HAL open science

Évaluation de cristaux non linéaires pour la génération d'ondes THz par différence de fréquences en conditions d'accord de phase

Théodore Remark

▶ **To cite this version:**

Théodore Remark. Évaluation de cristaux non linéaires pour la génération d'ondes THz par différence de fréquences en conditions d'accord de phase. Optique / photonique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALT049 . tel-04331034

HAL Id: tel-04331034

https://theses.hal.science/tel-04331034v1

Submitted on 8 Dec 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : EEATS - Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)
Spécialité : Optique et Radiofréquences
Unité de recherche : Institut Néel

Évaluation de cristaux non linéaires pour la génération d'ondes THz par différence de fréquences en conditions d'accord de phase

Evaluation of non-linear crystals for the generation of THz waves by frequency difference under phase matching conditions

Présentée par :

Théodore REMARK

Direction de thèse :

Patricia SEGONDS — Directrice de thèse
Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes

Benoit BOULANGER — Co-directeur de thèse
Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes

Rapporteurs :

Inka MANEK-HONNINGER
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE DE BORDEAUX

François BALEMBOIS
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE PARIS-SACLAY

Thèse soutenue publiquement le **8 septembre 2023**, devant le jury composé de :

Emmanuel BOSSY — Président
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Inka MANEK-HONNINGER — Rapporteure
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE DE BORDEAUX

Frédéric GARET — Examinateur
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE DE CHAMBERY

François BALEMBOIS — Rapporteur
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE PARIS-SACLAY

Invités :

Patricia SEGONDS
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Benoît BOULANGER
PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Remerciements

La thèse est un long fleuve (parfois) tranquille. Cette page signe le début de la fin de ces trois années de thèse.

Tout d'abord, je souhaite sincèrement remercier les deux piliers robustes qui m'ont permis de mener à bien cette épopée : Patricia et Benoît. Un savant mélange d'énergie et de sagesse qui montre, encore une fois, une efficience sans égale. Vous m'avez tous les deux grandement apporté pendant ces trois années, de par votre gentillesse et présence, mais aussi de par votre savoir pointilleux.

Un grand merci à Inka Manek-Hönninger, François Balembois, Frédéric Garet et Emmanuel Bossy d'avoir accepté de porter le regard final sur ce travail et d'y apporter vos expertises et curiosités.

Je remercie également Guillaume Bachelier qui m'a accompagné une partie de ma scolarité et notamment lors des CSI.

Ensuite, je tiens à grandement remercier le précepteur des lasers de la batcave qu'est David. Grâce à toi, les nombreux maux des sources ont pu être balayés et ta compagnie a toujours été bienveillante. Un beau merci à Véronique, attentive, chaleureuse et toujours d'une aide certaine. Un éminent merci à Jérôme pour son professionnalisme, sa pédagogie et sa grande sympathie. Un grand merci à Sandra, spécialiste en bonne humeur et cristaux (je ne te remercierai jamais assez pour les réunions GOPA tardives). Enfin, un merci majeur à Corinne pour son affabilité et aide.

Je souhaite remercier l'équipe OPTIMA pour son accueil et le département PLUM.

Je tiens particulièrement à remercier Emilie, Frédéric, Jean-François et Jean-Louis pour leur aide à la fois essentielle et experte dans le domaine THz.

Je porte une grande reconnaissance à mon parrain Yohan, merci pour tes encouragements, ta gentillesse naturelle et nos discussions.

Un chaleureux merci à Baptiste, Dov, Mano, Damien, Coralie, Julien, Kylia, le Duc, Augustin, Hussein et Khaled pour ces moments partagés entre et en dehors des murs de

l'institut. Je vous souhaite à tous réussite dans vos projets.

Bien sûr, comment oublier le principal représentant des espadrilles qui fait maintenant partie des murs : merci à toi Martin de compter parmi mes grands amis. Ta sagesse prolixe et taquine fonctionne toujours aussi bien. De même pour toi Théo, sincèrement merci d'être présent depuis tant d'années, notamment dans nos échappées musicales et nos riches échanges quotidiens. Mille mercis à notre fidèle jurassien Léo, instigateur de vadrouilles mémorables en tout genre et véritable catalyseur de ce petit groupe. Merci beaucoup à toi Alex d'avoir été présent, à l'écoute et pour nos moments. Je suis fier de te compter parmi mes grands amis. Un grand merci à toi Rehan pour ton énergie et avenance lors de nos retrouvailles. Merci à toi aussi Nadège pour les moments partagés en ton agréable compagnie.

Merci infiniment à mes amis de toujours avec qui j'ai pu passer des moments rares, mais privilégiés : Clément, Guillaume, Charlotte, Alisée, Iban, Loïse, Tess (tu viens de perdre ton pari).

Il me semble nullement possible de compter les remerciements que je dédis à mes parents pour leur amour inconditionnel, leur soutien sans faille et la liberté qu'ils m'ont offerte. De même pour ma soeur ; qui a toujours été de bons conseils tout en étant un sas de décompression certain, merci du fond du coeur. Je tiens à remercier aussi ma très chère mamie ainsi que toute ma famille pour leurs encouragements.

Je tiens particulièrement à remercier Kallysté qui m'a apporté un soutien essentiel et avec qui, j'ai partagé des merveilleux moments marquants.

Merci à toutes et tous !

Tu peux commencer aveugle et finir peintre

Népal - Daruma

Table des matières

Introduction **13**

1 Eléments de théorie **15**

1.1 Optique linéaire 15

1.1.1 Polarisation linéaire et susceptibilité électrique du premier ordre . . 16

1.1.2 Indices de réfraction principaux 17

1.1.3 Équation de propagation de l'onde en régime linéaire 18

1.1.3.1 Surface des indices 19

1.1.3.2 Etats de polarisation 22

1.1.3.3 Angle de double réfraction 23

1.2 Optique non linéaire 25

1.2.1 Processus du second ordre 25

1.2.1.1 Fusion de deux photons 25

1.2.1.2 Fission d'un photon 26

1.2.2 Polarisation non linéaire et susceptibilité électrique du second ordre 27

1.2.3 Équation de propagation en régime non linéaire 28

1.2.4 Énergie générée 29

1.2.5 Coefficient effectif χ_{eff} 32

1.2.6 Déphasage ΔkZ 33

1.2.7 Coefficient d'atténuation dû à la double réfraction 35

2 Propriétés optiques du cristal CTAS dans l'Ultraviolet-Infrarouge et le TéraHertz **39**

2.1 Etat de l'art 40

2.2 Du cristal massif aux échantillons 43

2.3 Caractérisations optiques du cristal CTAS de l'ultraviolet à l'infrarouge . . 44

2.3.1 Spectres de transmission en lumière polarisée 44

2.3.2 Seuil de dommage optique 46

2.3.3 Indices de réfraction principaux 48

2.3.4 Méthode du prisme 48

2.3.5 Méthode de la sphère 51

2.3.5.1 Usinage de la sphère 51

2.3.5.2 Support goniométrique pour la rotation de la sphère . . . 52

2.3.5.3 Source continûment accordable 53

2.3.5.4 Focalisation dans la sphère 55
2.3.5.5 Dispositif expérimental 56
2.3.5.6 Mesures directes de conditions d'accord de phase 58
2.3.6 Equations de dispersion 61
2.3.7 Coefficient non linéaire d_{11} 65
2.4 Caractérisations optiques du cristal CTAS dans le TéraHertz 70
2.4.1 Time-Domain Spectroscopie 70
2.4.1.1 Principe de la méthode 70
2.4.1.2 Spectres de transmission en lumière polarisée 72
2.4.1.3 Indices de réfraction et coefficients linéaires principaux . . 73

3 Propriétés optiques du cristal $\alpha - GeO_2$ dans l'Ultraviolet-Infrarouge 77
3.1 Etat de l'art 78
3.2 Croissance de $\alpha - GeO_2$ 81
3.3 Spectres de transmission en lumière polarisée 83
3.4 Seuil de dommage optique 84
3.4.1 Régime nanoseconde 85
3.4.2 Régime picoseconde 86
3.5 Indices de réfraction principaux 87
3.5.1 Méthode du prisme coupleur 87
3.5.2 Méthode du cylindre 88
3.5.2.1 Usinage du cylindre 88
3.5.2.2 Mesure de l'angle de double réfraction 89
3.5.2.3 Mesures directes de conditions d'accord de phase 92
3.5.3 Équations de dispersion 94
3.6 Coefficient non linéaire d_{11} 96
3.7 Comparaison de $\alpha - GeO_2$ avec les langasites 98

4 Chapitre 4 : Génération THz en conditions d'accord de phase dans 10 cristaux non linéaires sélectionnés 101
4.1 Critères de sélection des cristaux 102
4.2 Propriétés optiques dans le visible-infrarouge 105
4.3 Spectres de transmission et d'absorption dans le THz 108
4.4 Indices de réfraction principaux dans le THz 110
4.5 Approche théorique 115
4.5.1 Calculs des conditions d'accord de phase des 8 cristaux 117
4.5.2 Calculs des conditions d'accord de phase de CTAS et $\alpha - GeO_2$ . . 122
4.5.3 Bilan sur les calculs de conditions d'accord de phase 125
4.6 Approche expérimentale 127
4.6.1 Source accordable femtoseconde 127

4.6.1.1 Principe de fonctionnement 127
4.6.1.2 Caractérisations 128
4.6.2 Montage expérimental pour la génération THz 132
4.6.3 Détection de l'amplitude de l'onde THz générée avec un bolomètre . 134
4.6.4 Résultats et analyses des cristaux étudiés 136
4.6.4.1 Première campagne de mesure 137
4.6.4.2 Seconde campagne de mesure 141
4.6.4.3 Bilan des mesures THz 143
4.6.5 Détection du spectre de l'onde THz avec un système électro-optique 144

5 Conclusion générale et perspectives **149**

Bibliographie **151**

Annexes **161**

Introduction

Les ondes Térahertz (**THz**) constituent un domaine électromagnétique situé entre le domaine de l'infrarouge lointain et celui des micro-ondes comme le montre la figure (1). Ses fréquences s'étendent de $0,1$ THz à 10 THz, ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre 3 mm et 30 μm.

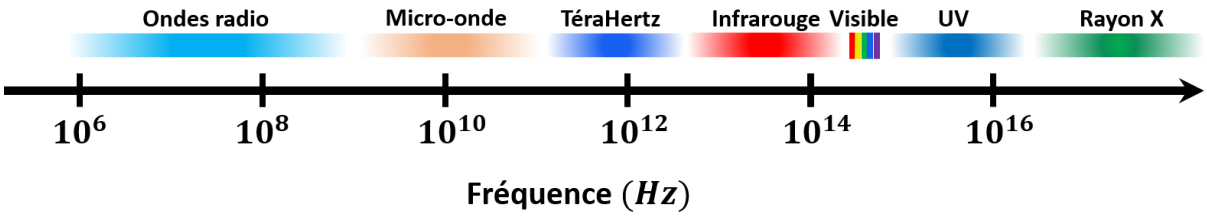

FIGURE 1 – *Spectre électromagnétique.*

Ce rayonnement a pour attrait d'être peu énergétique, $4,14$ meV pour un photon à 1 THz. Il est donc non ionisant, ce qui convient bien à plusieurs applications. C'est aussi un domaine spectral où il y a des signatures particulières pour différents matériaux ou compositions chimiques, un attrait donc pour la spectroscopie non destructive. Ses applications les plus courantes sont décrites succinctement ci-dessous.

Imagerie médicale

L'aspect non ionisant se prête particulièrement à l'imagerie médicale et concurrence directement son "aîné" ionisant (Rayon X). Le fait que les ondes THz sont absorbées par les molécules polaires, comme H_2O, permet de mettre en évidence certaines pathologies de la peau [1], des dégradations dentaires [2] et différencier les types de tissus des tumeurs cancéreuses [3].

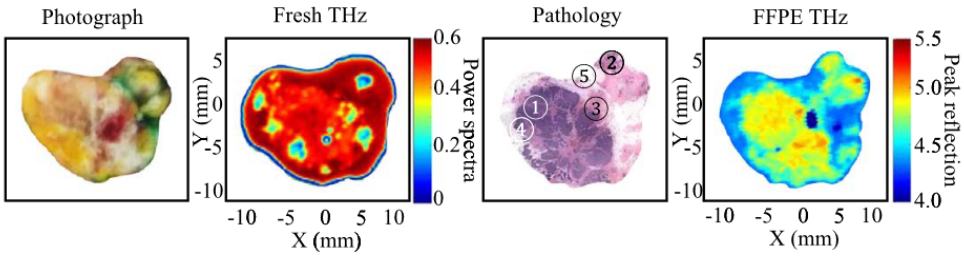

FIGURE 2 – *Imagerie THz sur un tissu comportant des cellules cancéreuses [3].*

Sécurité

En matière de sécurité, le THz est optimal pour la détection de drogues [4] et d'explosifs [5] dissimulés sur un individu ou dans un contenant. Il permet également de déceler certains objets comme un pistolet ou un couteau [6].

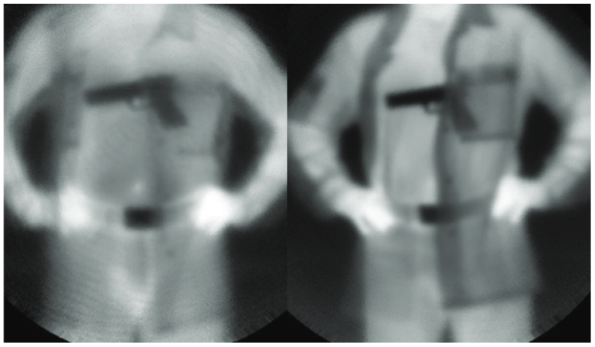

FIGURE 3 – *Imagerie THz sur un individu dissimulant une arme [6].*

Spectroscopie

La plupart des molécules ont une signature distincte dans le domaine THz, ce qui ouvre le champ des possibilités sur l'analyse de l'atmosphère et la surveillance des polluants [7] ou encore le contrôle de qualité de produits pharmaceutiques [8] ou agro-alimentaires [9].

Bien sur, son utilisation se diversifie de plus en plus et touche divers domaines comme notamment l'art [10] et l'archéologie [11].

Malgré de nombreuses applications prometteuses, cette gamme spectrale se heurte à une problématique d'émission efficace [12]. L'étude de la génération d'ondes THz et de leur détection sont donc un enjeu important auquel nous nous sommes intéressés.

La source THz la plus communément utilisée est l'antenne photoconductrice (**PCA**) excitée par un laser impulsionnel ultracourt ; il s'agit donc d'une source optoélectronique. Sur un substrat semi-conducteur, deux électrodes métalliques se font face et sont sous une tension continue, ce qui induit un stockage de l'énergie électrique dans ce condensateur. L'application du faisceau laser focalisé entre les deux électrodes agit comme un commutateur transitoire et permet la génération d'impulsions THz large-bande [13]. La génération est alors possible autour de 4 THz pour les sources commerciales et au delà de 20 THz pour celles encore développées en laboratoire [14].

Les lasers à cascade quantique (**QCL**) sont aussi majeurs pour la génération THz. Ils se basent sur l'émission par transition inter-sous-bandes dans un semi-conducteur selon une

structure pensée pour la génération THz. Ils couvrent une gamme spectrale allant de 1,2 à 5 THz avec des puissances de l'ordre du milliwatt [15]. Ce genre de système fonctionne a basse température mais des résultats récents montrent une augmentation possible de la température [16].

Les lasers à gaz par pompage optique à haute longueur d'onde permettent la génération d'ondes THz : il s'agit notamment de certains gaz comme CH_3OH, CH_3OD, CH_3F ou CF_4. L'émission THz est fine et peu accordable, mais elle peut atteindre une puissance de l'ordre de 100 mW sur une gamme s'étendant de 0,1 à 8 THz [17].

Il existe également les sources thermiques par rayonnement du corps noir, mais l'émission THz est faible en énergie.

Les sources purement électroniques regroupent un panel de technique avec notamment les backward-wave oscillator [18], les multiplicateurs de fréquence micro-onde [19], les diodes Gunn [20] et à effet tunnel [21]. Elles génèrent dans la plupart des cas des rayonnements inférieures à 1 THz mais avec des puissances pouvant atteindre des dizaines de watt pour les meilleures.

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse porte sur une voie de génération THz "tout-optique" basée sur un processus non linéaire de différence de fréquences optiques (DFG) au sein d'un cristal. Le processus consiste à réaliser une conversion de fréquences en passant de longueurs d'onde visible-infrarouge à THz. Le cristal non linéaire doit donc être transparent dans ces deux domaines spectraux. Le schéma suivant montre l'exemple d'un cristal type permettant la réalisation de ce processus de différence de fréquences.

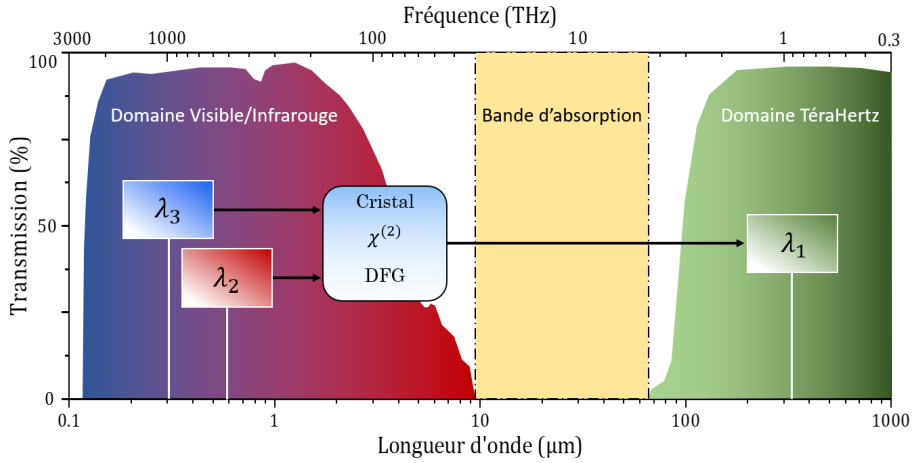

FIGURE 4 – *Schéma de principe de la génération THz par différence de fréquences (DFG) dans un cristal non linéaire.*

La génération THz par DFG présente l'avantage d'être accordable en longueur d'onde et fine spectralement pour des lasers nanosecondes/picosecondes ou large bande pour des lasers femtosecondes. A ce jour, plusieurs cristaux sont connus pour leur génération THz par DFG : BNA [22, 23], DAST [24, 25], GaP [26, 27], ZnTe [28] et OH1 [29].

Cette thèse s'inscrit dans la continuité de celle de Cyril Bernerd [30] où avait été identifié plusieurs cristaux susceptibles d'être également favorables à la génération THz par DFG. Il en a résulté un article [31] présentant pour huit d'entre eux des conditions d'accord de phase prédites par le calcul. Ces dernières permettent a priori de maximiser le rendement de conversion et sont dictées par la nature même du cristal. Dans ce contexte, le but de la thèse est donc de tester expérimentalement ces cristaux en mettant en place un banc expérimental dédié à la génération THz et à sa détection. Cela a d'abord nécessité une approche théorique en se basant sur les caractéristiques optiques des cristaux dans les deux domaines de transparence visible-infrarouge et THz. Nous avons pu aussi finaliser la caractérisation d'un 9ème cristal dont les données étaient manquantes, et d'en ajouter un 10ème en proposant sa caractérisation optique dans ses deux domaines de transparence.

Le chapitre 1 donne l'ensemble des éléments de théorie nécessaire à la compréhension des notions d'optique linéaire et non linéaire utilisées dans le cadre de ce travail.

Le chapitre 2 présente la méthodologie expérimentale adoptée pour la caractérisation des propriétés optiques des cristaux dans le visible-infrarouge et dans le domaine THz. Elle prendra appui sur l'étude d'un tout nouveau cristal (CTAS) en montrant les différentes étapes de sa caractérisation. La finalité principale est de déterminer les équations de dispersion en longueur d'onde ainsi que la gamme spectrale de transmission des deux domaines de transparence du cristal sur la base desquels pourront être réalisés des calculs de conditions d'accord de phase.

Le chapitre 3 est dédié à la caractérisation des propriétés optiques du cristal de $\alpha - GeO_2$ dans le domaine du visible-infrarouge, les données issues de la littérature étant jusqu'alors incomplètes. Il reprend donc les fondements du chapitre 2, tout en présentant quelques variations de techniques de caractérisation.

Le chapitre 4 se consacre à la génération THz dans ces dix cristaux, en considérant d'abord une approche théorique : il s'agit notamment des calculs de conditions d'accord de phase exploitant les équations de dispersion dans les deux domaines de transparence, ainsi que des calculs des coefficients effectifs non linéaires. La seconde partie de ce chapitre se focalise sur les aspects expérimentaux, avec les caractérisations de la source paramétrique accordable dans le visible-infrarouge utilisée pour pomper la DFG et la mise en place

d'un banc de mesure THz utilisant un bolomètre. Enfin, le chapitre 4 se termine en présentant les générations THz obtenues avec trois cristaux ainsi qu'une analyse des limites expérimentales actuelles.

En annexe sont données les deux publications issues du travail de cette thèse, sur $\alpha - GeO_2$ [32] et CTAS [33].

1 Eléments de théorie

Introduction

Ce chapitre rappelle les éléments essentiels permettant de décrire l'interaction entre un milieu homogène et le champ électrique d'une onde électromagnétique qui le traverse. Ces éléments serviront de support pour toutes les analyses des résultats de cette thèse présentés dans les chapitres suivants. Ils seront décrits dans l'espace de Fourier en se limitant aux domaines de transparence des cristaux étudiés. Une approche corpusculaire permettra d'abord d'illustrer les phénomènes mis en jeu, puis une approche ondulatoire les décrira de façon détaillée. Seule l'optique linéaire sera considérée dès lors que la densité de puissance du champ électrique incident reste faible. Lorsque cette dernière devient importante, l'optique non linéaire complétera l'approche avec un intérêt pour les processus non résonants de conversion de fréquences du second ordre. La description de la polarisation induite dans la matière suite à l'interaction avec une onde électromagnétique permettra de décrire les paramètres pertinents à considérer.

1.1 Optique linéaire

Les propriétés optiques linéaires sont décrites à partir des équations de Maxwell avec un intérêt particulier pour le champ électrique de l'onde électromagnétique. Ce travail de thèse s'intéresse uniquement aux milieux diélectriques, non magnétiques, sans charges libres et dont les dimensions permettent de négliger tout phénomène de diffraction. En considérant que l'onde électromagnétique est une superposition d'ondes monochromatiques de pulsation ω à la position $\vec{r}$, son champ électrique $\vec{E}(\vec{r},\omega)$ sera développé en utilisant des grandeurs complexes comme une somme de composantes de Fourier.

Lorsqu'une onde électromagnétique de pulsation ω traverse un milieu donné, elle peut se propager avec et sans atténuation, comme représenté figure (1.1). Chaque atome est décrit par un système à deux niveaux d'énergie discrets représentés par deux lignes horizontales continues. Le niveau d'énergie inférieure est le niveau fondamental, il est séparé du niveau supérieur, appelé excité, par un "gap" d'énergie $\hbar\omega_{gap}$. La ligne en pointillés correspond au niveau d'énergie du champ électromagnétique de pulsation ω.

Soit un atome initialement dans son état d'énergie fondamentale. Si le photon incident ne fournit pas l'énergie qui lui permette accéder à l'état d'énergie excité, $\omega < \omega_{gap}$, il permettra seulement à l'atome d'atteindre un niveau du champ électromagnétique, étape suivie d'une désexcitation à la même énergie. Le photon incident se propage donc à travers le cristal d'où il ressort avec la même intensité qu'à l'entrée. C'est le régime propagatif représenté figure (1.1.a). Si le photon incident fournit à l'atome une énergie égale au "gap", soit $\omega = \omega_{gap}$, il va permettre à l'atome d'atteindre son niveau d'énergie excitée, après qu'il ait été absorbé. C'est le régime dissipatif de la figure (1.1.b), qui prend en compte absorption, émission spontanée et émission stimulée aboutissant à la loi de Beer-Lambert.

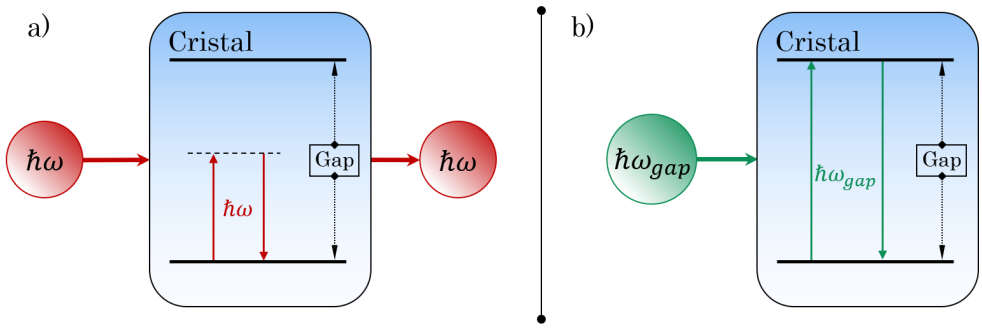

FIGURE 1.1 – *Diagrammes photoniques correspondant à : la propagation sans atténuation (a) et la propagation avec atténuation (b).*

1.1.1 Polarisation linéaire et susceptibilité électrique du premier ordre

Le champ électrique de l'onde électromagnétique, $\vec{E}(\vec{r},\omega)$, induit une oscillation des électrons de valence de chaque atome du cristal autour de leur position d'équilibre, ce qui induit une polarisation de la matière. Si la densité de puissance du champ électrique reste faible, typiquement inférieure à 1 MW/cm^2, alors cette polarisation peut être considérée comme dépendant linéairement de $\vec{E}(\vec{r},\omega)$ et oscille à la même pulsation ω. Par conséquent, elle s'écrit [34] :

$$\vec{P}^L(\vec{r},\omega) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega).\vec{E}(\vec{r},\omega) \tag{1.1}$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide. Le symbole "." correspond à un produit contracté car $\chi^{(1)}$ est un tenseur polaire de rang deux qui représente la susceptibilité électrique du premier ordre du cristal. Ce tenseur est plus communément appelé la susceptibilité électrique linéaire.
Le déplacement électrique $\vec{D}(\vec{r},\omega)$ tenant compte de la polarisation linéaire induite dans la matière, s'écrit [35] :

$$\vec{D}(\vec{r},\omega) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r},\omega) + \vec{P}^L(\vec{r},\omega) = \epsilon_0 \left[I + \chi^{(1)}(\omega) \right] .\vec{E}(\vec{r},\omega) \tag{1.2}$$

I est la matrice identité et la quantité $I + \chi^{(1)}(\omega)$ correspond au tenseur de permittivité diélectrique relative du cristal noté, $\epsilon_r(\omega)$.

