iwasaki, A. Becker, V. P. Kandidov, and S. L. Chen, “Femtosecond laser pulse filamentation versus optical breakdown in H₂O”, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 76, 215 (2003).
- ⁷⁵ C. Schnebelin, C. Cassagne, C. B. de Araújo, and G. Boudebs “Measurements of the third- and fifth-order optical nonlinearities of water at 532 nm and 1064 nm using the D4σ method: errata”, vol. 43, No 20, 5037, *Optics Letters*, (2018)
- ⁷⁶ H. Wang, C. Ciret, C. Cassagne, et al. “Measurement of the third order optical nonlinearities of graphene quantum dots in water at 355 nm, 532 nm and 1064 nm”, *Optical Materials Express*, vol. 9, no 2, p. 339-351, (2019).
- ⁷⁷ P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite”, *Phys. Rev.*, 71, 622, (1947).
- ⁷⁸ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films” *Science*, 306, 666, (2004).
- ⁷⁹ K. S. Novoselov, V. I. Fal’ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab and K. Kim, “A roadmap for graphene”, *Nature*, 490, 192, (2012).
- ⁸⁰ A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene”, *Nat. Mater.*, 6, 183-191, (2007).
- ⁸¹ M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang and P. Kim, “Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons”, *Phys. Rev. Lett.*, 98, 206805, (2007).
- ⁸² F. Bonaccorsa, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari, “Graphene photonics and optoelectronics”, *Nat. Photon.*, 4, 611, (2010).
- ⁸³ W. Li, B. Chen, C. Meng, W. Fang, Y. Xiao, X. Li, Z. Hu, Y. Xu, L. Tong, H. Wang, W. Liu, J. Bao and Y. R. Shen, “Ultrafast all-optical graphene modulator”, *Nano Lett.*, 14, 955, (2014).
- ⁸⁴ Z. Sun, T. Hasan, F. Torrisi, D. Popa, G. Privitera, F. Wang, F. Bonaccorso, D. M. Basko and A. C. Ferrari, “Graphene Mode-Locked Ultrafast Laser”, *ACS Nano*, 4, 803, (2010).
- ⁸⁵ S. A. Mikhailov and K. Ziegler, “Nonlinear electromagnetic response of graphene”, *J. Phys.*, 20, 384204, (2008).
- ⁸⁶ J. L. Cheng, N. Vermeulen and J. E. Sipe, “Numerical study of the optical nonlinearity of doped and gapped graphene: From weak to strong field excitation”, *Phys. Rev. B*, 92, 235307 (2015).

- ⁸⁷ D. Chatzidimitriou, A. Ptilakis and E. E. Kriezis, “Rigorous calculation of nonlinear parameters in graphene-comprising waveguides”, *J. Appl. Phys.*, 118, 023105, (2015).
- ⁸⁸ N. Vermeulen, D. Castelló-Lurbe, J. Cheng, I. Pasternak, A. Krajewska, T. Ciuk, W. Strupinski, H. Thienpont and J. Van Erps, “Negative Kerr Nonlinearity of Graphene as seen via Chirped-Pulse-Pumped Self-Phase Modulation”, *Phys. Rev. Appl.*, 6, 044006, (2016).
- ⁸⁹ D. Vasudevan, R. R. Gaddam, A. Trinchi and I. Cole, “Core-shell quantum dots: Properties and applications”, *J. Alloys compd.*, 636, 395, (2015).
- ⁹⁰ S. S. Yamijala, M. Mukhopadhyay, S. K. Pati, “Linear and nonlinear optical properties of graphene quantum dots: A computational study”, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (21), 12079-12087 (2015).
- ⁹¹ H. P. S. Castro, M. K. Pereira, V. C. Ferreira, J. M. Hickmann and R. R. B. Correia, “Optical characterization of carbon quantum dots in colloidal suspensions”, *Opt. Mat. Express*, 7, 401-408, (2017).
- ⁹² I. Papagiannouli, A. B. Bourlinos, A. Bakandritsos and S. Couris, “Nonlinear optical properties of colloidal carbon nanoparticles: nanodiamonds and carbon dots”, *RSC Adv.*, 4, 40152, (2014).
- ⁹³ M. Williams, G. s. Pati and R. Tripathi, “Investigations of Nonlinear Optical Properties of Diamond Nanoparticles using Z-scan Technique”, *Frontiers in Optics*, JW3A (2017).
- ⁹⁴ L. Bai, S. Qiao, H. Li, Y. Fang, Y. Yang, H. Huang, Y. Liu, Y. Song and Z. Kang, “N-doped carbon dot with surface dominant non-linear optical property”, *RSC Adv.* 6, 95476, (2016).
- ⁹⁵ C. Zheng, L. Huang, Q. Guo, W. Chen, W. Lei and H. Wang, “Facile one-step fabrication of upconversion fluorescence carbon quantum dots anchored on graphene with enhanced nonlinear optical responses”, *RSC Adv.*, 8, 10267, (2018).
- ⁹⁶ N. Liaros, P. Aloukos, A. Kolokithas-Ntoukas, A. Bakandritsos, T. Szabo, R. Zboril and S. Couris, “Nonlinear Optical Properties and Broadband Optical Power Limiting Action of Graphene Oxide Colloids”, *J. Phys. Chem. C* 117, 6842-6850 (2013).
- ⁹⁷ M. Bacon, S. J. Bradley and T. Nann, “Graphene Quantum Dots”, *Part. Part. Syst. Charact.*, 31, 415, (2014).