$\chi^{(1)}(\omega)$, $\epsilon_r(\omega)$ et I sont décrits par des matrices 3×3 dans un repère orthonormé. I est décrit par la matrice identité. Quant aux deux autres, ils affichent des coefficients réels si la pulsation du champ électrique ω est localisée dans les domaines de transparence du cristal. Dans le cas contraire correspondant au régime dissipatif, les coefficients de $\chi^{(1)}(\omega)$ et $\epsilon_r(\omega)$ sont complexes.

Il est plus intéressant de décrire les matrices de $\chi^{(1)}(\omega)$ et $\epsilon_r(\omega)$ dans leur repère propre, permettant aussi de les diagonaliser. Dans notre cadre, il s'agit du repère diélectrique, aussi appelé repère optique qui sera noté (x, y, z). L'orientation de ce repère ne coïncide pas forcément avec celle du repère cristallographique $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ qui est relatif à la position des atomes du cristal. Selon la classe de symétrie d'orientation considérée, les repères diélectrique et cristallographique, peuvent avoir un, deux ou trois axes en commun.

1.1.2 Indices de réfraction principaux

Dans le repère diélectrique, le tenseur $\chi^{(1)}$ est décrit par la matrice diagonale [36] :

$$\chi^{(1)}(\omega) = \begin{pmatrix} \chi_{xx}(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz}(\omega) \end{pmatrix} \tag{1.3}$$

Les coefficients χ_{xx}, χ_{yy} et χ_{zz} sont les valeurs propres du tenseur $\chi^{(1)}$ qui permettent de définir les trois indices de réfraction principaux à partir des relations suivantes [35] :

$$\begin{cases} n_x^2(\omega) = 1 + \chi_{xx}^{(1)}(\omega) = \epsilon_{rxx}(\omega) \\ \\ n_y^2(\omega) = 1 + \chi_{yy}^{(1)}(\omega) = \epsilon_{ryy}(\omega) \\ \\ n_z^2(\omega) = 1 + \chi_{zz}^{(1)}(\omega) = \epsilon_{rzz}(\omega) \end{cases} \tag{1.4}$$

Dans les domaines de transparence du cristal, les indices de réfraction sont tous des nombres réels positifs. Il existe trois classes optiques décrites ci-dessous :

Classe optique isotrope : $n_x(\omega) = n_y(\omega) = n_z(\omega) = n(\omega)$. Toutes les propriétés optiques du cristal sont indépendantes des directions de propagation. Les cristaux du système cubique appartiennent à cette classe optique.

Classe optique anisotrope uniaxe : $n_x(\omega) = n_y(\omega) \neq n_z(\omega)$. Le cristal possède deux indices

de réfraction principaux indépendants : l'indice de réfraction ordinaire $n_o(\omega) = n_x(\omega) = n_y(\omega)$ et extraordinaire $n_e(\omega) = n_z(\omega)$. Un cristal est uniaxe positif si $n_o < n_e$; il est uniaxe négatif dans le cas contraire ($n_o > n_e$). Les cristaux des systèmes hexagonal, trigonal (rhomboédrique) et quadratique appartiennent à la classe anisotrope uniaxe.

Classe optique anisotrope biaxe : $n_x(\omega) \neq n_y(\omega) \neq n_z(\omega)$. Un cristal est biaxe positif si $n_x < n_y < n_z$, il est négatif si la relation d'ordre est inversée, soit $n_x > n_y > n_z$. Cette classe concerne les cristaux des systèmes orthorhombique, monoclinique et triclinique.

Souvent les trois indices de réfraction principaux sont exprimés en fonction de la longueur d'onde, $\lambda = \dfrac{2\pi c}{\omega}$, ce qui constitue la relation de dispersion. Elle doit être modélisée indépendamment dans chaque domaine de transparence du cristal car les oscillateurs sont différents. Plusieurs formes d'équation de dispersion en longueur d'onde ont été proposées, dont celles issues du modèle de Lorentz qui ont une "vraie" signification physique [35]. Ce type d'équation est appelé équation de Sellmeier. Nous nous intéresserons uniquement aux cristaux à dispersion normale, c'est à dire pour lesquels $\dfrac{\partial n_i}{\partial \omega} > 0$ soit $\dfrac{\partial n_i}{\partial \lambda} < 0$, avec $i = x, y, z$. Une forme possible qui s'avèrera celle la plus adaptée pour décrire la dispersion des indices de réfraction principaux des cristaux étudiés au chapitres 2 et 3, est :

$$n_i^2(\lambda) = A_i + \frac{B_i}{\lambda^2 - C_i} - D_i\lambda^2 \tag{1.5}$$

1.1.3 Équation de propagation de l'onde en régime linéaire

Dans un milieu diélectrique, non magnétique, sans charges libres et dont les dimensions permettent de négliger tout phénomène de diffraction, les équations de Maxwell et l'expression (1.2) du déplacement électrique $\vec{D}(\vec{r}, \omega)$ permettent d'établir l'équation de propagation de chaque composante de Fourier du champ électrique, $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$, qui s'écrit en régime linéaire [37] :

$$\vec{rot}\left[\vec{rot}\left[\vec{E}(\vec{r}, \omega)\right]\right] - \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon_r(\omega).\vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0 \tag{1.6}$$

c est la vitesse de propagation de la lumière dans le vide. L'onde plane est une des solutions de cette équation et sera bien adaptée pour la suite des calculs. Elle se décrit dans le repère diélectrique par :

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = E(\omega)\vec{e}(\vec{r}, \omega)e^{-j\vec{k}(\omega).\vec{r}} \tag{1.7}$$

$E(\omega)$ est l'amplitude complexe du champ électrique à la pulsation ω. $\vec{e}(\vec{r}, \omega)$ est le vecteur unitaire qui décrit l'orientation du vecteur champ électrique ; il est appelé polarisation de la lumière. $\vec{k}(\omega)$ est le vecteur d'onde défini dans un cristal par $\vec{k}(\omega) = \dfrac{\omega}{c}n(\omega)\vec{u}$.

$\vec{u}$ est le vecteur unitaire de la direction de propagation considérée dans le repère diélectrique. La figure (1.2) rend compte des relations entre les coordonnées cartésiennes et les angles de coordonnées sphériques (θ, ϕ) de $\vec{u}$:

$$\vec{u}(\theta,\phi) = \begin{pmatrix} u_x \\ u_y \\ u_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} sin(\theta)cos(\phi) \\ sin(\theta)sin(\phi) \\ cos(\theta) \end{pmatrix} \tag{1.8}$$

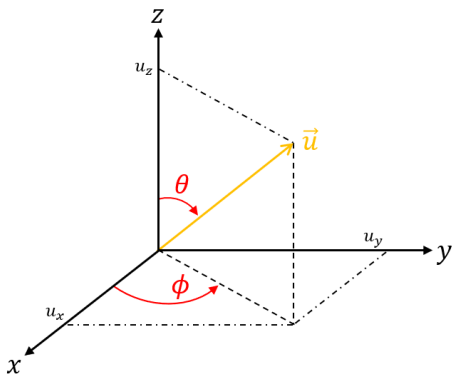

FIGURE 1.2 – *Coordonnées cartésiennes et angles de coordonnées sphériques du vecteur unitaire $\vec{u}$ qui représente une direction de propagation dans le repère diélectrique.*

1.1.3.1 Surface des indices

La projection de l'équation (1.6) sur les trois axes principaux du repère diélectrique (x, y, z) permet d'obtenir l'équation de Fresnel qui s'écrit [38] :

$$\frac{u_x^2(\theta,\phi)}{n^{-2}(\omega,\theta,\phi) - n_x^{-2}(\omega)} + \frac{u_y^2(\theta,\phi)}{n^{-2}(\omega,\theta,\phi) - n_y^{-2}(\omega)} + \frac{u_z^2(\theta,\phi)}{n^{-2}(\omega,\theta,\phi) - n_z^{-2}(\omega)} = 0 \tag{1.9}$$

$n(\omega,\theta,\phi)$ correspond à l'indice de réfraction dans la direction de propagation $\vec{u}$. Les $n_i(\omega)$ sont les indices de réfraction principaux, avec $i = x, y, z$ pour un cristal biaxe ou $i = o, e$ pour un cristal uniaxe. Les $u_i(\theta,\phi)$, avec $i = x, y, z$, sont les coordonnées cartésiennes de $\vec{u}$ données par l'équation (1.8).
L'équation de Fresnel est du second degré par rapport à $n(\omega,\theta,\phi)$, ce qui signifie que deux valeurs d'indice de réfraction sont possibles pour une même direction de propagation $\vec{u}$. Les deux valeurs propres de l'équation (1.9), notées $n^+(\omega,\theta,\phi)$ et $n^-(\omega,\theta,\phi)$ avec la

convention $n^+(\omega,\theta,\phi) \geq n^-(\omega,\theta,\phi)$, sont données par [38] :

$$\begin{cases} n^{\pm}(\omega,\theta,\phi) = \left[\dfrac{2}{-B \mp (B^2-4C)^{1/2}}\right]^{1/2} \\ \\ B = -u_x^2(\theta,\phi)(b+c) - u_y^2(\theta,\phi)(a+c) - u_z^2(\theta,\phi)(a+b) \\ \\ C = u_x^2(\theta,\phi)bc + u_y^2(\theta,\phi)ac + u_z^2(\theta,\phi)ab \\ \\ a = n_x^{-2}(\omega),\ b = n_y^{-2}(\omega),\ c = n_z^{-2}(\omega) \end{cases} \tag{1.10}$$

$n^+(\omega,\theta,\phi)$ et $n^-(\omega,\theta,\phi)$ décrivent respectivement la distribution angulaire de la nappe externe et interne de la surface des indices. Cette dernière est représentée figure (1.3) dans un octant du repère diélectrique. La figure (1.3.a) correspond à un cristal uniaxe positif $n_o(\omega) < n_e(\omega)$, et la figure (1.3.b) à un cristal uniaxe négatif $n_o(\omega) > n_e(\omega)$.

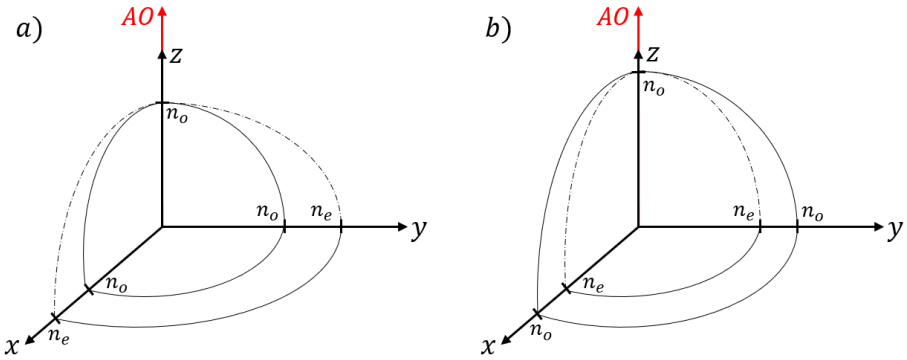

FIGURE 1.3 – *Surfaces des indices d'un cristal uniaxe positif (a) et négatif (b). Les traits continus et pointillés décrivent respectivement les nappes circulaire et elliptique.*

Pour un cristal uniaxe, l'équation (1.9) admet une solution double lorsque la direction de propagation est selon l'axe z. Ainsi, elle montre que les deux nappes de la surface des indices se rejoignent selon l'axe z, appelé alors axe optique et noté AO. La nappe interne d'un cristal uniaxe positif est dite ordinaire, et la nappe externe est dite extraordinaire. C'est le contraire dans le cas d'un cristal uniaxe négatif. La quantité $n^+(\omega,\theta,\phi) - n^-(\omega,\theta,\phi)$ définit la biréfringence dans la direction $\vec{u}(\theta,\phi)$.

A partir de l'équation (1.10), le tableau 1.1 rassemble les expressions analytiques des deux indices $n^+(\omega,\theta)$ et $n^-(\omega,\theta)$ dans les trois plans diélectriques principaux pour un cristal uniaxe positif et négatif. Il montre, comme la figure (1.3), qu'aucune nappe ne dépend de l'angle de coordonnées sphériques ϕ et qu'elles sont identiques dans les plans (x,z) et (y,z). Dans ces plans, la trace de la surface des indices est composée d'une nappe

circulaire et d'une nappe elliptique, alors que les deux nappes sont circulaires dans le plan (x, y). Par conséquent, la biréfringence dépend de la direction de propagation dans les plans (x, z) et (y, z) mais reste constante dans le plan (x, y).

Plan \ Indice	Uniaxe positif		Uniaxe négatif	
	$n^+(\omega,\theta)$	$n^-(\omega,\theta)$	$n^+(\omega,\theta)$	$n^-(\omega,\theta)$
(x, y) ; $\theta = 90^\circ$	$n_e(\omega)$	$n_o(\omega)$	$n_o(\omega)$	$n_e(\omega)$
$(y, z) = (x, z)$	$\dfrac{1}{\sqrt{\dfrac{cos^2\theta}{n_o^2(\omega)} + \dfrac{sin^2\theta}{n_e^2(\omega)}}}$	$n_o(\omega)$	$n_o(\omega)$	$\dfrac{1}{\sqrt{\dfrac{cos^2\theta}{n_o^2(\omega)} + \dfrac{sin^2\theta}{n_e^2(\omega)}}}$

TABLE 1.1 – Expressions analytiques des indices de réfraction dans les plans principaux d'un cristal uniaxe positif et négatif.

La surface des indices d'un cristal biaxe positif $n_x(\omega) < n_y(\omega) < n_z(\omega)$ est représentée figure (1.4) dans un octant du repère diélectrique. Elle montre que les deux nappes ne présentent pas de symétrie de révolution.

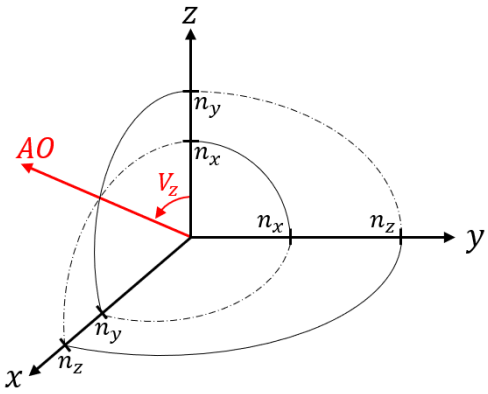

FIGURE 1.4 – *Surface des indices d'un cristal biaxe positif. Les traits continus et pointillés décrivent des nappes circulaire et elliptique respectivement. L'angle de l'axe optique (AO) est noté V_z.*

L'équation de Fresnel (1.9) admet aussi une solution double pour un cristal biaxe. Avec la convention $n_x(\omega) < n_y(\omega) < n_z(\omega)$, elle est localisée dans le plan (x, z) où elle est matérialisée par quatre croisements des deux nappes de la surface des indices. Ces quatre directions forment par paires deux axes appelés aussi axes optiques (**AO**). Un des deux axes optiques et son ombilic correspondant apparaissent dans la figure (1.4), qui a été limitée à une représentation dans un octant de l'espace.

Dans le plan (x, z), l'orientation des deux axes optiques par rapport à l'axe z est repérée par l'angle V_z. Il est possible de trouver une expression analytique de cet angle en

résolvant l'équation $n^+(\omega, V_z, \phi = 0) = n^-(\omega, V_z, \phi = 0)$. A la pulsation ω, il vient alors :

$$V_z(\omega) = arcsin\sqrt{\frac{n_y^{-2}(\omega) - n_x^{-2}(\omega)}{n_z^{-2}(\omega) - n_x^{-2}(\omega)}} \tag{1.11}$$

A partir de l'équation (1.10), le tableau 1.2 donne les expressions analytiques des deux indices $n^+(\omega, \theta, \phi)$ et $n^-(\omega, \theta, \phi)$ dans les trois plans diélectriques principaux d'un cristal biaxe positif. La figure (1.4) montre que, dans ces trois plans, la surface des indices a toujours une nappe circulaire et elliptique.

	Biaxe positif	
Plan \ Indice	$n^+(\omega, \theta, \phi)$	$n^-(\omega, \theta, \phi)$
(x, y) ; $\theta = 90^\circ$	$n_z(\omega)$	$\left(\frac{cos^2\phi}{n_y^2(\omega)} + \frac{sin^2\phi}{n_x^2(\omega)}\right)^{-1/2}$
(y, z) ; $\phi = 90^\circ$	$\left(\frac{cos^2\theta}{n_y^2(\omega)} + \frac{sin^2\theta}{n_z^2(\omega)}\right)^{-1/2}$	$n_x(\omega)$
(x, z) ; $0^\circ \leq \theta \leq V_z$	$n_y(\omega)$	$\left(\frac{cos^2\theta}{n_x^2(\omega)} + \frac{sin^2\theta}{n_z^2(\omega)}\right)^{-1/2}$
(x, z) ; $V_z \leq \theta \leq 90^\circ$	$\left(\frac{cos^2\theta}{n_x^2(\omega)} + \frac{sin^2\theta}{n_z^2(\omega)}\right)^{-1/2}$	$n_y(\omega)$

TABLE 1.2 – Expressions analytiques des indices de réfraction dans les trois plans principaux d'un cristal biaxe positif.

Quelque soit sa classe optique, un cristal biréfringent possède donc deux indices de réfraction $n^+(\omega, \theta, \phi)$ et $n^-(\omega, \theta, \phi)$ selon une même direction de propagation $\vec{u}(\theta, \phi)$. Il y a donc deux vecteurs d'ondes colinéaires possibles, $\vec{k}^+(\omega, \theta, \phi) = \frac{\omega}{c} n^+(\omega, \theta, \phi)\vec{u}(\theta, \phi)$ et $\vec{k}^-(\omega, \theta, \phi) = \frac{\omega}{c} n^-(\omega, \theta, \phi)\vec{u}(\theta, \phi)$, pour une onde se propageant dans la direction $\vec{u}(\theta, \phi)$.

1.1.3.2 Etats de polarisation

La projection de l'équation (1.6) sur les trois axes principaux du repère diélectrique (x, y, z), admet pour chaque direction de propagation $\vec{u}(\theta, \phi)$, deux vecteurs propres unitaires $\vec{e}^+(\omega, \theta, \phi)$ et $\vec{e}^-(\omega, \theta, \phi)$ associés aux deux valeurs propres $n^+(\omega, \theta, \phi)$ et $n^-(\omega, \theta, \phi)$. Ils représentent deux états de polarisation possibles de l'onde électromagnétique dans le cristal. Dans le cas d'un cristal uniaxe, les deux vecteurs propres $\vec{e}^{\,+}(\omega, \theta, \phi)$ et $\vec{e}^{\,-}(\omega, \theta, \phi)$ décrivent toujours deux états de polarisation rectilignes qui sont orthogonaux entre eux $(\vec{e}^{\,-}.\vec{e}^{\,+} = 0)$. Leurs coordonnées sont décrites à la pulsation ω par les expressions analytiques suivantes :

$$\vec{e}^{\,o}(\phi) = \begin{pmatrix} -sin(\phi) \\ cos(\phi) \\ 0 \end{pmatrix} \; ; \; \vec{e}^{\,e}(\omega,\theta,\phi) = \begin{pmatrix} -cos(\theta \mp \rho(\omega,\theta))cos(\phi) \\ -cos(\theta \mp \rho(\omega,\theta))sin(\phi) \\ sin(\theta \mp \rho(\omega,\theta)) \end{pmatrix} \tag{1.12}$$

$\vec{e}^{\,-} = \vec{e}^{\,o}$ et $\vec{e}^{\,+} = \vec{e}^{\,e}$ si le cristal est uniaxe positif sinon, $\vec{e}^{\,+} = \vec{e}^{\,o}$ et $\vec{e}^{\,-} = \vec{e}^{\,e}$ pour cristal un uniaxe négatif. $\rho(\omega,\theta)$ correspond à l'angle de double réfraction selon $\vec{u}$. "$-\rho$" correspond à un uniaxe positif et "$+\rho$" à un uniaxe négatif. On peut noter que $\vec{e}^{\,o}$ est toujours orthogonal à l'axe optique car ${e_z}^o = 0$.

Pour un cristal biaxe, les deux états de polarisation rectilignes sont orthogonaux entre eux uniquement dans les trois plans principaux du repère diélectrique. Leurs expressions analytiques dans ces plans sont rappelées dans le tableau suivant.

	Biaxe positif	
Plan \ Polarisation	$\vec{e}^{\,+}(\omega,\theta,\phi)$	$\vec{e}^{\,-}(\omega,\theta,\phi)$
$(x,y)\,;\,\theta = 90^\circ$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -sin(\phi+\rho(\omega,\phi)) \\ cos(\phi+\rho(\omega,\phi)) \\ 0 \end{pmatrix}$
$(y,z)\,;\,\phi = 90^\circ$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -cos(\theta-\rho(\omega,\theta)) \\ sin(\theta-\rho(\omega,\theta)) \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
$(x,z)\,;\,0^\circ \leq \theta \leq V_z$	$\begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -cos(\theta-\rho(\omega,\theta)) \\ 0 \\ sin(\theta-\rho(\omega,\theta)) \end{pmatrix}$
$(x,z)\,;\,V_z \leq \theta \leq 90^\circ$	$\begin{pmatrix} -cos(\theta-\rho(\omega,\theta)) \\ 0 \\ sin(\theta-\rho(\omega,\theta)) \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$

TABLE 1.3 – Expressions des coordonnées des deux vecteurs propres qui décrivent la polarisation dans les trois plans principaux d'un cristal biaxe positif.

1.1.3.3 Angle de double réfraction

L'équation (1.2) permet de déduire que quelque soit la classe optique anisotrope d'un cristal, les deux vecteurs $\vec{E}^{\pm}$ et $\vec{D}^{\pm}$ sont coplanaires mais non colinéaires de façon générale. L'angle entre ces deux vecteurs est l'angle de double réfraction noté $\rho(\omega,\theta,\phi)$ qui a déjà été évoqué dans les équations (1.12). Il est défini par :

$$\rho(\omega,\theta,\phi) = arccos(\vec{d}^{\,\pm}.\vec{e}^{\,\pm}) \tag{1.13}$$

où $\vec{d}^{\pm}$ et $\vec{e}^{\pm}$ sont respectivement les vecteurs unitaires du déplacement électrique $\vec{D}^{\pm}$ et du champ électrique $\vec{E}^{\pm}$. Une expression analytique de $\rho(\omega, \theta, \phi)$ dans les deux plans principaux (x, z) et (y, z) d'un cristal uniaxe et dans les 3 plans principaux d'un cristal biaxe, peut être obtenue à partir de équation (1.13). Elle s'écrit [37] :

$$\rho(\omega, \alpha) = arccos\left(\frac{n_u^2(\omega)sin^2(\alpha) + n_v^2(\omega)cos^2(\alpha)}{\sqrt{n_u^4(\omega)sin^2(\alpha) + n_v^4(\omega)cos^2(\alpha)}}\right) \tag{1.14}$$

avec les correspondances suivantes :

<u>Uniaxe</u>

Plans (x, z) et (y, z) $\Rightarrow$ $u = o,\ v = e$ et $\alpha = \theta$

<u>Biaxe</u>

Plan (x, y) $\Rightarrow$ $u = y,\ v = x$ et $\alpha = \phi$

Plan (y, z) $\Rightarrow$ $u = y,\ v = z$ et $\alpha = \theta$

Plan (x, z) $\Rightarrow$ $u = x,\ v = z$ et $\alpha = \theta$

L'angle de double réfraction est toujours nul dans le plan (x, y) d'un cristal uniaxe. Il est également toujours nul suivant les trois axes du repère diélectrique x, y et z.

D'après les équations de Maxwell, $\vec{\nabla}.\vec{D}^{\pm} = 0$, de sorte que les vecteurs d'onde $\vec{k}^{\pm}$ et les vecteurs du déplacement électrique $\vec{D}^{\pm}$ son toujours perpendiculaires entre eux. De même, le vecteur induction magnétique $\vec{B}^{\pm}$ et le vecteur champ magnétique $\vec{H}^{\pm}$ sont toujours colinéaires car $\vec{B}^{\pm} = \mu_o\vec{H}^{\pm}$ où μ_0 est la perméabilité du vide.

Quand aux vecteurs $\vec{H}^{\pm}$ et $\vec{E}^{\pm}$, ils sont reliés par la relation [39] :

$$\vec{\Pi}^{\pm} = \vec{E}^{\pm} \wedge \vec{H}^{\pm} \tag{1.15}$$

où $\vec{\Pi}^{\pm}$ sont les deux vecteurs propres de Poynting qui décrivent les deux directions de propagation de l'énergie de l'onde électromagnétique.

Les vecteurs $\vec{k}^{\pm}$ et $\vec{D}^{\pm}$ sont toujours perpendiculaires entre eux, il en est de même pour $\vec{\Pi}^{\pm}$ et $\vec{E}^{\pm}$, comme illustré par la figure (1.5) qui considère un octant du plan diélectrique (y, z) de la surface des indices d'un cristal biaxe positif.

La figure (1.5) montre également que les vecteurs champs électriques $\vec{E}^{\pm}$ sont toujours tangents aux nappes de la surface des indices alors que les vecteurs de Poynting $\vec{\Pi}^{\pm}$ sont toujours perpendiculaires à ces nappes. Elle met aussi en évidence que dans un plan principal, l'angle de double réfraction $\rho(\omega, \theta, \phi)$ a une valeur non nulle uniquement s'il est associé à la nappe elliptique. Ainsi, dans le plan diélectrique (y, z) de la surface des indices

d'un cristal biaxe positif, il sépare aussi $\vec{\Pi}^+$ de $\vec{k}^+$ et $\vec{\Pi}^+$ de $\vec{\Pi}^-$.

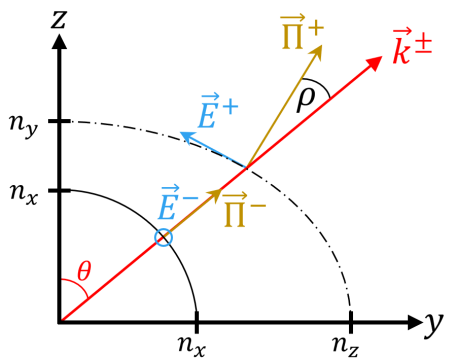

FIGURE 1.5 – *Orientation des différents vecteurs impliqués dans la propagation d'une onde électromagnétique dans le plan principal* (y, z) *d'un cristal biaxe positif.*

1.2 Optique non linéaire

1.2.1 Processus du second ordre

Les processus du second ordre décrits dans le cadre de cette thèse sont non résonants : ils concernent trois photons de pulsation ω_1, ω_2 et ω_3 qui vérifient la conservation de l'énergie :

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 < \hbar\omega_{gap} \tag{1.16}$$

La convention $\omega_3 > \omega_2 \geq \omega_1$ sera adoptée. Deux processus du second ordre sont possibles : la fusion de deux photons incidents en un photon et la scission, ou fission, d'un photon incident en deux photons.

1.2.1.1 Fusion de deux photons

Dans le processus de fusion, qui est représenté figure (1.6), deux photons incidents de pulsation ω_1 et ω_2 donnent naissance à un photon de pulsation ω_3. D'après le principe de conservation de l'énergie, la pulsation générée est la somme des deux pulsations incidentes, sa valeur est donc plus élevée.

Le processus de fusion correspond donc à la génération d'une somme de fréquences (**SFG**) représenté figure (1.6.a). Comme il est non résonant, les trois photons se propagent sans être absorbés.

La probabilité d'occurrence de ce processus est maximale lorsque la conservation de la quantité de mouvement des trois photons impliqués dans l'interaction est réalisée,

c'est-à-dire si :

$$\hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2 = \hbar\vec{k}_3 \tag{1.17}$$

où $\vec{k}_i$ avec (i = 1, 2, 3) sont leurs vecteurs d'onde.

Si la fusion implique deux pulsations incidentes identiques, $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, d'après le principe de conservation de l'énergie un photon de pulsation double, 2ω, est généré. Ce cas dégénéré de sommes de fréquences est appelé génération de second harmonique (**SHG**) ou encore doublage de fréquence. Il est représenté figure (1.6.b).

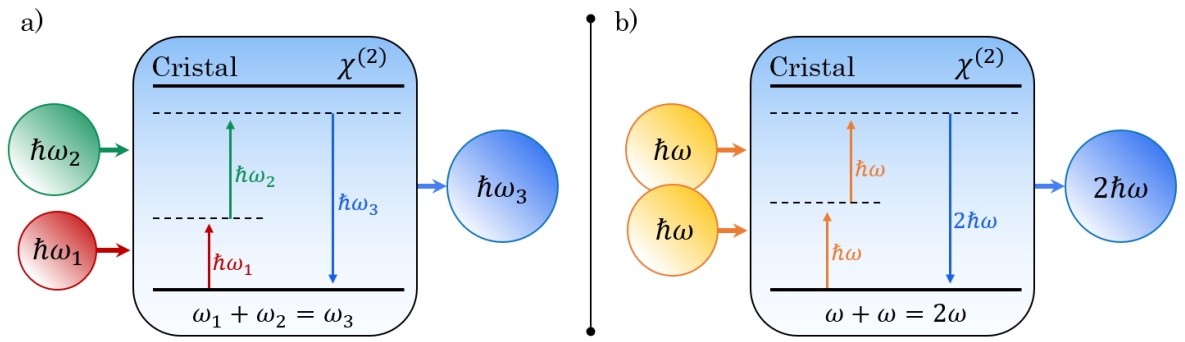

FIGURE 1.6 – *Processus du second ordre de fusion de deux photons : génération de somme de fréquences (a), génération de second harmonique (b).*

1.2.1.2 Fission d'un photon

La fission spontanée d'un photon incident de pulsation ω_3 en deux photons de pulsation ω_1 et ω_2, est le processus réciproque de la fusion de deux photons, de sorte que les mêmes relations de conservation de l'énergie (1.16) et de la quantité de mouvement (1.17) sont satisfaites. Ce processus représenté figure (1.7.a) est appelé "Spontaneous Parametric Down-Conversion" (**SPDC**) ou fluorescence paramétrique (**FP**). Si la valeur de ω_3 est fixée, un continuum de valeurs des pulsations ω_1 et ω_2 peut être généré par fission spontanée.

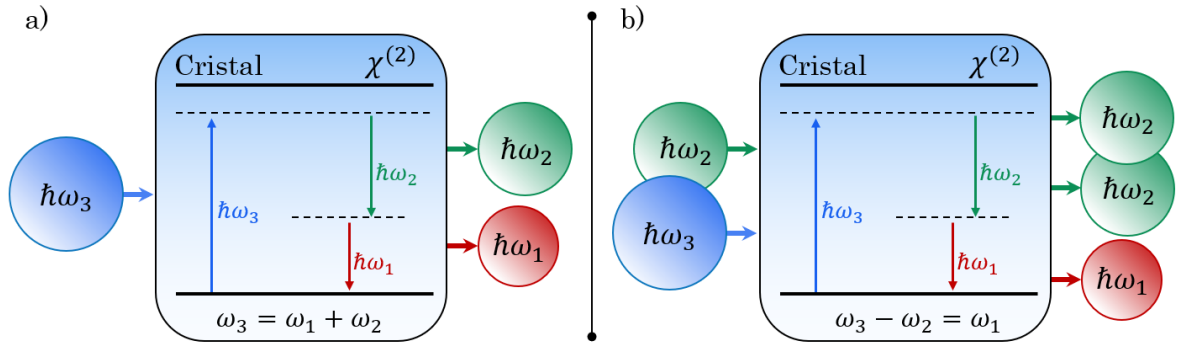

FIGURE 1.7 – *Processus du second ordre de fission d'un photon : fission spontanée (a), amplification paramétrique et génération de différence de fréquences (b).*

La fission du photon incident de pulsation ω_3 peut également être stimulée par le photon de pulsation ω_1 ou ω_2. C'est ce dernier cas qui est montré dans la figure (1.7.b). Il produit à la fois l'amplification paramétrique optique (**OPA**) du photon stimulant et un "nouveau" photon généré par différence de fréquences (**DFG**). Dans la figure (1.7.b), l'OPA concerne le photon de pulsation ω_2 et le nouveau photon généré par DFG a pour pulsation ω_1. Ce processus est libellé **DFG1**. Si la pulsation du nouveau photon généré est ω_2, c'est la **DFG2**.

Quand la pulsation ω_3 est fixe, la valeur de la pulsation du photon généré dépend de celle de la pulsation stimulante d'après le principe de conservation de l'énergie (voir l'equation (1.16)). Une succession d'OPA et de DFG, peut être exploitée en multipliant les passages dans un même cristal, constituant ainsi un générateur paramétrique optique (**OPG**). C'est un oscillateur paramétrique optique (**OPO**), si le cristal est inséré dans une cavité optique résonnante, par exemple entre deux miroirs plans. Habituellement, le photon à ω_3 d'un OPG ou OPO est appelé "pompe", et les photons générés à ω_2 et ω_1, signal et complémentaire (idler en anglais) respectivement.

Si la fission stimulée implique deux pulsations incidentes identiques, par exemple, $\omega_2 = \omega_3 = \omega$, le nouveau photon généré par DFG aura une pulsation nulle d'après l'équation (1.16). C'est un cas dégénéré du processus de DFG qui est appelé "rectification optique" (**OR**). Dans la pratique la DFG est appelée OR même si les deux pulsations incidentes sont presque identiques ($\omega_2 \approx \omega_3$).

1.2.2 Polarisation non linéaire et susceptibilité électrique du second ordre

Si la densité de puissance du champ électromagnétique devient supérieure à 1 MW/cm^2, la polarisation induite dans la matière $\vec{P}(\vec{r},\omega)$ n'est plus linéaire avec le champ électrique $\vec{E}(\vec{r},\omega)$. Si cette densité reste néanmoins plus faible que celle du champ intra-atomique qui assure le lien entre ses électrons et son noyau, alors la polarisation $\vec{P}(\vec{r},\omega)$ peut être développée sous la forme d'une série de Taylor en fonction du champ électrique. La relation (1.1) devient alors [37] :

$$\vec{P}(\vec{r},\omega) = \vec{P}^1(\vec{r},\omega) + \vec{P}^2(\vec{r},\omega) + \vec{P}^3(\vec{r},\omega) + ... = \vec{P}^L(\vec{r},\omega) + \vec{P}^{NL}(\vec{r},\omega) \tag{1.18}$$

$\vec{P}^L(\vec{r},\omega)$ est la polarisation linéaire décrite par l'équation (1.1). $\vec{P}^{NL}(\vec{r},\omega)$ est la polarisation non linéaire. Son premier terme, du second ordre, s'écrit :

$$\vec{P}^2(\vec{r},\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega = \omega_1 \pm \omega_2) : \vec{E}(\vec{r},\omega_1) \otimes \vec{E}(\vec{r},\pm\omega_2) \tag{1.19}$$

$\otimes$ est le produit tensoriel ; ":" est le produit contracté d'ordre 2.

$\chi^{(2)}$ est la susceptibilité électrique d'ordre 2 du cristal. C'est un tenseur polaire de rang

3 décrit dans le repère diélectrique par une matrice 3×9. Elle a donc 27 coefficients indépendants $\chi^{(2)}_{ijk}$ où $i, j, k = x, y$ ou z, qui sont réels si toutes les pulsations en jeu sont localisées dans les domaines de transparence du cristal. A la pulsation ω, cette matrice s'écrit :

$$\chi^{(2)}(\omega) = \begin{pmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xyy} & \chi_{xzz} & \chi_{xyz} & \chi_{xzy} & \chi_{xxz} & \chi_{xzx} & \chi_{xxy} & \chi_{xyx} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yyy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyz} & \chi_{yzy} & \chi_{yxz} & \chi_{yzx} & \chi_{yxy} & \chi_{yyx} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \chi_{zyz} & \chi_{zzy} & \chi_{zxz} & \chi_{zzx} & \chi_{zxy} & \chi_{zyx} \end{pmatrix} \tag{1.20}$$

Chacun des 27 coefficients du tenseur dépend de la pulsation ω. Selon le principe de Neumann, les éléments de symétrie d'orientation du cristal imposent que certains coefficients de la matrice du tenseur $\chi^{(2)}$ soient nuls, et que parmi les autres, certains soient égaux ou de signes opposés [37]. En particulier, si le cristal est centrosymétrique, tous les éléments du tenseur $\chi^{(2)}$ sont nuls. Cela implique que seuls les cristaux non centrosymétriques permettent des processus du second ordre.

Si les cristaux présentent également peu de pertes et une faible dispersion aux pulsations considérées, le nombre d'éléments du tenseur $\chi^{(2)}$ peut encore être réduit en appliquant la symétrie de Kleinman [40].

Nous avons vu que les tenseurs de susceptibilité électrique du premier et du deuxième ordre, $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(2)}$, dépendent de la pulsation. La relation de Miller permet de les relier, tout en sachant que les éléments de $\chi^{(1)}$ explicitent les équations de dispersion des indices de réfraction principaux par l'équation (1.4). La relation de Miller s'écrit [41] :

$$\chi^{(2)}_{ijk}(\omega = \omega_1 \pm \omega_2) = \delta_{ijk} \left[\chi^{(1)}_{ii}(\omega = \omega_1 \pm \omega_2) \chi^{(1)}_{jj}(\omega_1) \chi^{(1)}_{kk}(\pm\omega_2) \right] \tag{1.21}$$

$$\Leftrightarrow \chi^{(2)}_{ijk}(\omega = \omega_1 \pm \omega_2) = \delta_{ijk} \left[(n_i^2(\omega) - 1)(n_j^2(\omega_1) - 1)(n_k^2(\omega_2) - 1) \right]$$

Le coefficient δ_{ijk} est l'indice de Miller. Il ne dépend pas de la pulsation. Avec la relation (1.21), il est possible de calculer un élément $\chi^{(2)}_{ijk}$ à une pulsation différente de celle à laquelle il a été initialement déterminé.

1.2.3 Équation de propagation en régime non linéaire

De la même manière qu'en régime linéaire, les équations de Maxwell et le déplacement électrique $\vec{D}$ permettent d'établir l'équation de propagation de chaque composante de Fourier du champ électrique en régime non linéaire. Pour cela, la polarisation non linéaire du second ordre $\vec{P}^{(2)}$ doit être ajoutée dans l'expression (1.2) de $\vec{D}$. Pour les trois composantes de Fourier $\vec{E}(\vec{r}, \omega_i)$, où $i = 1, 2$ ou 3, l'équation de propagation en régime non linéaire

devient [37] :

$$\vec{rot}\left[\vec{rot}\left[\vec{E}(\vec{r},\omega_i)\right]\right] = \frac{\omega_i^2}{c^2}\epsilon_r(\omega_i).\vec{E}(\vec{r},\omega_i) + \mu_0\omega_i^2\vec{P}^{(2)}(\vec{r},\omega_i) \tag{1.22}$$

L'équation de l'onde plane (1.7) est encore solution de l'équation (1.22) malgré l'ajout de la polarisation non linéaire du second ordre. Cette dernière s'écrit, en utilisant l'équation (1.19), pour les 3 pulsations ω_i avec $i = 1, 2$ et 3 [37] :

$$\begin{cases} \vec{P}_1^{(2)}(\vec{r},\omega_1) = \epsilon_0\chi^{(2)}(\omega_1 = \omega_3 - \omega_2) : \vec{E}(\vec{r},\omega_3) \otimes \vec{E}^*(\vec{r},\omega_2) \\ \\ \vec{P}_2^{(2)}(\vec{r},\omega_2) = \epsilon_0\chi^{(2)}(\omega_2 = \omega_3 - \omega_1) : \vec{E}(\vec{r},\omega_3) \otimes \vec{E}^*(\vec{r},\omega_1) \\ \\ \vec{P}_3^{(2)}(\vec{r},\omega_3) = \epsilon_0\chi^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) : \vec{E}(\vec{r},\omega_1) \otimes \vec{E}(\vec{r},\omega_2) \end{cases} \tag{1.23}$$

Le symbole * correspond au complexe conjugué. Ce jeu de trois équations (1.23) et l'équation (1.22) montrent que, du point de vue ondulatoire, les processus du second ordre impliquent trois interactions :

- Un processus DFG1 entre deux champs électriques incidents $\vec{E}(\vec{r},\omega_2)$ et $\vec{E}(\vec{r},\omega_3)$ qui induit $\vec{P}^{(2)}(\vec{r},\omega_1)$ dans le cristal rayonnant un nouveau champ électrique $\vec{E}(\vec{r},\omega_1)$;

- Un processus de DFG2 entre deux champs électriques incidents $\vec{E}(\vec{r},\omega_1)$ et $\vec{E}(\vec{r},\omega_3)$ induisant $\vec{P}^{(2)}(\vec{r},\omega_2)$ qui rayonne un nouveau champ électrique $\vec{E}(\vec{r},\omega_2)$;

- Un processus SFG entre deux champs électriques incidents nouveau champ électrique $\vec{E}(\vec{r},\omega_1)$ et $\vec{E}(\vec{r},\omega_2)$ aboutissant à $\vec{P}^{(2)}(\vec{r},\omega_3)$ et au rayonnement de $\vec{E}(\vec{r},\omega_3)$.

1.2.4 Énergie générée

Le premier terme de l'équation (1.22) implique que l'amplitude de chaque composante de Fourier du champ électrique à la pulsation ω_i avec $i = 1, 2$ ou 3, puisse varier selon sa direction de propagation repérée par son vecteur d'onde. A titre d'exemple, l'équation (1.23) à la pulsation ω_1 va être injectée dans l'équation (1.22) afin de déterminer la variation du champ électrique généré par DFG1.

Une interaction colinéaire à trois ondes sera considérée dans le cristal de sorte que $\vec{u}$ sera la direction de propagation commune aux trois ondes. L'approximation de l'enveloppe lentement variable s'applique dans cette étude. Elle permet de considérer la relation suivante :

$$|\frac{\partial E(Z,\omega_i)}{\partial Z}| \ll |\frac{E(Z,\omega_i)}{\lambda_{\omega_i}}| \tag{1.24}$$

Z est la coordonnée d'espace le long de $\vec{u}$, le repère (X, Y, Z) étant un repère du laboratoire représenté dans la figure (1.8).

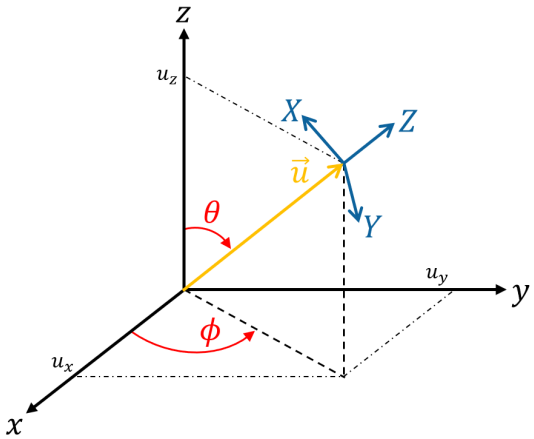

FIGURE 1.8 – *Orientation entre le repère du laboratoire (X, Y, Z) et la direction de propagation $\vec{u}$ dans le repère diélectrique (x, y, z).*

Les équations (1.22), (1.23) et (1.24) permettent de montrer que la variation de l'amplitude de la composante de Fourier du nouveau champ électrique, $E(Z, \omega_1)$, rayonné à la pulsation ω_1 par DFG1 selon la direction de propagation commune $\vec{u}$, peut être déterminée en intégrant l'expression suivante :

$$\frac{\partial E(Z, \omega_1)}{\partial Z} = j\kappa_1 \chi_{eff} E(Z, \omega_3) E^*(Z, \omega_2) e^{j\Delta k Z} \tag{1.25}$$

avec $\kappa_1 = \dfrac{\omega_1}{2cn_1 cos^2(\rho_1)}$.

n_1 et ρ_1 correspondent respectivement à l'indice de réfraction et l'angle de double réfraction selon la direction de propagation $\vec{u}$ et à la pulsation ω_1. $E(Z, \omega_i)$ est l'amplitude du champ électrique à la coordonnée Z et pulsation ω_i avec $i = 1, 2$ ou 3.

χ_{eff} est appelé "coefficient effectif" du processus non linéaire considéré, qui est ici la DFG1, et $\Delta k Z$ représente le déphasage spatial entre la polarisation du second ordre et le nouveau champ qu'elle rayonne à la même pulsation ω_1.

L'intégration de l'équation (1.25) est réalisée dans l'approximation de la pompe non dépeuplée, c'est-à-dire quand la variation des amplitudes des deux champs électriques incidents est négligeable au cours de leur propagation dans le cristal. Cela implique que les amplitudes des deux champs incidents peuvent être considérées comme indépendantes de la coordonnée Z, soit : $E(Z, \omega_2) = E(0, \omega_2)$ et $E(Z, \omega_3) = E(0, \omega_3)$. Cette approximation

simplifie considérablement l'intégration de l'équation (1.25), ce qui donne :

$$E(Z,\omega_1) = j\kappa_1\chi_{eff}E(0,\omega_3)E^*(0,\omega_2)Z\ e^{-j\frac{\Delta kZ}{2}}\ sinc\left(\frac{\Delta kZ}{2}\right) \tag{1.26}$$

Les études des chapitres suivants donneront accès à l'énergie générée $\varepsilon(Z,\omega_1)$ par DFG1. Pour un faisceau de profil spatial Gaussien, elle est reliée à l'amplitude du champ électrique $E(Z,\omega_1)$ par la relation suivante :

$$\varepsilon(Z,\omega_1) = \pi W_0^2||\vec{\Pi}^{\pm}(Z,\omega_1)|| = \pi W_0^2\frac{1}{2}\epsilon_0 cn^{\pm}||\vec{E}^{\pm}(Z,\omega_1)||^2 \tag{1.27}$$

W_0 est le rayon du faisceau gaussien. $\vec{\Pi}^{\pm}$ sont les vecteurs de Poynting définis par l'équation (1.15).

En insérant l'équation (1.26) dans (1.27) et dans l'approximation de la pompe non dépeuplée, l'énergie générée par DFG1 à la coordonnée Z, $\varepsilon(Z,\omega_1)$, est donnée par :

$$\varepsilon(Z,\omega_1) = \beta\frac{\mathcal{A}}{\lambda_3\lambda_2}G(Z,W_0,\rho)\chi_{eff}^2\varepsilon(0,\omega_3)\varepsilon(0,\omega_2)Z^2 sinc^2\left(\frac{\Delta kZ}{2}\right) \tag{1.28}$$

Le terme β tient compte de la géométrie et de la section des faisceaux incidents. λ_i avec $i = 2,3$ sont les longueurs d'onde des faisceaux gaussiens incidents. $G(Z,W_0,\rho)$ est le coefficient d'atténuation qui provient d'une perte de recouvrement progressive des faisceaux des trois ondes en interaction, lors de leur propagation dans le cristal, à cause du phénomène de double réfraction.

$\mathcal{A}$ est le produit des coefficients de transmission de Fresnel en incidence normale relatif aux deux interfaces du cristal. Il s'écrit :

$$\mathcal{A} = \frac{T^{\pm}(\omega_1,\theta,\phi)T^{\pm}(\omega_2,\theta,\phi)T^{\pm}(\omega_3,\theta,\phi)}{n^{\pm}(\omega_1,\theta,\phi)n^{\pm}(\omega_2,\theta,\phi)n^{\pm}(\omega_3,\theta,\phi)} \tag{1.29}$$

avec $T^{\pm}(\omega_i,\theta,\phi) = 4n^{\pm}(\omega_i,\theta,\phi)/[n^{\pm}(\omega_i,\theta,\phi)+1]^2$.

Le coefficient effectif χ_{eff}, le déphasage spatial ΔkZ, et le coefficient d'atténuation $G(Z,W_0,\rho)$ sont trois paramètres clés qui sont détaillés dans les trois parties suivantes.

1.2.5 Coefficient effectif χ_{eff}

D'après les équations (1.19) à (1.23), le coefficient effectif χ_{eff} s'écrit pour un processus de Génération de Différence de fréquences DFG1 [42] :

$$\chi_{eff} = \vec{e_1}^{\pm}.\left[\chi^{(2)}(\omega_1 = \omega_3 - \omega_2, \theta, \phi) : \vec{e_3}^{\pm}(\omega_3, \theta, \phi) \otimes \vec{e}^{\pm}(\omega_2, \theta, \phi)\right] \tag{1.30}$$

Il dépend donc des propriétés optiques linéaires du cristal. En effet, il est lié d'une part aux vecteurs $\vec{e_i}^{\pm}$ qui décrivent les deux états de polarisation possibles de chacune des trois ondes en interaction dans le cristal.

Le coefficient effectif χ_{eff} dépend aussi des propriétés optiques non linéaires du cristal puisqu'il est aussi lié au tenseur de susceptibilité du second ordre $\chi^{(2)}$ qui est décrit dans le repère diélectrique par la matrice générale (1.20). Le coefficient χ_{eff} s'écrit en fonction des composantes cartésiennes :

$$\chi_{eff} = \sum_{ijk} e_i^{\pm}(\omega_1, \theta, \phi)\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1 = \omega_3 - \omega_2)e_j^{\pm}(\omega_3, \theta, \phi)e_k^{\pm}(\omega_2, \theta, \phi) \tag{1.31}$$

Pour chaque type de processus de conversion de fréquences du second ordre, il existe donc a priori $2^3 = 8$ configurations possibles de la polarisation des trois ondes en interaction. Elles sont énumérées dans le tableau 1.4 où elles sont libellées comme des types numérotés de I à VIII pour la DFG1 et la SFG.

Configuration de polarisation			Type d'interaction	
ω_1	ω_2	ω_3	DFG 1	SFG
$\vec{e}^{+}$	$\vec{e}^{-}$	$\vec{e}^{-}$	Type I	Type III
$\vec{e}^{+}$	$\vec{e}^{+}$	$\vec{e}^{-}$	Type II	Type I
$\vec{e}^{-}$	$\vec{e}^{+}$	$\vec{e}^{-}$	Type III	Type II
$\vec{e}^{-}$	$\vec{e}^{-}$	$\vec{e}^{-}$	Type IV	Type IV
$\vec{e}^{+}$	$\vec{e}^{+}$	$\vec{e}^{+}$	Type V	Type V
$\vec{e}^{+}$	$\vec{e}^{-}$	$\vec{e}^{+}$	Type VI	Type VII
$\vec{e}^{-}$	$\vec{e}^{-}$	$\vec{e}^{+}$	Type VII	Type VIII
$\vec{e}^{-}$	$\vec{e}^{+}$	$\vec{e}^{+}$	Type VIII	Type VI

TABLE 1.4 – Huit configurations possibles des états de polarisation des trois ondes en interaction dans les processus DFG1 et SFG.