- ⁹⁸ M. Thakur, M. K. Kumawat and R. Srivastava, “Multifunctional graphene quantum dots for combined photothermal and photodynamic therapy coupled with cancer cell tracking applications”, *RSC Adv.*, 7(9), 5251-5261, (2017).
- ⁹⁹ J. Zhao, L. Tang, J. Xiang, R. Ji, J. Yuan, J. Zhao and L. Song, “Chlorine doped graphene quantum dots: Preparation, properties, and photovoltaic detectors”, *Appl. Phys. Lett.*, 105(11), 111116, (2014)
- ¹⁰⁰ M. Zeng, X. Wang, Y. H. Yu, L. Zhang, W. Shafi, X. Huang and Z. Cheng, “The Synthesis of Amphiphilic Luminescent Graphene Quantum Dot and Its Application in Mini Emulsion Polymerization”, *J. Nanomaterials*, 2016, (2016).
- ¹⁰¹ M. Feng, H. Zhan and Y. Chen, “Nonlinear optical and optical limiting properties of graphene families”, *Appl. Phys. Lett.* 96, 033107 (2010).
- ¹⁰² X. Feng, Z. Li, X. Li and Y. Liu, “Giant Two-photon Absorption in Circular Graphene Quantum Dots in Infrared Region”, *Sci. Rep.*, 6, 33260, (2016).
- ¹⁰³ Y. Yamaguchi, Y. Matsubara, T. Ochi, T. Wakamiya, Z. Yoshida “How the π Conjugation Length Affects the Fluorescence Emission Efficiency”, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (42), 13867-13869, (2008).
- ¹⁰⁴ https://www.strem.com/catalog/v/06-0334/44/nanomaterials_1034343-98-0.
- ¹⁰⁵ S. Y. Set, H. Yaguchi, Y. Tanaka, M. Jablonski, “Ultrafast fiber pulsed lasers incorporating carbon nanotubes”, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 10, 137-146, (2004).
- ¹⁰⁶ Q. Bao, H. Zhang, Y. Wang, Z. Ni, Y. Yan, Z. X. Shen, K. P. Loh and D. Y. Tang, “Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers”, *Adv. Funct. Mater.*, 19 (19), 3077-3083, (2009).
- ¹⁰⁷ E. Hendry, P. J. Hale, J. Moger and A. K. Savchenko, “Coherent Nonlinear Optical Response of Graphene”, *Phys. Rev. Lett.*, 105, 097401, (2010).
- ¹⁰⁸ V. A. Margulis, O. V. Boyarkina, and E. A. Gaiduk, “Non-degenerate optical four-wave mixing in single-walled carbon nanotubes”, *Opt. Commun.*, 249(1-3), 339-349, (2005).
- ¹⁰⁹ J. W. Sipe and R. W. Boyd, “Nonlinear susceptibility of composite optical materials in the Maxwell Garnett model,” *Phys. Rev. A*, 46(3), 1614–1629 (1992).
- ¹¹⁰ https://www.strem.com/catalog/v/06-0334/44/nanomaterials_1034343-98-0 &
<https://www.strem.com/catalog/v/96->

7420/graphene_quantum_dots_in_water_gQD_mini_kit_liquids.