Les trois configurations de polarisation surlignées en bleu dans le tableau 1.4, soit les types I, II et III de la DFG1, sont les seules possibles si les trois pulsations appartiennent au même domaine de transparence d'un cristal [42] : cela s'explique par l'équation (1.10) qui décrit la surface des indices et le fait que nous considérons uniquement des cristaux à dispersion normale pour lesquels $\dfrac{\partial n_i}{\partial \omega} > 0$ avec $i = x, y, z$.

D'après l'équation (1.30) et (1.31), la valeur de χ_{eff} dépend de la direction de propagation dans le cristal repérée par les angles sphériques θ et ϕ. En revanche, χ_{eff} est indépendant du processus du second ordre puisqu'il est le même pour la SFG et le DFG1 si la même configuration de polarisation est utilisée. Notons que sa valeur sera d'autant plus importante que la configuration de polarisation choisie sollicite le coefficient le plus fort du tenseur $\chi^{(2)}$ du matériau. A l'inverse, χ_{eff} peut aussi être nul si des coefficients nuls de $\chi^{(2)}$ ou des coordonnées des vecteurs $\vec{e}^{\pm}$ sont sollicités simultanément [42].

1.2.6 Déphasage ΔkZ

Le second terme qui régit l'énergie générée est le déphasage spatial ΔkZ. L'équation (1.28) montre clairement que si $\Delta kZ \neq 0$, alors la fonction $Z^2 sinc^2\left(\frac{\Delta kZ}{2}\right) = \frac{4}{\Delta k^2} sin^2\left(\frac{\Delta kZ}{2}\right)$. Cela traduit une variation sinusoïdale de la valeur de l'énergie générée en fonction de Z. Cela est dû à une succession d'interférences constructives puis destructives entre la polarisation non linéaire et le champ qu'elle rayonne au cours de leur propagation dans le cristal. La période de cette oscillation est $2l_c$ sachant que $l_c = \frac{\pi}{\Delta k}$, appelée "longueur de cohérence" du processus. Avec $lc << Z$, l'énergie générée dans le cristal reste très faible, voire nulle, quelle que soit la longueur d'interaction Z. C'est la condition de hors accord de phase qui est représentée en rouge sur la figure (1.9). Si $\Delta kZ = 0$, la fonction $Z^2 sinc^2\left(\frac{\Delta kZ}{2}\right)$ est égale à Z^2 ce qui traduit des interférences constructives permanentes entre la polarisation non linéaire et le champ qu'elle génère tout au long de leur propagation dans le cristal. C'est la condition d'accord de phase. Elle est particulièrement attractive et recherchée pour les applications car l'énergie générée augmente proportionnellement à Z^2. Cette condition est représentée en bleu sur la figure (1.9).

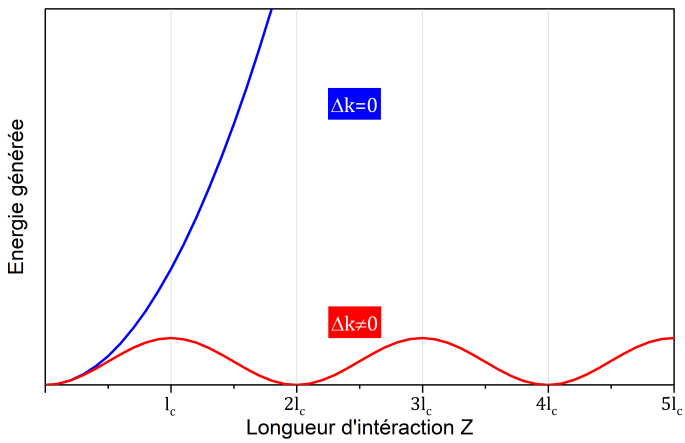

FIGURE 1.9 – *Énergie générée par DFG1 en fonction de la valeur de la longueur Z exprimée en longueurs de cohérence lc, selon que $\Delta k = 0$ (bleu) ou $\Delta k \neq 0$ (rouge).*

Pour une interaction colinéaire du second ordre dans un cristal biréfringent, le déphasage $\Delta k(\theta, \phi)Z$ dans une direction $\vec{u}(\theta, \phi)$ s'écrit [42] :

$$\Delta k(\theta, \phi)Z = \frac{1}{c}\left[n^{\pm}(\omega_3, \theta, \phi)\omega_3 - n^{\pm}(\omega_2, \theta, \phi)\omega_2 - n^{\pm}(\omega_1, \theta, \phi)\omega_1\right] Z \tag{1.32}$$

où les indices de réfraction $n^{\pm}(\lambda_i, \theta, \phi)$ sont donnés par l'équation (1.10). Notons que le déphasage spatial ΔkZ par DFG1, SFG ou DFG2 reste le même si la configuration de polarisation entre les pulsations n'est pas changée. $\Delta kZ = 0$ correspond à la condition d'accord de phase par biréfringence **(BPM)**.

Cette condition d'accord de phase est vérifiée pour un jeu de paramètres $\xi = (\theta_{PM}, \phi_{PM}, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ (PM pour "Phase-Matching") dans un cristal. D'après l'équation (1.28), cette condition est identifiée sans ambiguïté à la sortie du cristal de longueur L si la variation de $\varepsilon(L, \omega_1)$ normalisée à sa valeur maximale en fonction d'un des paramètres ξ, correspond à la fonction $sinc^2(\frac{\Delta kL}{2})$ qui est représentée dans la figure (1.10) autour de $\Delta kL = 0$.

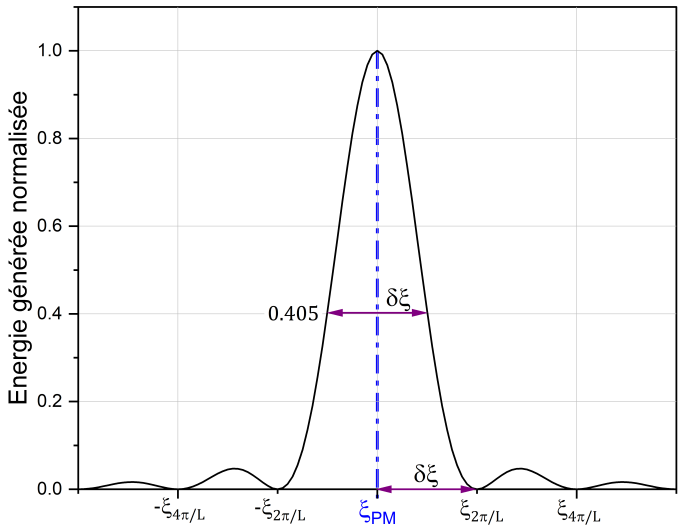

FIGURE 1.10 – *Variation de l'énergie normalisée générée autour d'une condition d'accord de phase en fonction du paramètre ξ. La largeur à 0,405 est l'acceptance.*

La largeur du pic d'accord de phase ξ_{PM} à 0,405 du maximum de la fonction correspond à l'acceptance vis-à-vis du paramètre ξ. Cette largeur correspond également à l'écart entre l'accord de phase repéré par ξ_{PM} et le premier zéro de la fonction. Cela correspond à une variation de Δk entre 0 et $\frac{2\pi}{L}$.

1.2.7 Coefficient d'atténuation dû à la double réfraction

La quantité d'énergie générée par un processus de DFG1, $\varepsilon(L, \omega_1)$, doit prendre en compte l'effet de l'angle de double réfraction décrit par l'équation (1.14). Son effet est quantifié par le coefficient d'atténuation $G(L, W_0, \rho)$ introduit dans l'équation (1.28). Prenons l'exemple d'une DFG1 Type I en accord de phase dans le plan principal (x, z) d'un cristal uniaxe positif représenté figure (1.11.a). D'après le tableau 1.4, les deux faisceaux incidents de pulsation ω_2 et ω_3 sont polarisés selon le mode propre de polarisation associé à la nappe ordinaire "-", de forme circulaire. Le faisceau généré à ω_1 est polarisé de telle sorte qu'il sollicite la nappe extraordinaire "+", de forme elliptique. Au fur et mesure de la propagation dans le cristal, le faisceau généré sera donc dévié par l'effet de double réfraction, de sorte que son recouvrement avec les faisceaux incidents diminue au cours de la propagation dans le cristal. C'est cela qui est pris en compte pour le coefficient d'atténuation $G(L, W_0, \rho)$ dont la valeur est inférieure à 1. Dès lors que $\rho = 0$, il vaut 1.

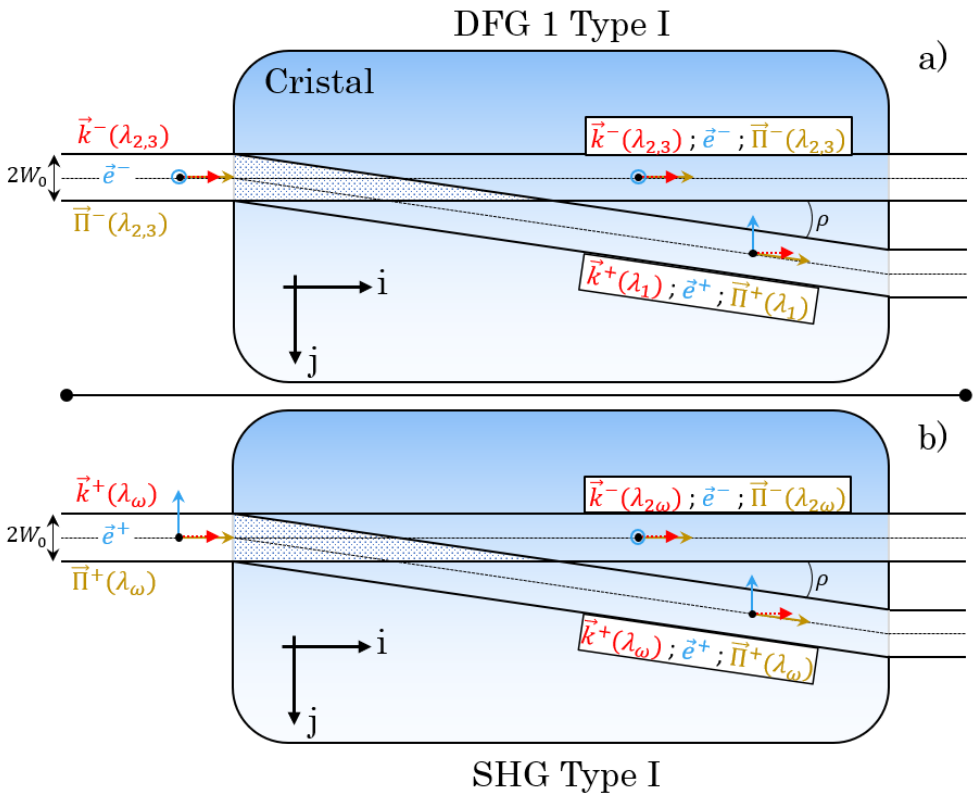

FIGURE 1.11 – *Effet de la double réfraction dans le plan (x, y) d'un cristal uniaxe positif pour la DFG 1 Type I (a) et pour la SHG Type I (b).*

La figure (1.11.b) décrit dans le même plan du cristal la SHG type I. Les deux faisceaux incidents ont la même pulsation $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ et sont polarisés selon la nappe extraordinaire. Le faisceau généré est quant à lui $\omega_3 = 2\omega$ et polarisé selon la nappe ordinaire. Il est alors possible d'obtenir une expression du coefficient d'atténuation en fonction des coordonnées

cartésiennes i et j. Il s'écrit [43] :

$$G_I(t) = \frac{\sqrt{\pi}}{t} erf(t) - \frac{1 - e^{-t^2}}{t^2} \tag{1.33}$$

Où $t = \rho L/W_0$, $a = i/W_0$ et $\tau = \rho j/W_0$.

Dans le cas de la SHG Type II, son expression devient [44] :

$$\begin{cases} G_{II}(t) = \dfrac{2}{\sqrt{\pi}} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} F^2(a,t)\, da \\ avec \\ F(a,t) = \dfrac{e^{-a^2}}{t} \displaystyle\int_0^t e^{-(a+\tau)^2}\, d\tau \end{cases} \tag{1.34}$$

Où $t = \rho L/W_0$, $a = i/W_0$ et $\tau = \rho j/W_0$.

Quand l'angle de double réfraction ρ est nul, ce qui est vrai pour une propagation des faisceaux selon les trois axes diélectriques principaux des cristaux uniaxes ou biaxes et aussi dans le plan (x, y) d'un cristal uniaxe, le coefficient d'atténuation $G(L, W_0, \rho)$ a alors une valeur maximale égale à 1.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons rappelé les concepts théoriques essentiels et les paramètres les plus pertinents qui permettront de décrire et analyser les propriétés optiques linéaires et non linéaires des cristaux étudiés dans le cadre de cette thèse.

Nous avons présenté d'abord la polarisation linaire induite dans la matière par un champ électromagnétique de faible densité de puissance, pour décrire la propagation et l'état de polarisation d'une onde dans un cristal, quelque soit sa classe optique.

Nous avons ajouté ensuite un terme du second ordre à la polarisation induite, qui s'avère nécessaire quand la densité de puissance du champ devient plus importante. Tous les processus de conversion de fréquences impliquant trois ondes en interaction ont été décrits et analysés.

A titre d'exemple, nous avons détaillé celui de génération par différence de fréquences afin de faire apparaître tous les paramètres pertinents qui conditionnent la valeur de l'énergie qui est ainsi générée à la sortie d'un cristal de longueur L.

C'est le cas du coefficient effectif χ_{eff}, du déphasage spatial ΔkL entre la polarisation non linéaire du second ordre et le champ qu'elle rayonne à la même pulsation et du coefficient d'atténuation $G(L, W_0, \rho)$ dû au phénomène de double réfraction. Ces trois paramètres clefs ont été discutés en détail. Ils seront utilisés dans les chapitres suivants dans les domaines de transparence des cristaux étudiés, qui seront situés non seulement dans le visible et l'infrarouge mais aussi dans le domaine TéraHertz.

2 Propriétés optiques du cristal CTAS dans l'Ultraviolet-Infrarouge et le TéraHertz

Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les premières véritables caractérisations des propriétés optiques d'un nouveau cristal de la famille des Langasites, $Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$ (CTAS). Comme déjà écrit dans l'introduction générale, elles s'inscrivent dans le cadre d'une recherche visant à identifier de nouveaux cristaux non linéaires pour l'émission d'une lumière cohérente térahertz (THz) énergétique et accordable à la longueur d'onde λ_1, qui pourrait intéresser des applications touchant à l'imagerie ou la spectroscopie. L'émission térahertz est envisagée dans le cadre de cette thèse à partir de processus du second-ordre de génération de différence de fréquences ($DFG1$) en conditions d'accord de phase. Ils seront appelés aussi rectification optique (OR) car les deux longueurs d'onde incidentes λ_2 et λ_3 sont proches car elles sont émises dans le cadre des expériences par deux composantes de Fourier d'une même impulsion femtoseconde de longueur d'onde centrale λ_0 accordable dans le domaine visible-infrarouge.

Avant nos études, l'intérêt pour le cristal CTAS a porté uniquement sur ses propriétés piézoélectriques et électromécaniques qui sont très attractives à haute température [45]. Il a aussi un coefficient piézoélectrique déjà deux fois supérieur à celui du quartz [46]. Elles ont été rapportées pour d'autres cristaux de la même famille des Langasites, comme $La_3G_{5,5}Ta_{0,5}O_{14}$ (LGT), $La_3G_{5,5}Nb_{0,5}O_{14}$ (LGN) et $La_3G_{5,5}Si_{0,5}AO_{14}$ (LGS) qui sont les plus connus [47, 48]. Ce sont donc des candidats de choix pour le développement de capteurs de pression, force ou accélération, à des températures élevées et pour des environnements difficiles [45]. Ce chapitre débute par un état de l'art sur les conditions de croissance et les propriétés optiques linéaires des cristaux CTAS publiées à ce jour [49, 50]. A notre connaissance il y a eu uniquement des spectres de transmission en lumière polarisée de l'ultraviolet à l'infrarouge.

Nous avons bénéficié d'une collaboration avec deux des auteurs des références [49, 50], Encarnaciòn G. VÍLLORA, Kiyoshi SHIMAMURA, qui nous ont fait parvenir un nouveau échantillon de CTAS. Nos études ont d'abord concerné l'enregistrement des spectres de transmission en lumière polarisée pour des longueurs d'onde situées entre $0,2\ \mu m$ et $8\ \mu m$

avec des appareils commerciaux et le seuil de dommage optique qui a été déterminé à $1,064\ \mu m$ après qu'un montage ait été mis en place. Pour ces deux études, des lames fines orientées ont été usinées.

Vient ensuite la détermination des équations décrivant la variation des indices de réfraction principaux du cristal CTAS en fonction des longueurs d'onde du domaine de transparence visible-infrarouge. Ces équations ont été obtenues en combinant une mesure dans un prisme à une longueur d'onde du visible en utilisant la méthode bien connue du minimum de déviation avec des mesures directes de conditions d'accord de phase par biréfringence (BPM). Les processus de Génération de Second Harmonique (SHG) de génération de somme de fréquences (SFG) ont été étudiés en utilisant un échantillon usiné en forme de sphère. Cette méthode est unique en son genre et a déjà été validé pour l'étude de nombreux cristaux non linéaires [51]. Elle est installée à l'Institut NÉEL. Elle est combinée à deux sources commerciales, un oscillateur paramétrique optique (OPO) et un générateur paramétrique optique (OPG), qui émettent à elles deux une longueur d'onde accordable entre $0,4\ \mu m$ et $12\ \mu m$. Leur bon fonctionnement est assuré par David JÉGOUSO du pôle Optique et Microscopie de l'Institut NÉEL. D'autre part, le coefficient non-linéaire du cristal CTAS a été déterminé en comparaison avec celui du cristal $KTiOPO_4$ (KTP), en les usinant chacun sous la forme d'une lame orientée selon une direction d'accord de phase pour la SHG. Un même montage a été mis en place et utilisé pour cette étude.

Ce chapitre se termine avec des spectres de transmission en lumière polarisée enregistrés à travers une lame orientée et la détermination des valeurs principales de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption linéaire de CTAS dans le domaine TéraHertz (THz), entre de $0,1$ à $4\ THz$, soit entre $3000\ \mu m$ et $75\ \mu m$. Elles ont été réalisées au laboratoire IMEP-LAHC de Chambéry, dans le cadre d'une collaboration avec Émilie HÉRAULT et Frédéric GARET, sur une technique de Time Domain Spectroscopie (TDS) qu'ils ont développé.

Tous les échantillons de cette thèse ont été minutieusement préparés par Jérôme DEBRAY du pôle Cristaux Massifs de l'Institut NÉEL.

2.1 Etat de l'art

Il débutera par l'orientation entre le repère cristallographique (a, b, c) et le repère diélectrique (x, y, z) du cristal CTAS dont la connaissance est primordiale. En effet, si toutes les études des propriétés optiques sont réalisées dans le repère diélectrique qui est un repère orthonormé, tous les échantillons sont usinés orientés en utilisant le repère cristallographique qui n'est pas toujours orthogonal. C'est le cas en particulier pour les cristaux LGT, LGN et LGS et CTAS de la famille des Langasites qui appartiennent tous

au système cristallin trigonal (rhomboédrique) et au groupe ponctuel 32 [49].

Dans ces cristaux, l'orientation entre le repère cristallographique (a, b, c) et le repère diélectrique (x, y, z) est fixe. Elle est représentée figure (2.1) qui montre les caractéristiques suivantes :
- L'axe c correspond à l'axe z et il est perpendiculaire aux axes a et b qui forment entre eux un angle $(a, b) = 120°$;
- Les plans (a, b) et (x, y) sont confondus ;
- L'axe a (b) correspond à l'axe x ; Il est donc perpendiculaire à l'axe y ;
- Les axes y et b (a) forment donc entre eux un angle $(y, b) = 30°$.

Les paramètres de maille du cristal CTAS sont $a = b = 8,0117$ Å et $c = 4,9109$ Å [50].

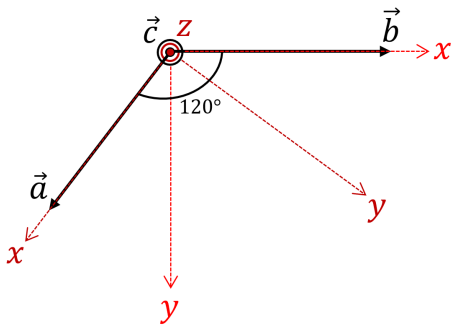

FIGURE 2.1 – *Orientation entre les repères cristallographique et diélectrique du cristal CTAS.*

L'échantillon que nous avons reçu, a été élaboré par la méthode de Czochralski [50]. Cette dernière a l'avantage de permettre une croissance monocristalline à partir d'un germe qui a été plongé dans un bain du même matériau à une température proche du point de fusion pour qu'une cristallisation opère. Ce germe apparaît à gauche de la figure (2.2) issue de la référence [50]. Le cristal en cours de formation, a été peu à peu retiré de la solution, pour que la croissance se propage jusqu'à son extrémité. Ce procédé permet aisément de faire croître un cristal de dimensions centimétriques et de très bonne qualité optique sur une grande majorité du volume comme montré figure (2.2). Notons que le cristal CTAS a été rendu incolore en réalisant une croissance dans un récipient sans Iridium et avec une atmosphère contrôlée sans oxygène. Sans cette précaution, sa couleur serait verdâtre [50].

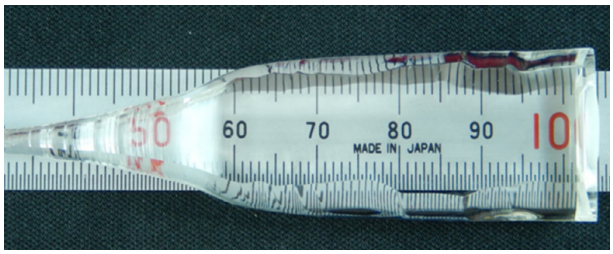

FIGURE 2.2 – *Croissance d'un cristal CTAS incolore par la méthode de Czochralski d'après [50].*

Le cristal CTAS appartenant au groupe ponctuel trigonal 32, il a aussi les caractéristiques optiques d'un cristal uniaxe. Comme discuté dans la partie 1.1.3.1 du chapitre 1, il a donc deux indices de réfraction principaux, n_o et n_e, où les indices "o" et "e" signifient respectivement "ordinaire" et "extraordinaire". A notre connaissance, la seule information sur les propriétés optiques des cristaux de CTAS publiée à ce jour, sont les spectres de transmission en lumière polarisée. Ils ont été enregistrés entre $0,22$ μm et 7 μm. Ils sont montrés dans la figure (2.3) à la fois pour le cristal verdâtre (voir les courbes rouges) et le cristal incolore (voir les courbes noires).

Deux lames polies à la qualité optique et de 1 mm d'épaisseur ont été utilisées en incidence normale. Elles ont été usinées en orientant la normale aux deux faces parallèles d'entrée et de sortie, perpendiculairement à l'axe a donc selon la direction de l'axe diélectrique y d'après la figure (2.1). Dans ces conditions les deux faces de chaque lame contiennent le plan cristallographique (a, c) qui est aussi le plan diélectrique (x, z).

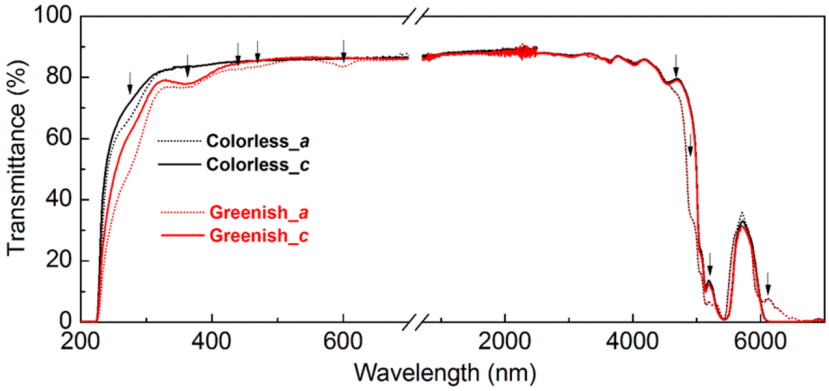

FIGURE 2.3 – *Spectres de transmission enregistrés en lumière polarisée de l'ultraviolet à l'infrarouge à travers une lame de CTAS d'épaisseur $L = 1$ mm, d'après [49].*

Pour chaque cristal CTAS (incolore et verdâtre), l'onde incidente a été polarisée rectilignement, soit orientée selon l'axe cristallographique a (l'axe diélectrique x), soit selon l'axe cristallographique c (l'axe diélectrique z). Les spectres correspondants sont représentés

respectivement par les courbes tracées en trait pointillé et en trait continu de la figure (2.3). A notre connaissance les pertes de Fresnel n'ont pas été corrigées.

La figure (2.3) montre clairement que la transmission du cristal CTAS est presque indépendante de la polarisation spécialement pour le cristal incolore (voir les courbes de couleur noire). Elle montre aussi pour ce dernier que la transmission est proche de 82 % de l'ultraviolet à l'infrarouge en dessous de $4,5\ \mu m$. Aux plus grandes longueurs d'onde, elle tombe à 5 % à $5,5\ \mu m$ puis remonte à 40 % vers $5,7\ \mu m$. La transmission tombe à nouveau à zéro vers $6\ \mu m$ lorsque la polarisation de la lumière est parallèle à l'axe cristallographique c, mais au-dessus de $6,5\ \mu m$ lorsqu'elle est parallèle à l'axe cristallographique a. D'après les résultats de la référence [49], le cristal CTAS peut être considéré comme transparent entre $0,25\ \mu m$ et $6\ \mu m$.

2.2 Du cristal massif aux échantillons

Toutes les caractérisations optiques de ce chapitre ont été réalisées à partir d'échantillons usinés en forme de lames orientées selon différentes directions du repère diélectrique. Il y a eu également une sphère pour ses propriétés non linéaires. Le même cristal massif transparent qui est montré figure (2.4) a été utilisé.

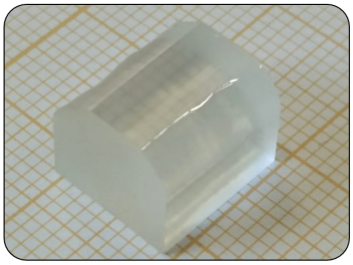

FIGURE 2.4 – *Cristal de CTAS massif utilisé pour l'usinage de tous les échantillons.*

Il était important que le volume sélectionné pour la découpe des échantillons soit exempt de défauts. Aussi la qualité du cristal reçu a été contrôlée à l'aide de deux méthodes. La première est la microscopie en lumière polarisée qui permet de mettre en évidence des défauts majeurs, tels que des polycristaux, des macles ou des petites fractures. Ils pourraient causer de l'endommagement irréversible des échantillons en surface ou en volume, durant l'usinage ou pendant les caractérisations optiques qui utilisent un faisceau énergétique, même si la longueur d'onde utilisée est située dans le domaine de transparence du cristal. L'autre méthode est la technique d'ombroscopie qui est plus sensible pour révéler par exemple de faibles variations de l'indice de réfraction dues à des inhomogénéités chimiques dans le cristal massif [52].

La figure (2.4) montre que tout le volume du cristal CTAS reçu est d'excellente qualité. Par conséquent, il a permis l'usinage de toutes les lames nécessaires, d'un prisme et d'une sphère de dimension millimétrique. L'orientation de tous les échantillons pendant ou après l'usinage a été réalisée avec la méthode de Laue en utilisant un diffractomètre polychromatique équipé d'un capteur plan de type caméra RX à scintillateur. L'indexation cristallographique des diagrammes enregistrés en géométrie rétrodiffusée a été effectuée en s'appuyant sur le logiciel OrientExpress et entraîne un contrôle de l'orientation du repère cristallographique à une précision $\pm 0,5°$.

L'utilisation d'une polisseuse semi-automatique commerciale, PM5 Logitech, a permis de préparer les surfaces utiles des échantillons jusqu'à la qualité dite optique, ce qui signifie que leur rugosité est inférieure à $\lambda/10$. Aucun traitement de type anti-reflet a été appliqué sur les surfaces de tous les échantillons. Leurs caractéristiques exactes seront précisées à l'occasion de leur utilisation.

2.3 Caractérisations optiques du cristal CTAS de l'ultraviolet à l'infrarouge

2.3.1 Spectres de transmission en lumière polarisée

Une lame de CTAS de surface $0,5 \times 1\ cm^2$ à faces parallèles et d'épaisseur 0,53 mm a été polie à la qualité optique. Elle est montrée dans l'encadré de la figure (2.5). La normale commune deux faces de la lame a été orientée selon l'axe diélectrique y qui est perpendiculaire à l'axe cristallographique a, dans le plan cristallographique (a, b). Comme le cristal est uniaxe, les indices de réfraction principaux et donc les transmissions sollicitées ont les mêmes caractéristiques selon l'axe diélectrique y ou x [49].

Les spectres de transmission ont été enregistrés en lumière polarisée dans le domaine ultraviolet-infrarouge, en combinant deux spectromètres commerciaux. Le premier est un spectromètre *Lambda 900* de la société Perkin-Elmer qui couvre les longueurs d'onde comprises entre $0,175\ \mu m$ et $3\ \mu m$. Le second est un spectromètre *FT-IR* de la société Brucker que nous avons utilisé dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre $1\ \mu m$ et $10\ \mu m$. Compte-tenu d'une plage spectrale commune des deux appareils, il a été possible de relier les spectres entre $1\ \mu m$ et $2\ \mu m$ en moyennant les valeurs des transmissions enregistrées avec la même polarisation. Les pertes de Fresnel n'ont pas été corrigées. Les deux appareils sont équipés pour des enregistrements en lumière polarisée. Il s'agit d'un polariseur de type Glan Taylor pour le spectromètre *Lambda 900* et d'un polariseur à grilles pour le spectromètre *FT-IR*. Ils permettent non seulement de polariser la lumière incidente rectilignement mais aussi de changer son orientation.

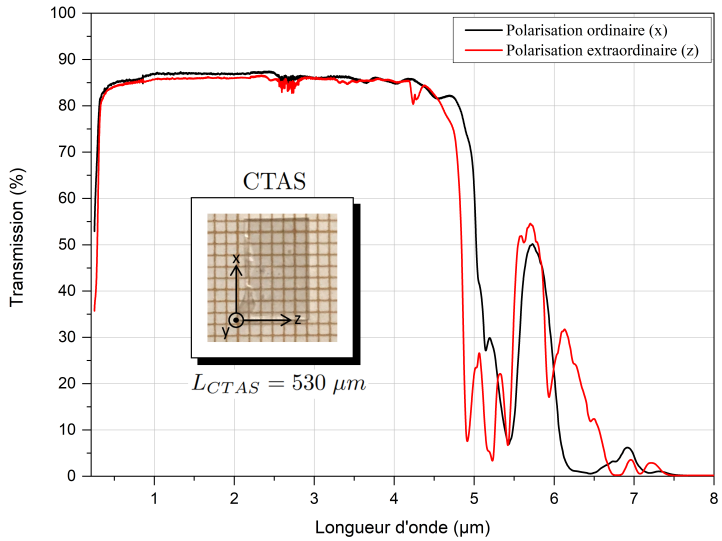

FIGURE 2.5 – *Spectres de transmission en lumière polarisée du cristal CTAS enregistrés à travers la lame orientée et d'épaisseur* 530 μm *montrée en encart.*

La lame a été placée en incidence normale dans chaque spectromètre. Comme CTAS est un cristal uniaxe, en accord avec la figure (1.3) du chapitre 1, la transmission ordinaire a été enregistrée avec la polarisation linéaire parallèle à l'axe diélectrique x ; pour la transmission extraordinaire, la polarisation a été orientée parallèle à l'axe diélectrique z. Les spectres correspondants sont représentés figure (2.5) pour des longueurs d'onde situées entre $0,22\ \mu m$ et $8\ \mu m$.

La figure (2.5) confirme clairement que la transmission du cristal CTAS est indépendante de la polarisation spécialement en-dessous de $5\ \mu m$ et qu'elle est plutôt proche de 87 % dans le visible et l'infrarouge en dessous de $4,5\ \mu m$. Aux plus grandes longueurs d'onde, elle tombe bien à 5 % à $5,5\ \mu m$ puis remonte jusqu'à 50 % vers $5,7\ \mu m$. En revanche, si elle retombe à zéro vers $6.5\ \mu m$ lorsque la polarisation de la lumière est parallèle à l'axe z (qui est aussi l'axe c), la retombée à zéro est proche de $7\ \mu m$ lorsque la lumière est parallèle à l'axe x (qui est aussi l'axe a). Nos enregistrements corroborent les spectres de la figure (2.3) d'après [49] et donc que le domaine de transparence de CTAS se situe bien entre $0,25\ \mu m$ et $6,5\ \mu m$ malgré des petites différences pouvant être attribuées à la différence d'épaisseur des lames utilisées. Une dernière remarque qui peut être faite concernant cette étude, est que le domaine de transparence ultraviolet-infrarouge du cristal CTAS est presque similaire à celui du cristal LGT [53] et LGN [54].

2.3.2 Seuil de dommage optique

Le seuil de dommage optique du cristal CTAS, a été étudié à la surface d'entrée d'une lame. Nous avons fait le choix d'une orientation qui ne permet pas la génération d'un processus de conversion de fréquences, ce qui est systématique le long d'un axe diélectrique de ce cristal trigonal 32 [53, 54]. Une lame de 530 μm d'épaisseur a été usinée avec la normale aux faces d'entrée et de sortie orientée selon l'axe diélectrique y. En fait, elle a les mêmes dimensions que celle montrée en encart de la figure (2.3). Le seuil de dommage optique a été aussi déterminé dans les mêmes conditions à la surface d'une lame de KTP pour comparaison. Son épaisseur est égale à 500 μm et la surface de ses faces d'entrée et de sortie a pour dimensions $0,5$ cm par 1 cm. Nous avons voulu réaliser cette étude à la longueur d'onde $\lambda = 1,064$ μm. Elle a été fournie par un laser commercial Nd :YAG de la société Continuum, qui émet des impulsions d'une durée de $\tau = 10$ ns FWHM ("Full Width at Half Maximum"), avec un taux de répétition de 10 Hz. Un schéma du montage mis en place pour cette étude est montré figure (2.6)

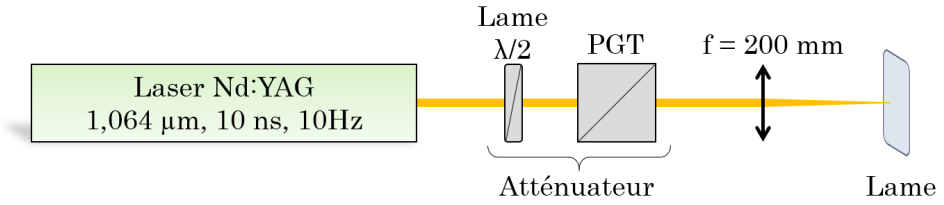

FIGURE 2.6 – *Schéma du montage expérimental mis en place pour la mesure du seuil de dommage optique en régime nanoseconde.*

Le faisceau incident a été focalisé sur la surface d'entrée de chaque lame successivement en utilisant la même lentille convergente de distance focale f = 200 mm. Il était important que le rayon de la taille du faisceau laser, noté W_0 ("beam-waist"), soit bien plus petit que la surface des échantillons au point de focalisation. Nous avons choisi la méthode "dite du couteau" [55] pour déterminer la valeur de ce rayon et avons trouvé $W_0 = 64 \pm 5$ μm à $\lambda = 1,064$ μm. Ainsi, la longueur de Rayleigh située de part et d'autre du point de focalisation et sur laquelle la valeur du rayon de la taille du faisceau laser W_0 peut être considérée comme constante, est $Z_R = \dfrac{\pi W_0^2}{\lambda} = 12 \pm 2$ mm pour un faisceau gaussien [56]. Le paramètre confocal $2Z_R$ est donc bien plus grand que l'épaisseur L des deux échantillons utilisés, ce qui garantit une valeur constante de W_0 et une propagation en incidence normale.

Nous avons opté pour la mesure du seuil de dommage optique en utilisant un protocole "R-on-1". Il consiste à exposer toujours la même zone de la surface d'entrée d'une lame immobile qui est insérée en autocollimation dans un faisceau laser. L'énergie incidente a été augmentée continûment de la même valeur entre chaque exposition de l'échantillon jusqu'à ce qu'un dommage de sa surface ait été détecté [57]. Cette variation d'énergie a pu être

réalisée en contrôlant la polarisation du faisceau incident avec une lame demi-onde suivie d'un polariseur de type Glan Taylor (**PGT**) qui ont été insérés comme représenté figure (2.6). L'énergie a été mesurée en permanence avec un Joulemetre OPHIR PE10. Sa valeur a été cumulée sur une moyenne temporelle de 30 secondes ce qui correspond à peu près à une valeur moyenne sur 500 impulsions consécutives compte-tenu du taux de répétition du laser.

L'échantillon a été exposé pendant une minute pour chaque palier d'énergie constante. Sa valeur initiale sera notée E_I. Entre deux paliers successifs un cache est intercalé devant le faisceau afin que la lame ne soit plus irradiée, le temps d'augmenter la valeur de l'énergie incidente. Pendant ce temps, la surface de la lame est inspectée minutieusement afin d'observer si un impact est apparu. Afin de le détecter aux premiers stades de sa formation, les observations ont été faites par le biais d'une caméra CCD équipée d'éléments optiques pour imager, avec une grande netteté et un agrandissement 10X, la surface d'entrée de la lame étudiée.

Tant qu'aucun impact apparaît à la surface d'entrée de lame, l'irradiation pendant une minute est réitérée, après avoir augmenté l'énergie incidente d'une même valeur qui sera notée E_P. La lame reçoit donc successivement pendant 1 minute $E = E_I$ puis $E = E_I + E_P$, jusque $E_D = E_I + nE_P$ où n est le nombre de paliers d'énergie incrémentés avant qu'un impact soit observé. La dernière valeur de l'énergie reçue par la lame est alors considérée comme la valeur du seuil de dommage optique notée E_D.

Ce protocole complet a été répété pour différentes zones de chaque lame, de manière à avoir une statistique sur la valeur de l'énergie du seuil de dommage optique E_D. En effet plusieurs facteurs pourraient biaiser le résultat de mesure si une zone seulement de la surface de la lame était utilisée. Cela pourrait être une fragilité de la surface due à la présence de résidus des découpes ou du polissage, ou encore des défauts de structure ou des impuretés dans le volume situé à proximité de la surface irradiée [58].

Pour ces mesures, nous avons choisi une incrémentation d'énergie $E_P = 250\ \mu J$ depuis la valeur initiale $E_I = 250\ \mu J$. Dans ces conditions, un dommage optique a été observé à la surface de la lame CTAS pour une énergie $E_D^{CTAS} = 3017 \pm 5\ \mu J$ qui a été considérée comme la valeur de son seuil de dommage optique. Avec exactement le même montage et le même protocole, la valeur du seuil de dommage optique de la lame de KTP s'est avérée un peu plus élevée et égale à $E_D^{KTP} = 3751 \pm 5\ \mu J$. Pour comparaison, nous rappelons que le seuil de dommage optique des cristaux de Langasites LGT et LGN a été mesuré à $\lambda = 1,064\ \mu m$ avec le même protocole et par rapport à la même lame de KTP [53, 54].

Il est possible de calculer la valeur correspondante de la densité de puissance du seuil de dommage optique des cristaux CTAS et KTP. Compte-tenu de l'utilisation d'un faisceau gaussien, un calcul montre que [56] :

$$I_D = \frac{E_D}{\tau W_0^2} \times \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} \tag{2.1}$$

Ainsi, la densité de puissance du seuil de dommage optique est $I_D^{CTAS} = 3,7 \pm 0,6\ GW/cm^2$ pour CTAS et $I_D^{KTP} = 4,7 \pm 0,7\ GW/cm^2$ pour KTP. Donc pour toutes nos mesures avec le cristal CTAS, il est important de prendre en compte sa valeur de dommage et d'utiliser des énergies inférieures. A titre de comparaison, les énergies seuils de dommage optique pour LGT et LGN étaient de $I_D^{LGT} = 4,3 \pm 0,4\ GW/cm^2$ [53] et $I_D^{LGN} = 2,8 \pm 0,7\ GW/cm^2$ [54] respectivement, bien que l'énergie initiale et les paliers d'énergie étaient différents lors des mesures.

2.3.3 Indices de réfraction principaux

Comme déjà dit en introduction de ce chapitre, nous avons décidé de combiner une mesure dans un prisme à une longueur d'onde du visible en utilisant la méthode bien connue du minimum de déviation avec des mesures directes de conditions d'accord de phase par biréfringence (BPM) pour les processus de SHG et SFG qui ont été réalisés dans une sphère. L'interpolation simultanée de toutes ces données expérimentales précédentes a été envisagée pour proposer des équations décrivant la variation des indices de réfraction principaux en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de transparence ultraviolet-infrarouge de CTAS. Ces deux méthodes ainsi que les équations de dispersion font l'objet des trois parties suivantes.

2.3.4 Méthode du prisme

Le cristal CTAS étant uniaxe, ses deux indices de réfraction principaux n_o et n_e sont directement accessibles avec un seul prisme taillé orienté dans le repère diélectrique, avec l'axe z parallèle à son arrête. Dans ces conditions, le plan d'incidence perpendiculaire à cette arrête qui contiendra le faisceau laser est le plan diélectrique (x, y). Un prisme de CTAS a pu être usiné avec cette orientation, en tenant compte de l'orientation relative entre les repères diélectrique et cristallographique de ce cristal trigonal 32. Ses faces d'entrée et de sortie ont pour dimensions 5 mm x 5 mm et forment entre elles un angle A. La figure (2.7) montre une vue de dessus de ce prisme avec l'orientation correspondante des deux repères. Les deux faces d'entrée et de sortie ont été polies mais aucun traitement de type anti-reflet a été appliqué.

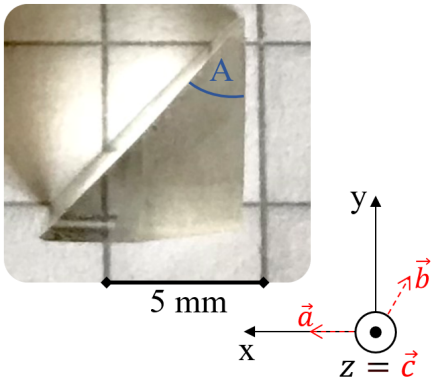

FIGURE 2.7 – *Prisme de CTAS usiné avec l'axe z parallèle à l'arrête pour que le plan d'incidence soit (x, y) et les faces d'entrée et de sortie polies à la qualité optique.*

Quelque soit le signe du cristal uniaxe comme montré par la figure (1.3) du chapitre 1, le plan (x, y) a l'avantage qu'un faisceau qui s'y propage avec une polarisation rectiligne orientée perpendiculairement à l'axe diélectrique z, permet de solliciter la nappe d'indice de valeur égale à l'indice principal n_o. Au contraire, l'indice principal n_e sera sollicité si la polarisation rectiligne du faisceau est orientée parallèlement à l'axe z, soit perpendiculairement au plan (x, y). Rappelons que cela reste vrai quelque soit la direction de propagation du faisceau dans le plan (x, y) puisque la biréfringence y est constante, c'est à dire quelque soit l'orientation du faisceau dans ce plan du prisme. Comme le plan d'incidence du prisme est horizontal, on parlera d'un état de polarisation ordinaire (horizontal) dans le premier cas et extraordinaire (vertical) dans le deuxième. Le passage entre un état de polarisation horizontal et vertical a été réalisé en tournant une lame demi-onde insérée en incidence normale dans le faisceau comme montré figure (2.8) qui donne un schéma du montage.

Le milieu de la face d'entrée du prisme a été positionné au centre du plateau rotatif d'un goniomètre commercial. Il est gradué sur 360° et permet de repérer la valeur de tous les angles mesurés avec une précision angulaire de 1'. Il a été combiné à un laser monochromatique continu commercial de la société Melles GRIOT, émettant la longueur d'onde $\lambda_H = 0,6328\ \mu m$. Son faisceau traverse le goniomètre en passant par son centre comme montré figure (2.8). En l'envoyant successivement en incidence normale sur les faces d'entrée et de sortie du prisme, la valeur de A=46°27' a pu être déterminée car l'angle entre ces deux faces correspond à $180° - A$. Le goniomètre permet aussi que le faisceau incident accède à n'importe quelle direction du plan (x, y) du prisme. Il subit alors la réfraction en traversant aussi bien la face d'entrée que de sortie du prisme et se retrouve dévié à la sortie comme montré figure (2.8).

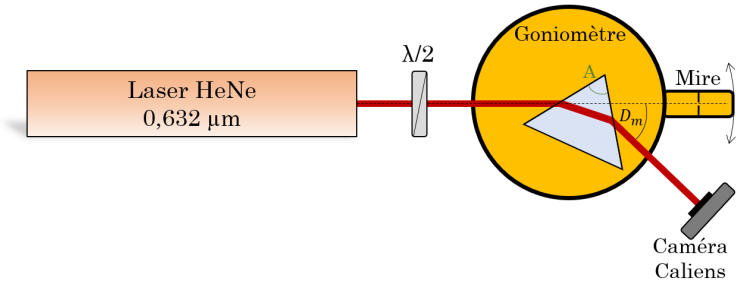

FIGURE 2.8 – *Schéma de la méthode du prisme utilisée pour déterminer la valeur des indices de réfraction principaux à* $0,6328$ μm.

La position du faisceau dévié a été suivie à l'aide d'une caméra linéaire CCD Caliens de 2048 pixels de 14 microns de largeur qui a été fixée sur le bras mobile du goniomètre utilisé pour l'observation. Il a été possible de lire l'angle entre les faisceaux entrant et sortant du prisme, appelé l'angle de déviation et noté D avec la mire donnant accès à la graduation, comme indiqué figure (2.8). Lorsque le prisme est continuellement tourné dans le plan d'incidence, l'angle D est censé diminuer puis augmenter, en passant par un minimum de déviation D_m par rapport à l'incidence normale sur la face d'entrée. Selon que l'état de polarisation du faisceau est horizontal ou vertical, sa déviation est induite respectivement par l'indice de réfraction principal n_o ou n_e du cristal CTAS à la longueur d'onde utilisée. Leurs valeurs sont déterminées lorsque l'angle de déviation atteint une valeur minimale, D_m, en utilisant l'équation bien connue [56] :

$$n(\lambda) = sin\left(\frac{A + D_m(\lambda)}{2}\right) \times \left[sin\left(\frac{A}{2}\right)\right]^{-1} \tag{2.2}$$

Nous avons trouvé un minimum de déviation $D_m^o(\lambda_H) = 35°52'$ et $D_m^e(\lambda_H) = 38°20'$ et en utilisant l'équation (2.2) il vient $n_o(\lambda_H) = 1,6690 \pm 6.10^{-4}$ et $n_e(\lambda_H) = 1,7097 \pm 6.10^{-4}$ pour la valeur des indices de réfraction principaux du cristal CTAS à $\lambda_H = 0,6328$ μm. Comme cette mesure permet de constater que $n_o < n_e$, CTAS est un cristal uniaxe positif, ce qui n'a jamais été montré auparavant.

Cette méthode aurait pu être réitérée en couplant le goniomètre avec d'autres sources continues émettant d'autres longueurs d'onde judicieusement choisies parmi toutes celles du domaine de transparence ultraviolet-infrarouge du cristal CTAS. La valeur des indices de réfraction principaux aurait alors pu être déterminée en fonction de la longueur d'onde, sachant qu'une précision de 10^{-4} au moins est nécessaire pour espérer que leur utilisation permette de calculer des angles d'accord de phase avec une précision meilleure que le degré. Mais nous n'avons pas eu toutes ces sources à disposition. Il faut aussi que la planéité des deux faces utiles du prisme soit assez bonne pour ne pas influencer la valeur de la déviation à la sortie. Mais cela ne peut pas être garanti pour les dimensions millimétriques

des surfaces du prisme usiné. Nous avons donc préféré utiliser la méthode de la sphère qui a été validée pour de nombreux cristaux non linéaires dont LGT [53] et LGN [54].

2.3.5 Méthode de la sphère

L'utilisation d'un cristal non linéaire usiné en forme de sphère avec toute sa surface polie à la qualité optique sans qu'il soit nécessaire d'appliquer un traitement anti-reflet, permet une étude directe des directions d'accord de phase de tous les processus de conversion de fréquences possibles. Ces directions correspondent à des énergies générées de valeur extrêmale. La seule limite est le domaine de transparence du cristal puisque des processus non résonants sont visés [59]. Mais l'enjeu est non seulement de parvenir à usiner la sphère avec une sphéricité de l'ordre du pourcent au maximum, c'est aussi de la coller sur un support goniométrique après avoir éliminé tout mouvement de précession quand elle est mise en rotation. Il faut enfin pouvoir utiliser un laser accordable dont les conditions de focalisation dans la sphère permettent sa propagation le long de son diamètre quelque soit son orientation. Tous ces points délicats sont discutés avant la présentation des résultats.

2.3.5.1 Usinage de la sphère

La sphère de CTAS a été usinée en partant d'un échantillon initialement taillé sous la forme d'un cube, car ceux sont le même objet étant donné qu'il existe un homéomorphisme qui permet de passer de l'un à l'autre. Ainsi, en courbant toutes les arêtes du cube puis ses faces comme schématisé figure (2.9), il peut être transformé en une sphère. Celle de CTAS a été usinée par l'abrasion progressive d'un cube mis en rotation, à partir des étapes principales illustrées dans la figure (2.9) [59] :

- la première étape a consisté à façonner un cube comme celui dessiné en **(a)** de la figure (2.9), avec 6 faces perpendiculaires l'une à l'autre et de même taille. Ces exigences facilitent le centrage de l'objet sur les axes de rotation successifs afin que la matière soit enlevée de manière isotrope pour faire apparaître la forme sphérique.

- dans l'étape suivante, toutes les arêtes du cube ont été éliminées à l'aide d'un gabarit comme schématisé en **(b)** de la figure (2.9). Cela implique qu'une des faces du cube ait été collée sur une tige et montée sur un axe de rotation motorisé. Le cube aura bien été centré à l'aide de deux translations croisées placées juste en dessous de la tige, avant d'être lentement tourné à une vitesse de quelques rotations par minute le temps d'éliminer les arrêtes.

- Pour les dernières étapes, des gabarits hémisphériques concaves recouverts d'une poudre abrasive sont mis manuellement en contact avec l'échantillon en rotation. Leur taille est progressivement réduite, de sorte que la forme de l'échantillon corresponde progressivement à la sphère de diamètre final D. Pour converger vers cette forme, l'échantillon doit être

tourné dans de nombreuses directions différentes, de sorte que la tige doit être décollée et recollée à plusieurs reprises. Si l'élimination de la matière est isotrope, les facettes auront la même taille et un périmètre parfaitement circulaire comme représenté en **(c)** puis **(d)** de la figure (2.9). Une fois que toutes les facettes ont disparu, la forme sphérique est obtenue avec une asphéricité typique inférieure au pourcent comme dessiné en **(e)** dans la figure (2.9).