- ¹¹¹ A. D. Bristow, N. Rotenberg and H. M. van Driel, “Two-photon absorption and Kerr coefficients of silicon for 850-2200 nm”, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 191104, (2007).
- ¹¹² J. Peng, W. Gao, B. K. Gupta, Z. Liu, R. Romero-Aburto, L. Ge, L. Song, L. B. Alemany, X. Zhan, G. Gao, “Graphene quantum dots derived from carbon fibers” *Nano letters*, 12(2), 844-849, (2012).
- ¹¹³ S. Qu, X. Wang, Q. Lu, X. Liu, L. Wang, “A Biocompatible Fluorescent Ink Based on Water-Soluble Luminescent Carbon Nanodots”, *Angewandte Chemie*, 124, 49, 12381-12384, (2012)
- ¹¹⁴ Y. R. Shen, “The principles of nonlinear optics”, New York, Wiley-Interscience, 1984, 575 p., (1984).
- ¹¹⁵ R. W. Boyd, S. G. Lukishova, and Y. R., Shen. “Self-focusing: Past and Present (Fundamentals and Prospects)”, *Topics in Applied Physics*. Vol. 114 Springer, Berlin, (2009).
- ¹¹⁶ Y. Liu, M. Durand, S. Chen, A. Houard, B. Prade, B. Forestier, and A. Mysyrowicz, “Energy Exchange between Femtosecond Laser Filaments in Air”, *Phys. Rev. Lett.* 105, 055003 (2010).
- ¹¹⁷ C. Brée, A. Demircan, and G. Steinmeyer, “Saturation of the all-optical Kerr effect”, *Phys. Rev. Lett.* 106, 183902 (2011).
- ¹¹⁸ B. Borchers, C. Brée, S. Birkholz, A. Demircan, and G. Steinmeyer, “Saturation of the all-optical Kerr effect in solids”, *Opt. Lett.* 37, 1541 (2012).
- ¹¹⁹ G. Boudebs, H. Wang, C. Cassagne, H. Leblond, C. B. de Araújo, “Investigations on the nonlinear optical response and losses of toluene at 532 and 1064 nm in the picosecond regime”, *Applied Physics B*, 122:111, (2016).
- ¹²⁰ L.V. Keldysh, “Ionization in the field of a strong electromagnetic wave”. *Sov. Phys. JETP* 20(5), 1307–1314 (1965).
- ¹²¹ Q. Feng, J. V. Moloney, A. C. Newell, and E. M. Wright, “Laser-induced breakdown versus self-focusing for focused picosecond pulses in water”, *Opt. Lett.* 20, 1958 (1995).
- ¹²² V. Besse, H. Leblond, and G. Boudebs, “Filamentation of light in carbon disulphide”, *Phys. Rev. A*, 89, 043840 (2014).

- ¹²³ H. S. Brandi, C. B. de Araujo, “Multiphonon absorption coefficients in solids: a universal curve”, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 16(30), 5929 (1983).
- ¹²⁴ A. Brodeur, S. L. Chin, “Ultrafast white-light continuum generation and self-focusing in transparent condensed media”, *J. Opt. Soc. Am. B* 16, 637–650 (1999).
- ¹²⁵ P. K. Kennedy, “A first-order model for computation of laser-induced breakdown thresholds in ocular and aqueous media. I. Theory” *IEEE J. Quantum Electron.* 31, 2241 (1995).
- ¹²⁶ P. K. Kennedy, S. A. Boppart, D. X. Hammer, B. A. Rockwell, G. D. Noojin, W. P. Roach, “A first-order model for computation of laser-induced breakdown thresholds in ocular and aqueous media. II. Comparison to experiment” *IEEE J. Quantum Electron.* 31, 2250 (1995).
- ¹²⁷ Q. Feng, J. V. Moloney, A. C. Newell, E. M. Wright, K. Cook, P. K. Kennedy, D. X. Hammer, B. A. Rockwell, C. R. Thompson, “Theory and simulation on the threshold of water breakdown induced by focused ultrashort laser pulses”, *IEEE J. Quantum Electron.* 33, 127 (1997)
- ¹²⁸ H. Wang, G. Boudebs, and C. B. de Araújo, “Picosecond cubic and quintic nonlinearity of lithium niobate at 532 nm”, *J. Appl. Phys.*, 122, 083103, (2017).
- ¹²⁹ J. E. Toney, “Lithium Niobate Photonics”, Artech House, Mass., USA, (2015).
- ¹³⁰ L. Arizmendi, “Photonic applications of lithium niobate crystals”, *Phys. Stat. Solidi (a)* 201 (2) 253–283 (2004).
- ¹³¹ T. Tamir, “Guided-wave Optoelectronics”, Springer-Verlag, (1990).
- ¹³² R. DeSalvo, A. A. Said, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, and M. Sheik-Bahae, “Infrared to Ultraviolet Measurements of Two-Photon Absorption and n_2 in Wide Bandgap Solids”, *IEEE J. Quantum Electron.* 32 (8) 1324-1333 (1996).
- ¹³³ H. Li, F. Zhou, X. Zhang, and W. Ji, “Picosecond Z-scan study of bound electronic Kerr effect in LiNbO₃ crystal associated with two-photon absorption”, *Appl. Phys. B* 64, 659–662 (1997).
- ¹³⁴ R. A. Ganeev, I. A. Kulagin, A. I. Ryasnyansky, R. I. Tugushev, and T. Usmanov, “Characterization of nonlinear optical parameters of KDP, LiNbO₃ and BBO crystals”, *Opt. Commun.* 229, 403–412 (2004).