Aucune orientation spécifique du cube de départ n'est nécessaire. Elle est déterminée *a posteriori* quand l'usinage de la sphère est terminé, au moment de la coller sur une tête goniométrique utilisée pour les expériences.

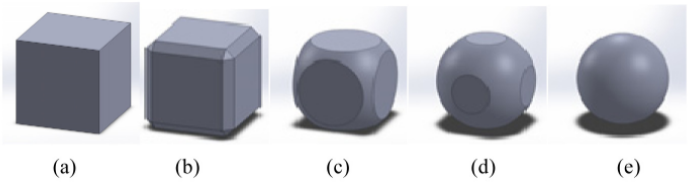

FIGURE 2.9 – *Étapes permettant d'usiner une sphère à partir d'un cube [59].*

En suivant ces étapes, une sphère de CTAS a été usinée avec un diamètre final $D = 8,45 \pm 0,1\ mm$ et une asphéricité inférieure au pourcent comme montré par la figure (2.10). Elle a été polie jusqu'à la qualité optique à environ 10 nm RMS de rugosité.

2.3.5.2 Support goniométrique pour la rotation de la sphère

La sphère terminée a été collée sur une tête goniométrique commercialisée par la société HUBER tout en étant orientée aux rayons X. Pour CTAS, l'axe de rotation vertical a été choisi selon l'axe cristallographique a, soit l'axe diélectrique x comme cela avait été fait pour LGT [53] et LGN [54]. La rotation de la sphère autour de l'axe x, peut alors donner accès à toutes les directions du plan diélectrique (y, z). Pour que ce soit aussi la direction de propagation de l'onde incidente, il est essentiel de conserver une incidence normale de tout faisceau incident qui traverse la sphère de manière à ce que sa propagation reste selon son diamètre D quand elle est mise en rotation. Pour y parvenir, il faut s'assurer d'abord que la sphère n'a pas de précession en tournant, ce qui revient à faire correspondre l'axe de rotation de la sphère et celui de la tête goniométrique. C'est pour cela que cette tête est équipée de deux translations perpendiculaires situées immédiatement en-dessous de la sphère. Elles sont visibles sur la photo de la figure (2.10).

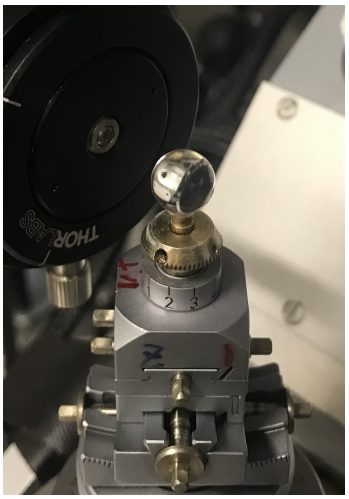

FIGURE 2.10 – *Sphère de CTAS de diamètre $D = 8,45$ mm collée orientée sur une tête goniométrique pour une rotation sans précession.*

La tête goniométrique est insérée au centre d'un cercle Kappa motorisé ou d'un cercle d'Euler manuel, selon le montage expérimental de la méthode de la sphère utilisé. Ces cercles ont été commercialisés par la société MICRO-CONTROLE. Avec la sphère sans précession, et son axe de rotation vertical orienté selon l'axe diélectrique x, les coordonnées sphériques correspondant à $\phi = 90°$ et $0° < \theta < 90°$ peuvent être lues directement sur la graduation des cercles, $\theta = 0°$ correspondant à l'axe z et $\theta = 90°$ à l'axe y. La précision angulaire de la rotation de la sphère est de $0,01°$ avec le cercle Kappa motorisé et également avec le cercle d'Euler manuel. Un banc expérimental de la méthode de la sphère identique a été monté avec chaque cercle et combiné à une source continûment accordable.

2.3.5.3 Source continûment accordable

Avec le montage expérimental de la méthode de la sphère équipé d'un cercle Kappa motorisé, c'est un Oscillateur Paramétrique Optique (**OPO**) qui est utilisé, il s'agit d'un modèle PANTHER commercialisé par la société Continuum. Cette source est constituée par un laser *Nd :YAG* émettant des impulsions de 10 ns (FWHM) avec un taux de répétition de 10 Hz à $\lambda_p = 1,064\ \mu m$. Cette longueur d'onde est convertie successivement en la longueur d'onde moitié, $\lambda_r = 0,532\ \mu m$, par un processus de SHG dans un premier cristal de KDP, puis en un tiers de sa valeur initiale dans un deuxième cristal de KDP. La longueur d'onde $\lambda = 0,355\ \mu m$ est générée par un processus de SFG entre les deux longueurs d'onde incidentes $\lambda_p = 1,064\ \mu m$ et $\lambda_r = 0,532\ \mu m$. Ensuite, un cristal de BBO inséré dans une cavité optique résonante constitue un OPO pompé à $\lambda = 0,355\ \mu m$. Il va générer simultanément deux longueurs d'onde accordables continûment entre $0,4\ \mu m$ et $2,4\ \mu m$ par rotation du cristal de BBO : la longueur d'onde signal $0,4\ \mu m < \lambda_s < 0,71\ \mu m$ et la longueur d'onde Idler $0,71\ \mu m < \lambda_i < 2,4\ \mu m$, ces trois longueurs d'onde étant reliées

par la relation $\frac{1}{\lambda_p} = \frac{1}{\lambda_s} + \frac{1}{\lambda_i}$ d'après le principe de conservation de l'énergie décrit par l'équation (1.16). La figure (2.11) représente le schéma de principe de l'OPO nanoseconde.

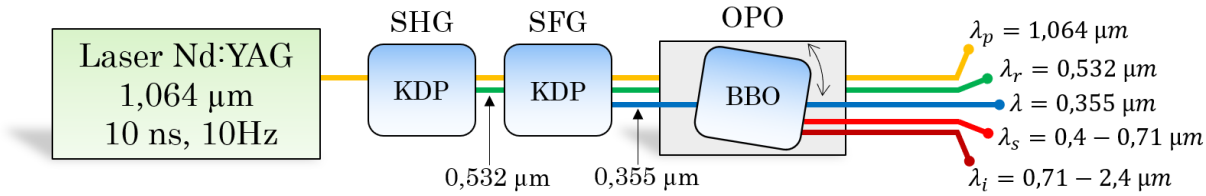

FIGURE 2.11 – *Schéma de principe de l'oscillateur paramétrique optique nanoseconde.*

L'énergie générée par l'OPO peut atteindre 14 mJ pour le signal et 9 mJ pour l'Idler mais elle varie avec la longueur d'onde λ_s et λ_i tout comme les largeurs spectrales Signal et Idler. Lorsque les deux longueurs d'onde émises par l'OPO sont égales et valent $0,71\ \mu m$ (émission de l'OPO à la dégénérescence) la largeur spectrale est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres alors qu'elle diminue continûment vers quelques nanomètres lorsque les valeurs de λ_s et λ_i s'éloignent l'une de l'autre.

La méthode de la sphère équipée d'un cercle d'Euler manuel utilise un Générateur Paramétrique Optique (**OPG**), le modèle TOPAS commercialisé par les sociétés Excel Technology et Light Conversion. Comme représenté figure (2.12), l'OPG est constitué par un laser *Nd :YAG* émettant à $\lambda_p = 1,064\ \mu m$ des impulsions de 15 ps (FWHM) avec un taux de répétition égal à 10 Hz qui est séparé en deux faisceaux. Le premier qui contient 75% de l'énergie initiale, soit 7 mJ, réalise un processus de SHG dans un premier cristal de BBO puis de SFG dans un deuxième cristal de BBO pour générer $\lambda = 0,355\ \mu m$. Cette dernière longueur d'onde pompe un cristal de LBO durant 5 passages. En effet, il n'y a pas de cavité autour du cristal dans ce régime picoseconde, c'est ce qui différencie un OPG d'un OPO. L'accordabilité de l'OPG est assurée par $0,4\ \mu m < \lambda_s < 0,71\ \mu m$ et $0,71\ \mu m < \lambda_i < 2,4\ \mu m$ quand le cristal de LBO est mis en rotation.

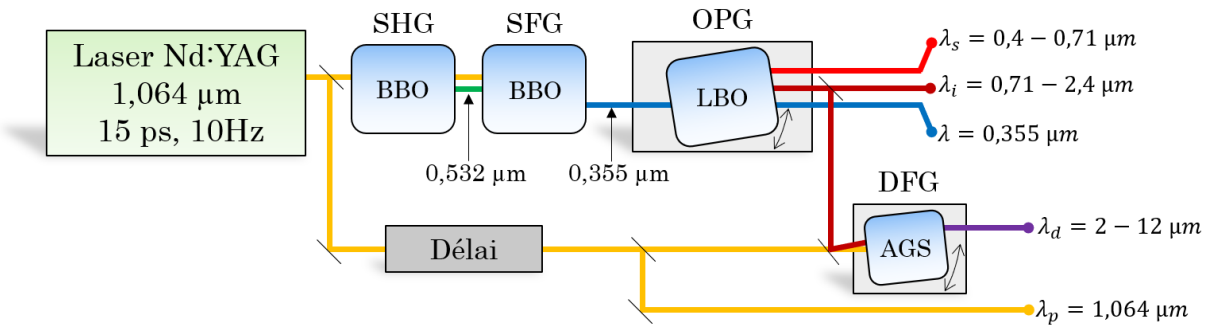

FIGURE 2.12 – *Schéma de principe du générateur paramétrique optique picoseconde.*

Le second faisceau à $\lambda_p = 1,064\ \mu m$ qui contient 25% de l'énergie initiale, traverse une ligne à retard optique permettant de le faire coïncider dans le temps avec le faisceau Idler de l'OPG émettant λ_i. De cette manière, ces deux faisceaux constituent les deux ondes incidentes d'un processus de DFG1 non colinéaire réalisé dans un cristal AGS pour générer une longueur d'onde continûment accordable entre $2\ \mu m < \lambda_d < 12\ \mu m$. Le faisceau issu de la ligne à retard émettant λ_p peut être également utilisé en tant que tel, comme indiqué dans le schéma de principe de l'OPG picoseconde représenté dans la figure (2.12).

Tous les faisceaux de l'OPO nanoseconde et de l'OPG picoseconde ont été séparés par des miroirs dichroïques ou des filtres afin de pouvoir les utiliser séparément à la sortie de la source pour les longueurs d'onde $\lambda_p = 1,064\ \mu m$, $\lambda_r = 0,532\ \mu m$, $\lambda = 0,355\ \mu m$, λ_s et λ_i comme indiqué par les figures (2.11) et (2.12). Ils sont tous polarisés rectilignement. L'orientation de la polarisation a pu être ajustée précisément en tournant une lame demi-onde insérée en incidence normale sur chaque faisceau. Plusieurs lames demi-onde achromatiques sur des largeurs spectrales de $1\ \mu m$ ont du être utilisées pour les faisceaux de longueur d'onde accordable λ_s et λ_i .

2.3.5.4 Focalisation dans la sphère

La sphère est équivalente à une lentille boule convergente avec la position de ses deux plans principaux confondus en son centre. La distance focale qui permet de positionner les foyers objet et image de la sphère est alors donnée par [60] :

$$f^{o,e}(\lambda,\theta) = \frac{n^{o,e}(\lambda,\theta)D}{4[n^{o,e}(\lambda,\theta)-1]} \tag{2.3}$$

D est le diamètre de la sphère, $n^{o,e}(\lambda,\theta)$ sont les deux indices de réfraction du cristal CTAS à la longueur d'onde du faisceau qui traverse la sphère selon son état de polarisation. θ est l'angle de coordonnées sphériques permettant de repérer l'orientation de la sphère dans le plan diélectrique (y,z). Comme la méthode du prisme a montré que $1 < n^{o,e}(\lambda_H) < 2$ et qu'une dispersion normale est attendue dans CTAS. Cela signifie que $1 < n^{o,e}(\lambda,\theta) < 2$ de sorte que $f^{o,e}(\lambda,\theta) > D/2$ est toujours vérifié. Par exemple, avec la longueur d'onde d'un laser *HeNe*, $f^o(\lambda_H,\theta=0) = 5,27\ mm$ et de $f^e(\lambda_H,\theta=0) = 5,09\ mm$. Cela signifie que les deux plans focaux de la sphère de CTAS sont situés à l'extérieur et qu'un faisceau incident doit être focalisé dans la sphère en prenant en compte ces contraintes.

Il est primordial d'insérer une lentille mince convergente devant la sphère avec son plan focal image situé au plan focal objet de la sphère comme représenté figure (2.13). Alors, un faisceau se propagera toujours sans précession selon le diamètre de la sphère quelque soit son orientation lorsqu'elle est mise en rotation. Cela est d'autant plus garanti si le

rayon de la taille du faisceau W_0 qui est localisé au centre de la sphère correspond à un paramètre confocal $2Z_R$ bien plus grand que le diamètre $D = 8,45 \pm 0,1\ mm$ de la sphère de CTAS. Une lentille convergente placée après la sphère et avec les mêmes caractéristiques que celle insérée avant, permet au faisceau de retrouver sa taille initiale après la traversée de l'échantillon.

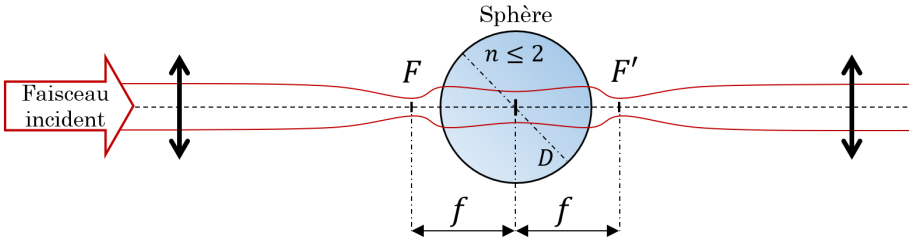

FIGURE 2.13 – *Condition de focalisation dans la sphère de CTAS pour tout faisceau incident afin d'assurer une propagation selon son diamètre.*

Deux lentilles convergentes de même distance focale $F = 100\ mm$ en CaF_2 ont été utilisées, pour assurer le schéma de focalisation représenté dans la figure (2.13). La méthode dite du "couteau" a permis de déterminer qu'avec un rayon de la taille du faisceau au centre de la sphère égal à $W_0 = 160 \pm 5\ \mu m$, le paramètre confocal vaut $2Z_R = 120 \pm 3\ mm$. La longueur $2Z_R$ est donc bien plus grande que le diamètre $D = 8,45 \pm 0,1\ mm$ de la sphère de CTAS, ce qui assure bien une propagation d'un faisceau incident selon son diamètre, quelque soit son orientation.

2.3.5.5 Dispositif expérimental

Un schéma du dispositif expérimental de la méthode de la sphère utilisé, est représenté figure (2.14). On y retrouve la source paramétrique optique qui est une des deux sources décrites au paragraphe 2.3.5.3. La sphère a été collée sur une tête goniométrique et insérée au centre d'un cercle Kappa automatique ou Euler manuel selon le banc utilisé. Un faisceau incident accordable est nécessaire pour les études directes de SHG. Deux faisceaux colinéaires incidents seront utilisés pour les études de la SFG ou DFG, avec une des deux longueurs d'onde incidentes accordable et l'autre fixée à $\lambda_2 = 1,064\ \mu m$ émises par les sources OPO ou OPG. La longueur d'onde λ_2 peut aussi être fixée à $0,532\ \mu m$ pour l'OPO.

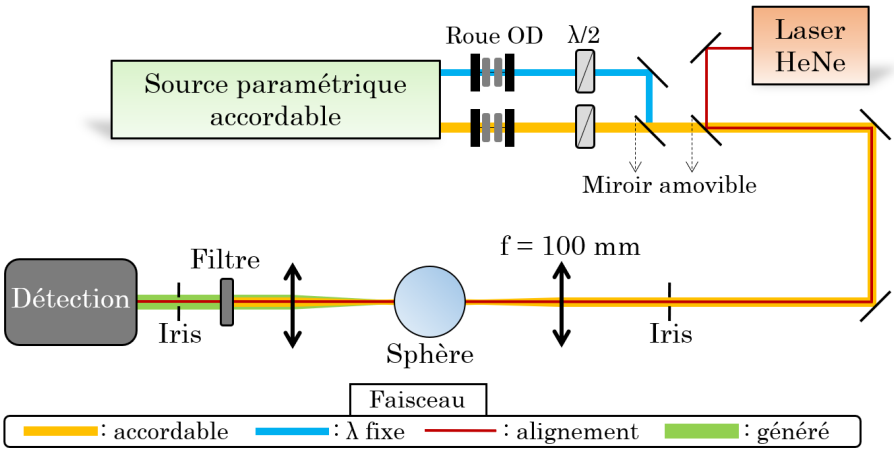

FIGURE 2.14 – *Schéma de principe du montage expérimental de la méthode de la sphère.*

La propagation de tous les faisceaux incidents est assurée avec un laser d'alignement continu. Pour l'ensemble des bancs de mesure il s'agit d'un laser Hélium-Néon (HeNe) émettant un faisceau visible rouge à $\lambda_H = 0,6328\ \mu m$. En traversant deux iris de taille variable qui ont été positionnés à la même hauteur et de part de d'autre du système de focalisation, le faisceau rouge matérialise l'axe optique du montage expérimental. Il est primordial que le laser d'alignement et tous les faisceaux issus de la source paramétrique soient colinéaires et traversent bien les deux iris lorsque ces derniers sont presque fermés et sans aucun élément optique sur ce trajet. Les miroirs après la source paramétrique et la lame recombinante permettent ce réglage avec la plus grande précision. Le laser d'alignement sert ensuite à centrer la sphère et autocollimater les deux lentilles qui l'entourent. Ainsi les faisceaux qui seront utilisés pour les études de processus de conversion de fréquences traverseront la sphère selon son diamètre même lors de sa rotation, du fait du schéma de focalisation. Un point important est qu'avec l'axe de rotation de la sphère correspondant à x, son plan d'incidence est le plan (z, y). Par conséquent le laser HeNe doit être polarisé parallèlement à l'axe x (polarisation verticale) afin de ne pas subir de double réfraction dans la sphère pendant la procédure d'alignement.

Insérée dans chaque faisceau de la source, une "roue" équipée de 12 filtres de densité optique différente, pouvant tourner pour être combinés (roue OD), permet d'ajuster graduellement la valeur maximale de l'énergie incidente contrôlée avec un joulemètre PE10 OPHIR. Il a été fait en sorte que cette énergie n'approche jamais la valeur du seuil de dommage optique du cristal CTAS quelque soit les longueurs d'onde utilisées. Les lames demi-ondes insérées en amont de la sphère pour chacun des faisceaux incidents sont des éléments optiques essentiels pour pouvoir solliciter un type de processus choisi. Finalement, des filtres passe-bas et un polariseur de type Glan-Taylor permettent de stopper tous les faisceaux incidents après la sphère afin que seul le faisceau généré atteigne la détection.

2.3.5.6 Mesures directes de conditions d'accord de phase

Grâce à la sphère de CTAS, nous avons pu étudier des conditions d'accord de phase dans le plan (y, z) du repère diélectrique. En effet, les études des cristaux LGT et LGN ont montré que pour un cristal trigonal 32, les processus du second-ordre de SFG type I ($\frac{1}{\lambda_3^o} = \frac{1}{\lambda_1^e} + \frac{1}{\lambda_2^e}$) et donc de SHG type I ($\frac{1}{\lambda_{2\omega}^o} = \frac{1}{\lambda_\omega^e} + \frac{1}{\lambda_\omega^e}$) et de DFG type II ($\frac{1}{\lambda_1^e} = \frac{1}{\lambda_3^o} - \frac{1}{\lambda_2^e}$) sont associés en général à un rendement de conversion non nul dans ce plan [53, 54]. Nous allons retrouver rapidement ce résultat.

En effet, en appliquant le principe de Neumann, il reste 10 coefficients non nuls dont 3 indépendants parmi 27 possibles pour décrire la matrice du tenseur de susceptibilité électrique du second ordre de CTAS. Ce sont [37] :

$$\chi_{xxx} = -\chi_{xyy} = -\chi_{yyx} = -\chi_{yxy}, \chi_{xyz} = -\chi_{yxz}, \chi_{xzy} = -\chi_{yzx}, \chi_{zxy} = -\chi_{zyx} \tag{2.4}$$

et la matrice s'écrit :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx} & -\chi_{xxx} & 0 & \chi_{xyz} & \chi_{xzy} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\chi_{xyz} & -\chi_{xzy} & -\chi_{xxx} & -\chi_{xxx} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{zxy} & -\chi_{zxy} \end{pmatrix} \tag{2.5}$$

Dans l'approximation de Kleinmann, le nombre de coefficients non nuls est réduit à 4 et ils vérifient la relation :

$$\chi_{xxx} = -\chi_{xyy} = -\chi_{yyx} = -\chi_{yxy} \tag{2.6}$$

de sorte qu'il n'en reste plus qu'un indépendant. De ce fait, la matrice qui décrit le tenseur de susceptibilité électrique du second ordre de CTAS se simplifie comme :

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx} & -\chi_{xxx} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\chi_{xxx} & -\chi_{xxx} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

En utilisant la notation contractée [37] et le fait que $d^{(2)} = \frac{\chi^{(2)}}{2}$, cette matrice s'écrit encore :

$$d^{(2)} = \begin{pmatrix} d_{11} & -d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{11} & -d_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.8}$$

Les équations (1.12) du chapitre 1 décrivant les états de polarisation associés à ce cristal uniaxe positif et l'équation (1.30) permettent alors d'établir que pour toutes les directions

du repère diélectrique, le coefficient effectif des processus SFG et SHG de type I et DFG de type II, a pour expression :

$$d_{eff}^{SFG\ I} = -d_{11}(\lambda_3)cos[\theta - \rho(\lambda_1, \theta)]cos[\theta - \rho(\lambda_2, \theta)]sin(3\phi) \tag{2.9}$$

$$d_{eff}^{SHG\ I} = -d_{11}(\lambda_{2\omega})cos^2[\theta - \rho(\lambda_\omega, \theta)]sin(3\phi)$$

$$d_{eff}^{DFG\ II} = -d_{11}(\lambda_1)cos[\theta - \rho(\lambda_1, \theta)]cos[\theta - \rho(\lambda_2, \theta)]sin(3\phi)$$

où $\rho(\lambda_i, \theta)]$ est l'angle de double réfraction décrit par l'équation (1.14). L'angle $\phi = 90°$, soit $sin(3\phi) = 1$ puisque le plan (y, z) est utilisé. Les équations (2.9) montrent donc clairement que le rendement de conversion des 3 processus cités est en général non nul dans le plan (y, z) mais qu'il diminue lorsque l'angle θ tend vers 0° ou 90°. Il est notamment nul pour ces deux valeurs particulières précédentes se rapportant aux axes principaux x et y respectivement.

Dans le cristal de CTAS, nous avons pu réaliser des mesures de SHG type I avec le faisceau incident accordable émis par les sources OPO et OPG. Pour la SFG type I, l'OPO a été utilisé avec l'un des deux faisceaux accordable et l'autre de longueur d'onde fixée à $1,064\ \mu m$. Des mesures en DFG type II n'ont pas été possibles en raison d'une énergie de génération trop faible pour la détection.

Toutes les longueurs d'onde incidentes, soit la longueur d'onde fondamentale λ_ω pour la SHG, λ_1 et $\lambda_2 = 1,064\ \mu m$ pour la SFG, ont été contrôlées entre $0,4\ \mu m$ et $1,1\ \mu m$ avec une précision de $\pm 1\ nm$ à l'aide d'un spectromètre IDIL 650 Red Tide. Entre $1,1\ \mu m$ et $1,7\ \mu m$ la précision est de $\pm 3\ nm$ pour le spectromètre NIRquest 512 Ocean Optics utilisé. La valeur des plus grandes longueurs d'onde incidentes a été déterminée en mesurant les longueurs d'onde d'accord de phase générées, c'est-à-dire $\lambda_{2\omega}$ pour la SHG et λ_3 dans le cas de la SFG. λ_3 permet de calculer λ_1 en utilisant la conservation de l'énergie, étant donné que $\lambda_2 = 1,064\ \mu m$ ou $\lambda_2 = 0,532\ \mu m$.

Pour chaque valeur des longueurs d'onde incidentes, les angles d'accord de phase par biréfringence ont été lus directement sur le cercle utilisé. La variation de l'énergie générée a été mesurée avec une photodiode amplifiée S2281-01 Hamamatsu entre $0,4\ \mu m$ et $1,1\ \mu m$. Pour des longueurs d'onde supérieures de génération, nous utilisons un détecteur photoélectromagnétique (**PEM**) infrarouge Vigo sensible entre $1,1\ \mu m$ et $12\ \mu m$. Chaque condition d'accord de phase a été recherchée en enregistrant la variation de la valeur d'énergie générée en fonction de la longueur d'onde incidente accordable, soit λ_ω pour la SHG et λ_1 pour la SFG, ou de l'angle de cordonnée sphérique θ du plan (y, z). Elle a été confirmée à chaque

fois qu'une signature comme celle représentée par la figure (1.10) a été trouvée. Chaque point des courbes d'accord de phase correspond alors à l'extremum de cette signature dont l'abscisse (λ_ω , λ_1 ou θ) a été confirmée avec une barre d'erreur qui a été associée à tous les points expérimentaux qui ont constitué les courbes d'accord de phase enregistrées.