- ¹³⁵ M. Cherchi, S. Stivala, A. Pasquazi, A. C. Busacca, S. R. Sanseverino, A. C. Cino, L. Colace, and G. Assanto, “Second-harmonic generation in surface periodically poled lithium niobate waveguides: on the role of multiphoton absorption”, *Appl. Phys. B* 93, 559–565 (2008).
- ¹³⁶ A. G. Stepanov, J. Kuhl, I. Z. Kozma, E. Riedle, G. Almási, and J. Hebling, “Scaling up the energy of THz pulses created by optical rectification”, *Opt. Express* 13 (15) 5762-5768 (2005).
- ¹³⁷ S. Mamoun, A. E. Merad, and L. Guilbert, “Energy band gap and optical properties of lithium niobate from ab initio calculations”, *Comp. Mater. Sci.* 79, 125-131 (2013).
- ¹³⁸ A. Riefer, M. Rohrmüller, M. Landmann, S. Sana, E. Rauls, N. J. Vollmers, R. Hölscher, M. Witte, Y. Li, U. Gerstmann, A. Schindlmayr, W. G. Schmidt, “Lithium Niobate Dielectric Function and Second-Order Polarizability Tensor from Massively Parallel Ab Initio Calculations“, in: *High Performance Computing Science and Engineering'13*, Springer Inter. Pub., Switzerland pp. 93-104 (2013).

Titre : Caractérisation optique non linéaire dans le visible, l'UV et l'IR en régime picoseconde. Cas des solvants liquides les plus utilisés, du niobate de lithium et des nano-feuilles de graphène.

Mots clés : optique non linéaire, Z-scan, caractérisation des matériaux, points quantiques de graphène, non linéarités d'ordres supérieurs

Résumé : Cette étude concerne la caractérisation optique non linéaire (NL) principalement d'ordre 3 dans le visible, l'UV et l'IR en régime picoseconde de différents matériaux tels que certains solvants, le niobate de lithium et les nano-feuilles de graphène. Nous présentons d'abord les expressions des susceptibilités NL. Nous décrivons ensuite la technique de caractérisation Z-scan et ses variantes. Nous présentons une nouvelle méthode qui combine les avantages de Z-scan avec ceux de la microscopie en champ sombre. Nous montrons que cette technique d'imagerie, nommée DFZ-scan (Dark Field Z-scan), peut mesurer les coefficients de réfraction NL en présence d'une forte absorption NL. Les résultats expérimentaux montrent une importante amélioration de la sensibilité.

Enfin, nous comparons les réponses NL des solvants les plus utilisés, dont l'eau qui possède la réfraction NL la plus faible. Ce liquide est utilisé pour caractériser la réponse NL d'une suspension de points quantiques de graphène. Grâce à un modèle simple, nous estimons l'indice de réfraction et d'absorption NL d'une nanofeuille de graphène monocouche. Nous étudions également les non linéarités d'ordres supérieurs dans les matériaux liquides (toluène) et solides (LiNbO_3) en vue d'applications potentielles pour la génération de la deuxième harmonique et des modulateurs de guides d'ondes. Ces coefficients peuvent intéresser une grande communauté de chercheurs dans des domaines aussi variés que la filamentation, les solitons, le traitement tout optique du signal et les réseaux de télécommunications.

Title: Visible, UV and IR nonlinear optical characterization in the picosecond regime. Case of the most commonly used solvents, lithium niobate and graphene quantum dots.

Keywords: Nonlinear optics, Z-scan, material characterization, graphene quantum dots, higher order non-linearities

Abstract: This study concerns the nonlinear (NL) optical characterization mainly of order 3 in the visible, UV and IR in the picosecond regime of different materials such as solvents, lithium niobate and graphene nanosheets. We first present the expressions of NL susceptibilities. We then describe the Z-scan characterization technique and its variants. We present a new method that combines the advantages of Z-scan with those of dark field microscopy. We show that this imaging technique, called DFZ-scan (Dark Field Z-scan), can measure NL refractive coefficients in the presence of high NL absorption. The experimental results show a significant improvement in the sensitivity.

Finally, we compare the NL responses of the most commonly used solvents, including water with the lowest NL refraction. This liquid is used to characterize the NL response of a suspension of graphene quantum dots. Using a simple model, we estimate the refractive index and absorption index NL of a single-layer graphene nanosheet. We also studied higher order non-linearities in liquid (toluene) and solid (LiNbO_3) materials for potential applications in second harmonic generation and waveguide modulators. These coefficients can be of interest to a large community of researchers in fields as diverse as filamentation, soliton, all-optical signal processing and telecommunications networks.