Avec la méthode de la sphère, nous avons pu enregistrer la courbe d'accord de phase pour la SHG type I dans le plan (y, z) de CTAS, pour des valeurs de la longueur d'onde fondamentale $0,76 \leq \lambda_\omega^e \leq 3,67\ \mu m$. Les longueurs d'onde de valeur moitié $0,38 \leq \lambda_{2\omega}^o \leq 1,84\ \mu m$ ont été générées. La figure (2.15) montre la courbe d'accord de phase expérimentale enregistrée avec les barres d'erreur.

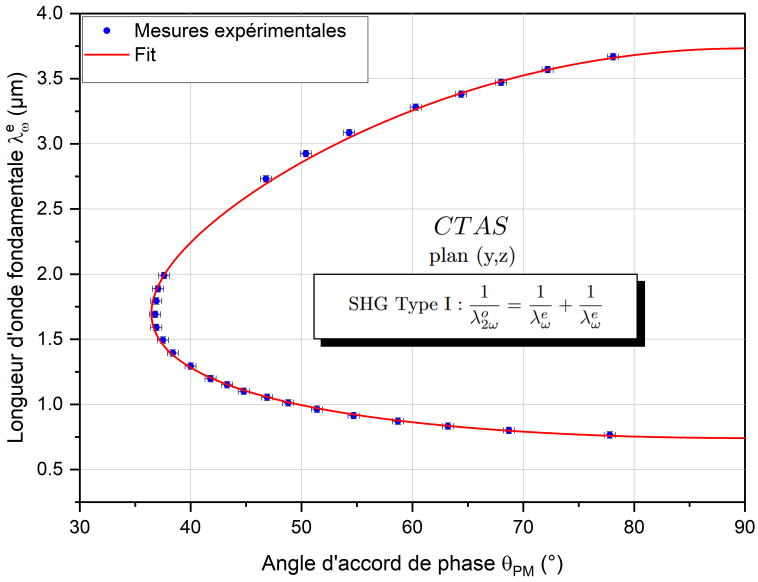

FIGURE 2.15 – *Courbe d'accord de phase pour le processus de SHG Type I de CTAS.*

La figure (2.15) montre que des conditions d'accord de phase pour la SHG type I sont possibles pour des longueurs d'onde fondamentales et générées qui restent dans le domaine de transparence ultraviolet-infrarouge de CTAS. Cela a été aussi le cas pour les cristaux de LGT et LGN étudiés dans les mêmes conditions, la longueur d'onde fondamentale $1,3 \leq \lambda_\omega^e \leq 3,3\ \mu m$ pour LGT [53], $1,3 \leq \lambda_\omega^e \leq 3,6\ \mu m$ pour LGN [54].

La figure (2.16) montre la courbe d'accord de phase pour la SFG type I enregistrée dans le plan (y, z) de CTAS (voir les points et barres d'erreur). Des données expérimentales ont pu être obtenues pour des longueurs d'onde incidentes $0,87 \leq \lambda_1^e \leq 2,4\ \mu m$ et $\lambda_2^e = 1,064\ \mu m$ générant des longueurs d'onde comprises entre $0,48 \leq \lambda_3^o \leq 0,74\ \mu m$. Avec l'utilisation de la source OPO, le nombre de points expérimentaux a été limité. Notons que les longueurs d'onde incidentes et générées appartiennent toutes au domaine de transparence ultraviolet-infrarouge de CTAS mais elles étaient déjà toutes impliqués

dans le processus de SHG.

Notons aussi que des mesures n'ont pas été possibles au delà de $\theta = 80°$ aussi bien pour la SHG que la SFG, car le coefficient effectif s'est avéré toujours trop faible pour qu'une mesure du rendement de conversion associé soit possible avec nos détecteurs.

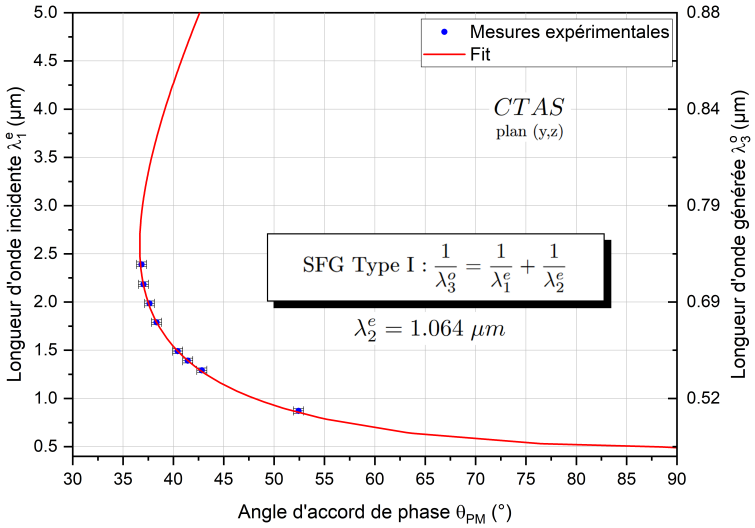

FIGURE 2.16 – *Courbe d'accord de phase pour le processus de SFG Type I de CTAS avec* $\lambda_2^e = 1,064\ \mu m$.

2.3.6 Equations de dispersion

En regroupant la valeur des deux indices de réfraction principaux de CTAS, $n_o(\lambda_H)$ et $n_e(\lambda_H)$, obtenue avec la méthode du prisme, et toutes les mesures directes des conditions d'accord de phase obtenues avec la méthode de la sphère. Nous avons pu interpoler simultanément cet ensemble de données afin de déterminer des équations décrivant le mieux la variation des deux indices de réfraction principaux en fonction de la longueur d'onde, $n_o(\lambda)$ et $n_e(\lambda)$, dans le domaine de transparence ultraviolet-infrarouge de CTAS. Bien que le processus SFG Type I ait sollicité les mêmes longueurs d'onde que la SHG type I dans le plan (y, z) de CTAS, il a augmenté le nombre de données à interpoler et donc la fiabilité des équations visées. Il est logique d'avancer que ces équations seront valides uniquement pour les longueurs d'onde du domaine de transparence du cristal CTAS qui ont été sollicitées par le biais des conditions d'accord de phase, pour la SHG et SFG type I. Ces longueurs d'onde sont toutes rappelées dans le schéma de la figure (2.17). Il y a aussi λ_H utilisée pour la méthode du prisme.

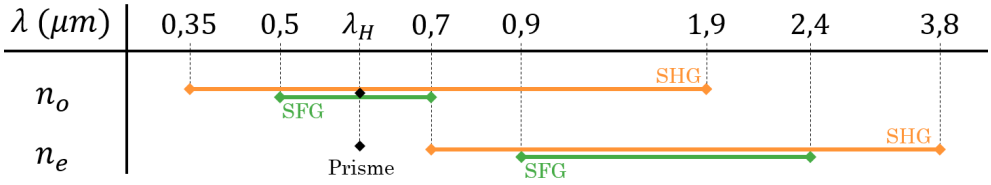

FIGURE 2.17 – *Longueurs d'onde du domaine de transparence de CTAS sollicitées par le biais des indices de réfraction principaux pour les mesures réalisées avec la méthode du prisme et la méthode de la sphère.*

Étant donné que la configuration de polarisation des trois ondes en interaction est la même aussi bien pour la SHG type I que pour la SFG Type I, la même forme de l'équation de condition d'accord de phase (1.32) du chapitre 1 a pu être utilisée pour l'interpolation des points expérimentaux des courbes d'accord de phase montrées sur les figures (2.15) et (2.16). Dans le plan (y, z) d'un cristal uniaxe positif comme CTAS, compte-tenu des expressions analytiques des indices de réfraction de la nappe des indices données dans le tableau 1.1 du chapitre 1, l'équation (1.32) devient :

$$\Delta k = 2\pi \left[\frac{n^o(\lambda_3^{PM})}{\lambda_3^{PM}} - \frac{n^e(\lambda_2^{PM}, \theta^{PM})}{\lambda_2^{PM}} - \frac{n^e(\lambda_1^{PM}, \theta^{PM})}{\lambda_1^{PM}} \right] = 0 \tag{2.10}$$

Pour la SFG, il s'agit de trouver les solutions λ_1^{PM}, λ_2^{PM}, λ_3^{PM} et θ^{PM} qui vérifient $\Delta k = 0$ en proposant la meilleure forme d'équation de dispersion qui décrit la variation des indices de réfraction principaux en fonction de la longueur d'onde. La résolution est exclusivement numérique.

Pour la SHG, il vient $\lambda_1^{PM} = \lambda_2^{PM} = \lambda_\omega^{PM}$ et $\lambda_3^{PM} = \lambda_{2\omega}^{PM}$ de sorte que l'équation (2.10) a une solution analytique qui s'écrit par exemple :

$$\theta^{Th}(\lambda_\omega) = arcsin\left(\sqrt{\frac{n_o^{-2}(\lambda_{2\omega}) - n_o^{-2}(\lambda_\omega)}{n_e^{-2}(\lambda_\omega) - n_o^{-2}(\lambda_\omega)}} \right) \tag{2.11}$$

Si plusieurs formes d'équations de Sellmeier décrivant $n_o(\lambda)$ et $n_e(\lambda)$ ont été testées pour interpoler simultanément toutes les données expérimentales enregistrées avec la méthode de la sphère et celle du prisme, c'est l'équation (1.5) qui s'est avérée la plus satisfaisante. Un programme Python a été élaboré afin de déterminer tous les paramètres de $n_o(\lambda)$ et $n_e(\lambda)$, soit 8 au total, (A_o, B_o, C_o, D_o) et (A_e, B_e, C_e, D_e) qui permettent de calculer la valeur de l'accord de phase qui correspond le mieux à celui mesuré. L'ajustement de toutes les données expérimentales repose sur un algorithme de Levenberg-Marquardt qui cherche à minimiser l'écart entre les points expérimentaux et les calculs basés sur les équations (2.10) et (2.11). Un schéma synoptique du programme Python élaboré est donné dans la figure (2.18).

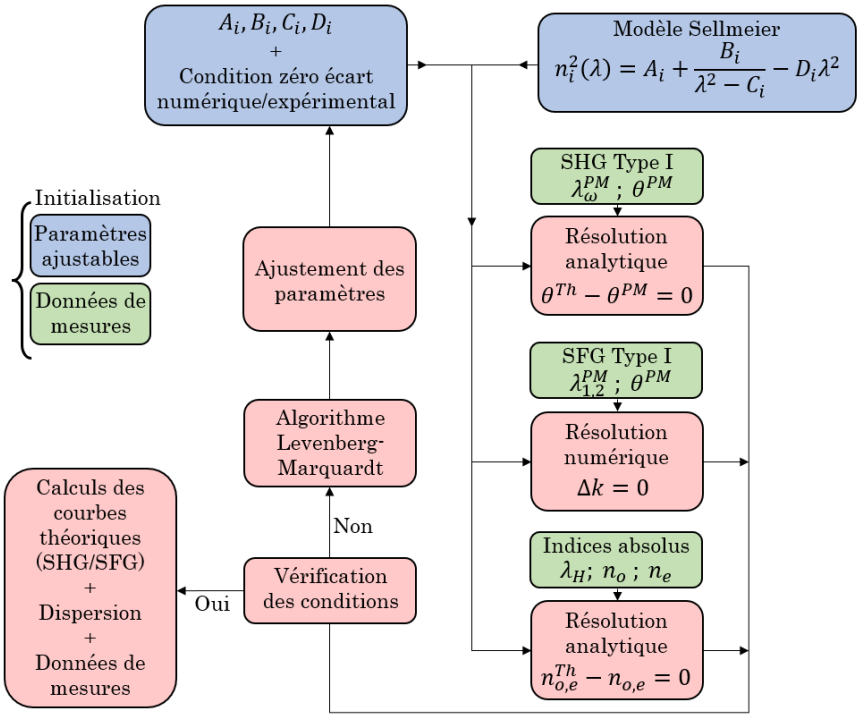

FIGURE 2.18 – *Diagramme synoptique du programme Python élaboré pour l'interpolation simultanée avec un algorithme de Levenberg-Marquardt de toutes les données expérimentales obtenues avec la méthode du prisme et de la sphère.*

Dans le cas de la SHG, pour chaque longueur d'onde mesurée λ_ω^{PM}, le programme calcule son angle théorique θ^{PM} associé et le compare à celui mesuré. Il adapte ensuite la dispersion définit par les 8 paramètres en cherchant à minimiser l'écart entre ces deux valeurs d'angle à moins que le degré. Dans le cas de la SFG, la résolution est effectuée avec les longueurs d'onde λ_1^{PM} et λ_2^{PM} qui sont associées à l'angle d'accord de phase mesuré θ^{PM}. Pour ces jeux de paramètres, le programme doit déterminer la dispersion de chacun des indices pour obtenir $\Delta k = 0$ et donc retrouver la condition d'accord de phase par biréfringence. Enfin, une dernière partie du programme minimise l'écart entre les valeurs mesurées par la méthode du prisme à λ_H et les valeurs calculées avec les 8 paramètres. Le programme ne peut pas converger vers des équations de dispersion "physiques" sans impliquer les valeurs de $n_o(\lambda_H)$ et $n_e(\lambda_H)$ mesurées.
Le traitement simultané de l'ensemble des données prend en compte les contraintes imposées par chaque type de mesure impliquant la dispersion, notamment les précisions relatives. Plusieurs réitérations de l'algorithme ont été nécessaires afin d'ajuster les 8 paramètres et converger vers une solution globale avec la meilleure précision possible, typiquement 10^{-7} sur l'approche du 0.

La meilleure interpolation des courbes d'accord de phase déterminées avec la méthode de la sphère pour la SHG et SFG type I est montrée figure (2.19.a). Elle correspond à l'utilisation

de l'équation (1.4) du chapitre 1 avec les 8 paramètres du tableau 2.1. Ces équations qui décrivent $n_o(\lambda)$ et $n_e(\lambda)$ sont représentées dans la figure (2.19.b) pour comparaison avec la mesure des indices de réfraction principaux obtenue à λ_H avec la méthode du prisme.

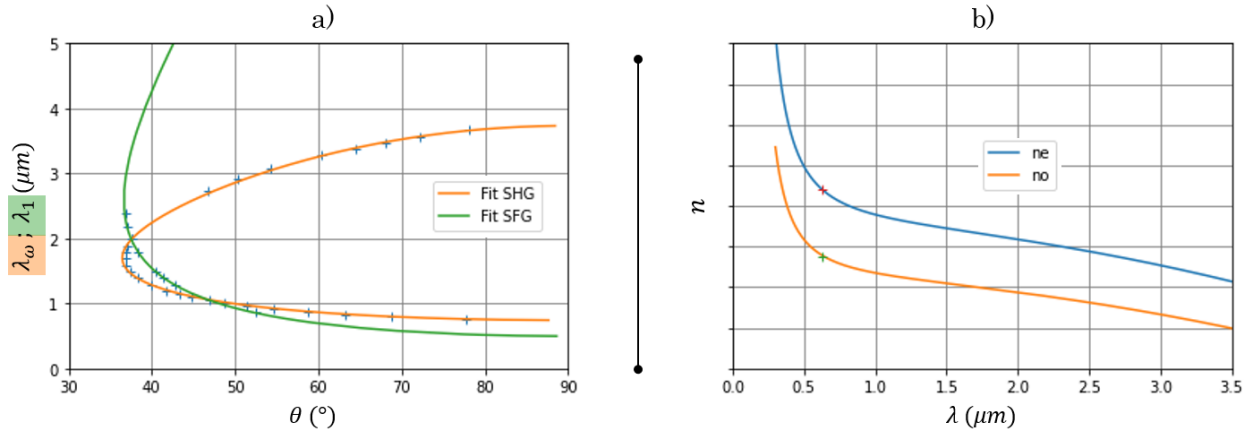

FIGURE 2.19 – *(a) Interpolation des courbes d'accord de phase déterminées avec la méthode de la sphère pour la SHG et SFG type I. (b) Calcul des équations de Sellmeier issues de l'interpolation comparé à la mesure des indices de réfraction principaux obtenus à λ_H avec la méthode du prisme.*

Coefficient de Sellmeier	A_i	B_i	C_i	D_i
i≡ o	2,7410	0,0185	0,0218	0,0084
i≡ e	2,8530	0,0281	0,0210	0,0099

TABLE 2.1 – Tableau des coefficients de Sellmeier du cristal de CTAS.

Notons que la forme de l'équation (1.5) du chapitre 1 qui s'est avérée la plus adaptée pour CTAS, l'a été aussi pour LGT [53] et LGN [54]. Les coefficients du tableau 2.1 correspondent à une précision relative des indices de réfractions principaux $\Delta n/n$ à l'ordre de 10^{-4} pour les rapports. Sachant que la précision de la mesure sur prisme est identique, la précision des premières équations de Sellmeier de CTAS est donc aussi à 10^{-4}.

La valeur du coefficient C_i de l'équation (1.4) devrait correspondre à la longueur d'onde au carré de la coupure UV qui termine le spectre de transmission de CTAS dans ce domaine de transparence. Il vient $\sqrt{C_o} = 0,1476$ et $\sqrt{C_e} = 0,1449$, ce qui est en accord avec les spectres de transmission montrés sur la figure (2.5). Le domaine de validité des indices de réfraction principaux sollicités pendant les mesures interpolées simultanément, est rappelé dans la figure (2.17). Cette figure montre que le domaine spectral de validité des équations de Sellmeier de CTAS est entre $0,35$ μm à $1,9$ μm pour $n_o(\lambda)$ et entre $0,632$ μm à $3,8$ μm pour $n_e(\lambda)$.
Le travail sur les caractéristiques optiques du cristal CTAS aurait pu s'arrêter ici étant

donné que nous cherchions les équations de Sellmeier décrivant ses indices de réfraction principaux en fonction de la longueur d'onde dans son domaine de transparence ultraviolet-infrarouge. Mais les conditions d'accord de phase obtenues avec la méthode de la sphère pourraient être exploitées directement en taillant CTAS pour des processus de conversion de fréquences en conditions d'accord de phase, comme ceux de SHG et de SFG type I étudiés expérimentalement avec la méthode de la sphère. Aussi, nous avons voulu déterminer le coefficient non linéaire d_{11} de CTAS car c'est avec la condition d'accord de phase, l'autre paramètre clé de l'énergie générée comme discuté en détail au chapitre 1.

2.3.7 Coefficient non linéaire d_{11}

Le coefficient non linéaire d_{11} de CTAS a été déterminé à partir de l'étude de l'énergie générée par SHG de type I à travers une lame taillée selon une direction d'accord de phase θ du plan (y, z) où $\phi = 90°$. Sa valeur a été obtenue relativement au coefficient non linéaire $d_{24}^{KTP} = 2,37 \pm 0,17\ pm/V$ déterminé à $\lambda_{2\omega}^{KTP} = 0,66\ \mu m$. Cette valeur est une référence dans la littérature. Elle a été obtenue expérimentalement pour la SHG de type II ($\frac{1}{\lambda_{2\omega}^{o}} = \frac{1}{\lambda_{\omega}^{e}} + \frac{1}{\lambda_{\omega}^{o}}$), dans le plan (x, z) du cristal KTP où $\phi = 0°$ selon l'angle d'accord de phase $\theta^{KTP} = 58,5°$ [61]. Notons que cette lame de KTP, a déjà servi de référence pour la détermination du coefficient d_{11} de LGT et LGN à $0,66\ \mu m$ [53, 54].

Nous avions intérêt à déterminer le coefficient non linéaire d_{11} de CTAS à une longueur d'onde générée par SHG qui soit très proche de celle générée dans KTP. Il s'agit donc de $\lambda_{2\omega}^{KTP} = 0,66\ \mu m$. Elle permet de s'affranchir de la réponse spectrale du montage expérimental aussi bien à la longueur d'onde fondamentale que pour la longueur d'onde générée. De cette manière, l'analyse des données enregistrées est simplifiée. D'après la figure (2.15), la courbe d'accord de phase du cristal CTAS enregistrée pour la SHG de Type I montre une condition d'accord de phase générée à cette même longueur d'onde dans le plan (y, z) quand l'angle $\theta = 39,2°$.

Les lames de KTP et CTAS ont pu être usinées selon les conditions d'accord de phase décrites précédemment avec une précision seulement de l'ordre du degré étant donné leur même faible épaisseur $L_{CTAS} = L_{KTP} = 500\ \mu m$. Elles sont montrées en encart des figures (2.21) et (2.22). Elles ont été insérées successivement en incidence normale dans un faisceau émettant une longueur d'onde fondamentale accordable autour de $\lambda_{\omega} = 1,32\ \mu m$. Cette longueur d'onde a été fournie par la longueur d'onde λ_i du faisceau Idler de la source OPO nanoseconde schématisée dans la figure (2.11). Sa valeur a été contrôlée avec le spectromètre fibré infrarouge NIRquest.

Le schéma de principe du montage utilisé est représenté dans la figure (2.20). La valeur de l'énergie fondamentale a pu être ajustée avec une roue d'OD de filtres neutres

insérée à la sortie de la source. Sa valeur a été contrôlée en permanence en insérant un Joulemètre OPHIR PE10 après une lame séparatrice et une lentille convergente de manière à bien capter toute la surface du faisceau incident. La valeur de l'énergie prise à cet endroit a été minutieusement calibrée car c'est celle devant l'échantillon, $\epsilon(\lambda_\omega, 0)$ qui est recherchée. Une lame demi-onde achromatique insérée sur le faisceau incident a permis de contrôler l'orientation de la polarisation rectiligne incidente afin que la SHG puisse être étudiée pour le type I ou II selon que la lame de CTAS ou KTP est étudiée.

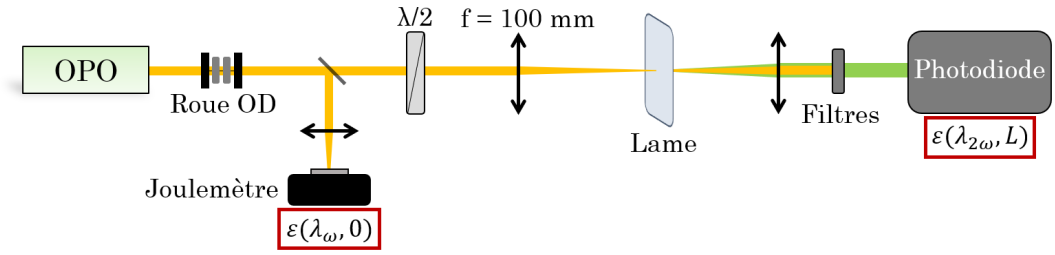

FIGURE 2.20 – *Schéma du montage expérimental utilisé pour déterminer le coefficient non linéaire d_{11} de CTAS par rapport à d_{24} de KTP.*

La même valeur de l'énergie fondamentale $\epsilon(\lambda_\omega, 0)$ a été fixée quelque soit la lame étudiée. Il a été fait en sorte de ne pas s'approcher du seuil de dommage optique de CTAS ou KTP et que le maximum d'énergie générée par SHG ne sature pas la photodiode Hamamatsu S2281-01 utilisée. Des filtres insérés devant ce détecteur ont permis de mesurer uniquement $\epsilon(\lambda_{2\omega}, L)$. On retrouve autour de la lame deux lentilles identiques de distance focale $f = 100\ mm$ qui assurent le schéma de focalisation discuté dans le paragraphe 2.3.5.4 et donc une propagation en incidence normale dans les lames. La deuxième lentille ramène le faisceau à sa taille initiale.

La variation de l'énergie générée en fonction de la valeur de la longueur d'onde fondamentale λ_ω a été étudiée de manière à montrer qu'elle correspond bien à celle représentée par la figure (1.10) qui confirme la présence d'une condition d'accord de phase. Le fait de travailler avec des lames fines permet de réduire l'effet de l'angle de double réfraction qui induit un facteur d'atténuation qui peut diminuer la valeur de l'énergie générée par SHG type I ou II comme discuté en détail au paragraphe 1.2.7 du chapitre 1. De plus, la fonction $sinc^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right)$ montre que son acceptance sera d'autant plus large que l'épaisseur de la lame L est faible, et la condition d'accord de phase sera d'autant mieux identifiée car elle aura été déterminée par une grande variation de la longueur d'onde fondamentale λ_ω.

Les figures (2.21) et (2.22) représentent le résultat de l'enregistrement du rapport entre l'énergie générée par SHG à la sortie de la lame et l'énergie fondamentale au carré à l'entrée de la lame. Il a été étudié en fonction de la longueur d'onde fondamentale autour de

$1,32\ \mu m$ pour des lames de CTAS et KTP de même épaisseur $L_{CTAS} = L_{KTP} = 500\ \mu m$. Il s'agit du rapport $\zeta = \dfrac{\epsilon(\lambda_{2\omega}, L)}{\epsilon^2(\lambda_\omega, 0)}$ qui a été représenté normalisé à sa valeur maximale. Il a l'avantage que sa valeur est proportionnelle au coefficient effectif associé comme montré par l'équation (1.28) du chapitre 1. Les barres d'erreurs sont contenues dans les points de mesures.

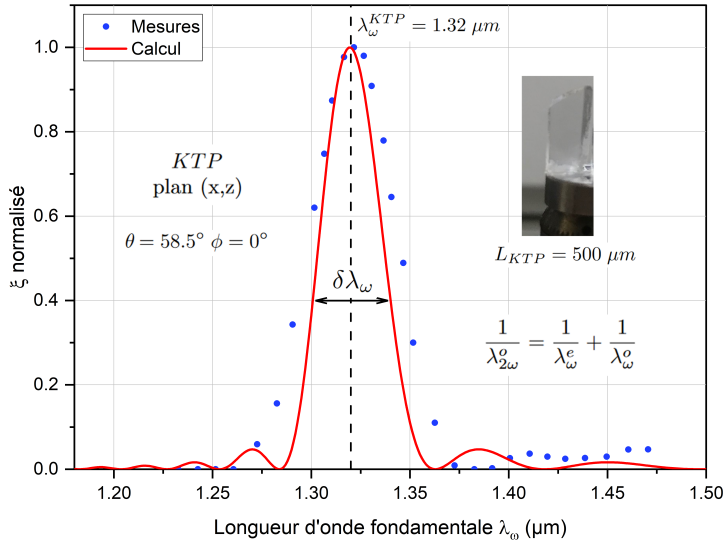

FIGURE 2.21 – *Variation du rapport* $\zeta = \dfrac{\epsilon(\lambda_{2\omega}, L)}{\epsilon^2(\lambda_\omega, 0)}$ *normalisé à sa valeur maximale en fonction de la longueur fondamentale autour de* $\lambda_\omega = 1,32\ \mu m$, *enregistré dans la lame de KTP orientée à* $\theta = 58,5°$ *et* $\phi = 0°$ *pour un processus de SHG Type II.*

Les figures (2.21) et (2.22) montrent clairement une signature de conditions d'accord de phase enregistrée respectivement dans les lames de KTP et CTAS montrées en encart. Comme attendu, le maximum observé dans la figure (2.21) qui concerne la lame KTP, correspond à la longueur d'onde fondamentale $\lambda_\omega = 1,32\ \mu m$, ce qui confirme que la lame est bien orientée selon l'angle d'accord de phase $\theta = 38,5°$ et $\phi = 90°$ pour la SHG de type II. La variation du rapport $\zeta = \dfrac{\epsilon(\lambda_{2\omega}, L)}{\epsilon^2(\lambda_\omega, 0)}$ normalisé à sa valeur maximale en fonction de la longueur fondamentale autour de $\lambda_\omega = 1,32\ \mu m$ a pu être calculée pour l'épaisseur de la lame de KTP utilisée avec les équations de dispersion de la référence [61] insérées dans la fonction $sinc^2\left(\dfrac{\Delta kL}{2}\right)$. Ce calcul représenté aussi dans la figure (2.21) par un trait rouge montre un très bon accord avec les données expérimentales. Cette figure rend aussi compte à 0,405 des largeurs spectrales mesurée et calculée qui correspondent respectivement aux acceptances spectrales expérimentale $L_{KTP}.\partial\lambda^{EXP} = 27,5\ mm.nm$ et théorique $L_{KTP}.\partial\lambda^{TH} = 19,5\ mm.nm$. Le fait que la fonction calculée soit plus étroite que celle mesurée est classiquement observé et cette différence est attribuée à une longueur effective d'interaction dans le cristal inférieure à sa longueur L.

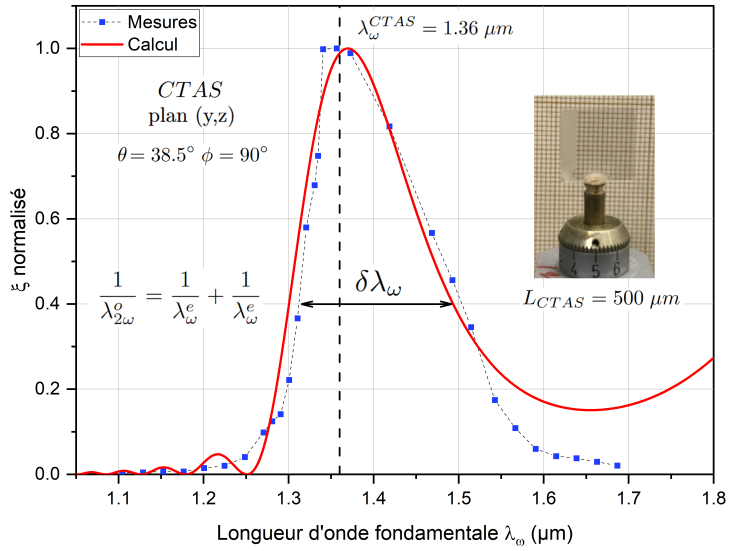

FIGURE 2.22 – *Variation du rapport* $\zeta = \dfrac{\epsilon(\lambda_{2\omega}, L)}{\epsilon^2(\lambda_\omega, 0)}$ *normalisé à sa valeur maximale en fonction de la longueur fondamentale autour de* $\lambda_\omega = 1,36\ \mu m$*, enregistré dans la lame de CTAS orientée à* $\theta = 38,5°$ *et* $\phi = 90°$ *pour un processus de SHG Type I.*

Pour la lame de CTAS, la figure (2.22) montre clairement un maximum qui correspond à $\lambda_\omega = 1,36\ \mu m$ plutôt que $1,32\ \mu m$, ce qui signifie que la lame a été plutôt orientée selon l'angle d'accord de phase $\theta = 38,5°$ et $\phi = 90°$ pour la SHG de type I plutôt que $\theta = 39,2°$ demandé. La courbe théorique représentée en rouge valide les équations de Sellmeier de CTAS décrites par l'expression (1.5) et les coefficients du tableau (2.1) qui ont été déterminés. A noter que pour des longueurs d'onde fondamentales supérieures à celle d'accord de phase $\lambda_\omega = 1,36\ \mu m$, le calcul rend compte de la présence d'une deuxième condition d'accord de phase. Cela s'explique par le fait la courbe d'accord de phase de SHG Type I montrée figure (2.15) présente un rebroussement autour de $\lambda_\omega = 1,32\ \mu m$. Cependant, il n'a pas pu être observé expérimentalement à cause de la gamme spectrale limitée des filtres utilisés. Les acceptances spectrales calculées et mesurées sont pratiquement les mêmes comme montré dans la figure (2.22) : $L_{CTAS}.\partial\lambda^{TH} = 95,5\ mm.nm$ et $L_{CTAS}.\partial\lambda^{EXP} = 96,5\ mm.nm$.

La rapport entre le maximum de la valeur de ζ^{CTAS} repéré à la longueur d'onde fondamentale $\lambda_\omega = 1,36\ \mu m$ pour CTAS sur le maximum de la valeur de ζ^{KTP} à $\lambda_\omega = 1,32\ \mu m$ pour KTP, peut être utilisé pour déterminer $d_{11}(\lambda_{2\omega} = 0,68\ \mu m)$ de CTAS relativement à $d_{24}(\lambda_{2\omega} = 0,66\ \mu m)$ de KTP. En utilisant l'équation (1.28) du chapitre 1 en conditions d'accord de phase ($\Delta k = 0$), il vient :

$$\left(d_{eff}^{CTAS}\right)^2 = \left(d_{eff}^{KTP}\right)^2 \frac{\mathcal{A}^{KTP}}{\mathcal{A}^{CTAS}} \left(\frac{\lambda_\omega^{CTAS}}{\lambda_\omega^{KTP}}\right)^2 \frac{G^{KTP}}{G^{CTAS}} \frac{L_{KTP}^2}{L_{CTAS}^2} \frac{\zeta^{CTAS}}{\zeta^{KTP}} \tag{2.12}$$

Le coefficient G correspond à l'atténuation due au phénomène de double réfraction qui, au fur et mesure de la propagation, limite le recouvrement des faisceaux comme montré figure (1.11.b) du chapitre 1. Son calcul s'appuie sur l'angle de double réfraction décrit par l'équation (1.14) et la mesure du rayon du waist W_0. Ce dernier a été déterminé à λ_ω^{CTAS} et λ_ω^{KTP} par la méthode du "couteau". Il vaut la même valeur $W_0 = 160 \pm 5\ \mu m$, ce qui correspond à un paramètre confocal de $2Z_R = 120 \pm 3\ mm$ qui est bien plus grand que l'épaisseur des deux lames. Pour CTAS, en calculant la fonction G_I décrite par l'équation (1.33) du chapitre 1 avec comme paramètres $W_0 = 160 \pm 5\ \mu m$ et $\rho^e(\lambda_\omega^{CTAS}, \theta^{CTAS}) = 1,14°$, l'atténuation vaut $G_I^{CTAS} = 0,9997$. Pour KTP, il faut utiliser la fonction G_{II} soit l'équation (1.34) et les valeurs $W_0 = 160 \pm 5\ \mu m$, $\rho^e(\lambda_\omega^{KTP}, \theta^{KTP}) = 2,57°$, ce qui donne $G_{II}^{KTP} = 0,9923$.

$\mathcal{A}$ est le rapport entre les coefficients de Fresnel en incidence normale et les indices de réfraction principaux associés aux différentes longueurs d'onde sollicitées par le processus de SHG étudié. D'après l'équation (1.29) du chapitre 1, il se décline pour chaque cristal comme :

$$\mathcal{A}_I^{CTAS} = \frac{T_o(\lambda_{2\omega}^{CTAS})}{n_o(\lambda_{2\omega}^{CTAS})} \left[\frac{T_e(\lambda_\omega^{CTAS}, \theta^{CTAS})}{n_e(\lambda_\omega^{CTAS}, \theta^{CTAS})} \right]^2 \tag{2.13}$$

$$\mathcal{A}_{II}^{KTP} = \frac{T_o(\lambda_{2\omega}^{KTP})}{n_o(\lambda_{2\omega}^{KTP})} \frac{T_o(\lambda_\omega^{KTP})}{n_o(\lambda_\omega^{KTP})} \frac{T_e(\lambda_\omega^{KTP}, \theta^{KTP})}{n_e(\lambda_\omega^{KTP}, \theta^{KTP})} \tag{2.14}$$

Avec les équations de dispersion des indices de réfraction principaux de CTAS décrites par l'expression (1.5) et les coefficients du tableau 2.1 d'une part et celles de KTP d'après [61], il en vient $\mathcal{A}_I^{CTAS} = 0,2760$ et $\mathcal{A}_{II}^{KTP} = 0,1421$.

Le coefficient effectif d_{eff}^{CTAS} de CTAS pour la SHG Type I dans le plan (y, z) est donné par l'équation (2.9) où il faut considérer les valeurs de θ^{CTAS} et $\rho^e(\lambda_\omega^{CTAS}, \theta^{CTAS})$. Pour KTP, le coefficient effectif pour la SHG type II dans le plan (x, z) s'écrit :

$$d_{eff}^{KTP} = d_{24}(\lambda_{2\omega}^{KTP}) sin[\theta^{KTP} - \rho^e(\lambda_\omega^{KTP}, \theta^{KTP})] \tag{2.15}$$

Avec $d_{24}(\lambda_{2\omega} = 0,66\ \mu m) = 2,37 \pm 0,17\ pm/V$ d'après [61].

Il faut encore injecter dans l'équation (2.12) le maximum des valeurs des rapports ζ^{KTP} et ζ^{CTAS} repérés respectivement à $\lambda_\omega = 1,32\ \mu m$ et $\lambda_\omega = 1,36\ \mu m$. Il s'avère qu'une grande différence d'énergie générée a été observée entre les deux cristaux pour une même valeur de l'énergie fondamentale injectée proche de 4 μJ dans les lames. Une densité optique de valeur $OD = 2$ correspondant à une transmission $T_{OD} = 10^{-OD}$, placée après la lame de KTP, a permis de compenser cet écart ramenant l'énergie générée par chaque

lame au même ordre de grandeur proche de 3 mV dans la photodiode utilisée. Dans ces conditions, nous avons trouvé $\frac{\zeta^{CTAS}}{\zeta^{KTP}} = 0,0165$ en prenant en compte la densité optique insérée pour KTP et donc une valeur absolue du coefficient non linéaire de CTAS qui vaut $|d_{11}^{CTAS}(\lambda_{2\omega} = 0,68\ \mu m)| = 0,29 \pm 0,09\ pm/V$. Ce résultat permet de constater que le coefficient non linéaire de CTAS est 8 fois inférieure à $d_{24}(\lambda_{2\omega} = 0,66\ \mu m)$ de KTP alors qu'un facteur 100 sépare leur coefficient effectif.

Classiquement les coefficients non linéaires sont publiés à $0,532\ \mu m$, aussi en utilisant la relation de Miller donnée par l'équation (1.21) du chapitre 1, il vient que $|d_{11}^{CTAS}(\lambda_{2\omega} = 0,532\ \mu m)| = 0,30 \pm 0,09\ pm/V$ qui s'avère le plus faible parmi les cristaux de la famille des Langasites que nous avons étudiés. En effet, $|d_{11}^{LGT}(\lambda_{2\omega} = 0,532\ \mu m)| = 2,5 \pm 0,4\ pm/V$ et $|d_{11}^{LGN}(\lambda_{2\omega} = 0,532\ \mu m)| = 3,0 \pm 0,5\ pm/V$ [53, 54].

2.4 Caractérisations optiques du cristal CTAS dans le TéraHertz

L'objectif de cette partie est de déterminer le domaine de transparence dans le THz ainsi que la variation des deux indices de réfraction principaux de CTAS, n_o et n_e, en fonction de la longueur d'onde dans ce domaine. La dispersion des deux valeurs principales du coefficient d'absorption linéaire de CTAS, α_o et α_e ont été aussi considérées car elles ne peuvent pas être négligées quand l'énergie générée dans le THz est concernée. Toutes ces caractérisations optiques ont été obtenues en analysant des enregistrements effectués avec un même montage de spectroscopie résolue dans le domaine temporel, en anglais "Time-Domain Spectroscopy" (TDS).

2.4.1 Time-Domain Spectroscopie

2.4.1.1 Principe de la méthode

Un schéma de principe du montage est représenté dans la figure (2.23). La technique TDS utilisée est le modèle Terrapulse LX commercialisé par la société Teraview. Elle utilise le faisceau d'un laser femtoseconde émettant la longueur d'onde $\lambda_0 = 0,8\ \mu m$ qui est séparé en deux par une lame séparatrice. La première partie du faisceau est couplée avec une antenne photoconductrice d'émission qui émet un rayonnement THz large bande picoseconde compris entre 0,1 et 4 THz. L'onde THz générée est polarisée rectilignement grâce à la disposition des électrodes de l'antenne d'émission. Des miroirs paraboliques collimatent le faisceau THz qui se propage dans une enceinte hermétique pour une atmosphère contrôlée d'azote afin de limiter son absorption par le taux d'humidité de l'air. Il a pu être vérifié qu'il était inférieur à 10% dans l'enceinte. Le faisceau THz traverse la lame étudiée qui a été usinée orientée et se situe dans l'enceinte. Le schéma de focalisation dans la lame immobile assure une propagation du faisceau THz en incidence normale.

La deuxième partie du faisceau femtoseconde arrive sur une antenne de détection. La traversée d'une ligne à retard motorisée permet d'ajuster continûment son délai d'arrivée. Cette impulsion femtoseconde induit des porteurs entre les deux électrodes de l'antenne de détection qui sont mis en mouvement par le champ électrique de l'onde THz. Dans ces conditions, un courant proportionnel à ce champ est généré pendant la durée de l'impulsion femtoseconde. La ligne à retard permet alors à l'impulsion femtoseconde d'échantillonner le champ électrique THz qui a traversé la lame, étant donné que sa durée est picoseconde.

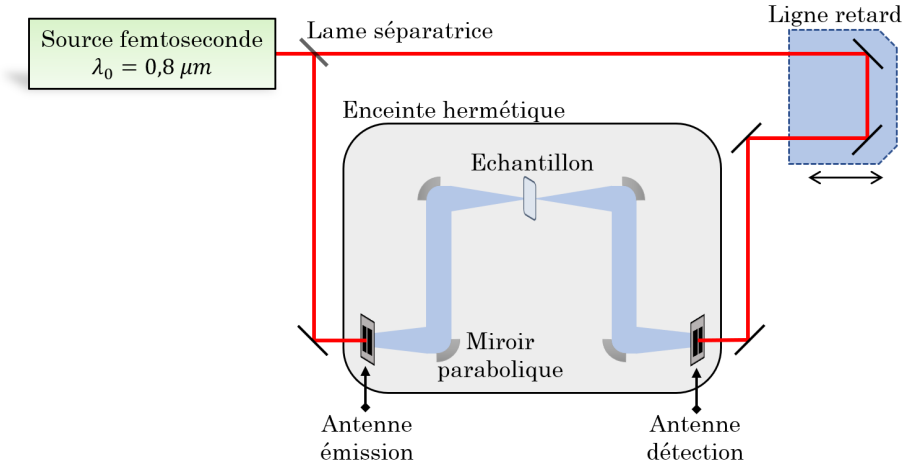

FIGURE 2.23 – *Schéma de principe du montage TDS utilisé pour la caractérisation des propriétés optiques de CTAS dans le domaine THz.*

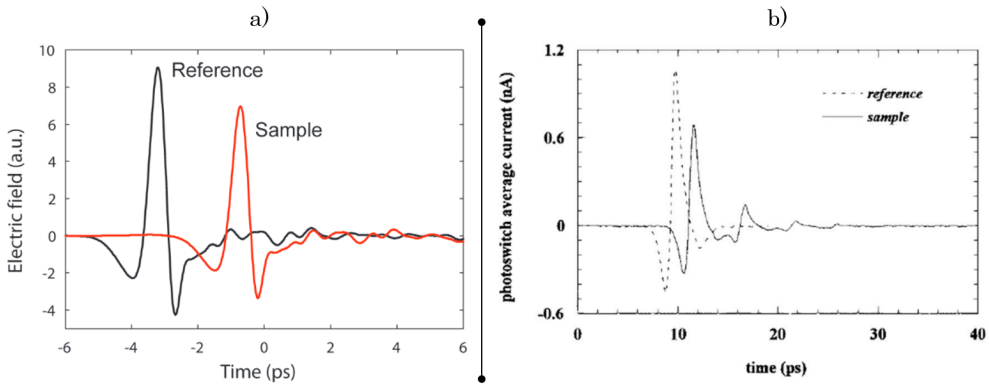

FIGURE 2.24 – *Exemple de signal TDS enregistré en fonction du temps avec et sans échantillon, d'après [62] pour la figure sans échos (a) et [63] pour la figure (b) avec échos.*

Quand l'impulsion THz traverse la lame, son amplitude et sa phase temporelle sont modifiées par les propriétés optiques du cristal qui ont été énumérées dans l'introduction de cette partie. Une acquisition du signal THz sans échantillon permet de constituer une référence. Un exemple de l'enregistrement du profil temporel de l'onde THz qui a traversé un échantillon (courbe rouge) est comparée à la référence (courbe noire) dans la figure (2.24.a).

Les deux signaux temporels des figures (2.24) montrent une perte de l'amplitude de l'impulsion THz qui a traversé l'échantillon. Cela est dû d'une part aux pertes de Fresnel aux interfaces de la lame en incidence normale qui sont liées aux valeurs des deux indices de réfraction principaux. Cela est dû aussi aux pertes liées aux valeurs des deux coefficients d'absorption linéaire principaux.

Les figures (2.24) montrent aussi un retard temporel de l'impulsion qui a traversé l'échantillon par rapport à l'impulsion de référence. Il traduit un déphasage entre les deux impulsions qui est lié aux indices de réfraction principaux de la lame. Notons qu'il sera d'autant plus important que la lame étudiée sera épaisse. Enfin les deux faces parallèles de l'échantillon ne sont pas traitées anti-reflet dans le THz de sorte que la lame constitue une cavité de type Fabry-Pérot qui crée des réflexions successives entre ses deux faces parallèles d'entrée et de sortie. Il apparaît donc les échos successifs observés dans la figure (2.24.b). Lors de l'analyse des données, il est important de limiter la fenêtre temporelle de manière à ne pas les considérer comme montré par la figure (2.24.a).

2.4.1.2 Spectres de transmission en lumière polarisée

Le rapport de la transformée de Fourier des deux signaux temporels de la figure (2.24.a), $S_{Ref}(\omega)$ et $S_{Sample}(\omega)$, donne directement accès aux spectres de transmission THz s'ils ont été enregistrés en lumière polarisée [63]. Ceux de CTAS sont montrés figure (2.25). Ils ont été enregistrés à travers une lame usinée orientée selon l'axe diélectrique principal x et d'épaisseur $L = 1,55\ mm$. Ses faces d'entrée et de sortie ont une surface de 0,5 cm par 1 cm et elles ont été polies à la qualité optique.

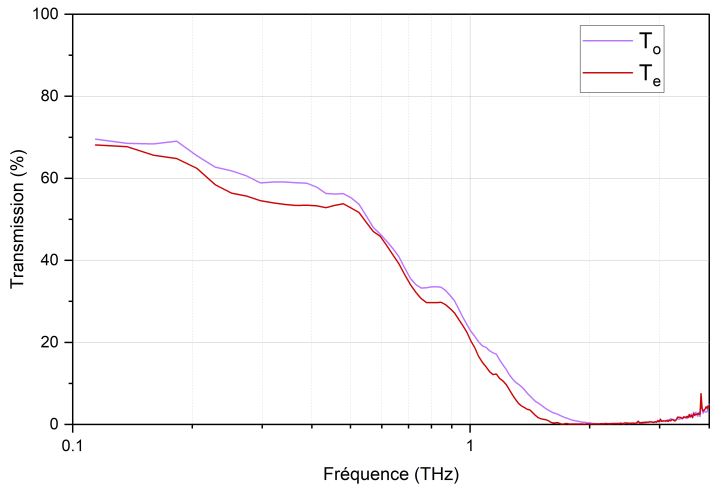

FIGURE 2.25 – *Spectres de transmission en lumière polarisée du cristal de CTAS enregistrés dans le THz à travers une lame orientée et d'épaisseur 1,55 mm.*

La figure (2.25) montre que le domaine de transparence du cristal CTAS est limité dans le domaine du THz, car si la transmission est supérieure à 50% pour des fréquences comprises entre $0,1\ THz$ et $0,6\ THz$, elle chute brutalement jusqu'à atteindre 0% à $2\ THz$.

2.4.1.3 Indices de réfraction et coefficients linéaires principaux

Dans le domaine THz où l'absorption des cristaux est non négligeable, il est nécessaire de considérer l'indice comme une grandeur complexe qui s'écrit [63] :

$$\tilde{\mathrm{n}}_j(\omega) = n_j(\omega) + i\kappa_j(\omega) \tag{2.16}$$

La notation j correspond à "o" ou "e" selon que l'indice complexe ordinaire ou extraordinaire est sollicité par la polarisation. La partie réelle n_j correspond aux indices de réfraction principaux et la partie imaginaire κ_j est appelée le coefficient d'extinction. κ_j est relié aux valeurs principales du coefficient d'absorption linéaire par la relation $\kappa_j(\omega) = \dfrac{\alpha_j(\omega)c}{\omega}$.

Le spectre de transmission en lumière polarisée précédent obtenu directement par la spectroscopie TDS peut alors être modélisé pour chaque pulsation ω par la fonction analytique suivante [63] :

$$T_j(\omega) = \frac{S_{Sample}(\omega)}{S_{Ref}(\omega)} = FP_j(\omega)\frac{4\tilde{\mathrm{n}}_j(\omega)}{(\tilde{\mathrm{n}}_j(\omega)+1)^2}e^{-\dfrac{i\omega L(\tilde{\mathrm{n}}_j(\omega)-1)}{c}} \tag{2.17}$$

où L est l'épaisseur de l'échantillon. La fonction $F.P_j(\omega)$ qui décrit l'effet Fabry-Pérot dû aux allers-retours de l'impulsion THz entre les deux faces de la lame, s'écrit [63] :

$$FP_j(\omega) = \left[1 - \left(\frac{\tilde{\mathrm{n}}_j(\omega)-1}{\tilde{\mathrm{n}}_j(\omega)+1}\right)^2 e^{-\dfrac{2i\omega L\tilde{\mathrm{n}}_j(\omega)}{c}}\right]^{-1} \tag{2.18}$$

Cette équation fait apparaître deux termes : le premier est l'amplitude du spectre de transmission de l'échantillon. Le second est le déphasage représenté par le décalage temporel entre les deux impulsions de la figure (2.24). Ces deux termes constituent deux équations où les paramètres $n_j(\omega)$ et $\kappa_j(\omega)$ sont couplés, mais ils peuvent être séparés après une analyse numérique des données avec l'algorithme proposé dans la référence [64].

Un tel traitement des données en lumière polarisée appliqué au spectre de transmission enregistré en fonction du temps à travers la lame CTAS, a permis de déterminer la variation en fonction de la fréquence THz des valeurs principales ordinaire et extraordinaire de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption linéaire du cristal. Elles sont montrées

dans les figures (2.26) et (2.27) respectivement.

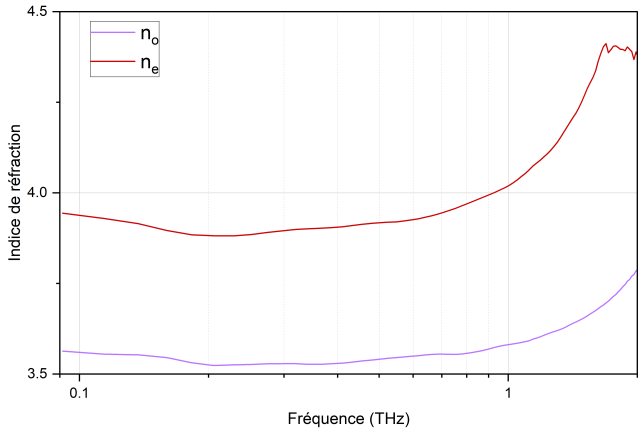

FIGURE 2.26 – *Spectres des valeurs principales ordinaire et extraordinaire de l'indice de réfraction du cristal de CTAS déterminés dans le THz.*

La figure (2.26) rend compte d'une biréfringence de CTAS dans le THz d'amplitude moyenne $\Delta n < 0,5$ jusqu'à 1 THz. La dispersion devient anormale à partir de 0,2 THz et cela s'explique par le fait d'approcher la limite du domaine de transparence. Il est également important de souligner que la précision relative des valeurs des indices de réfraction principaux déterminées dans le THz est $\Delta n/n = 10^{-3}$.

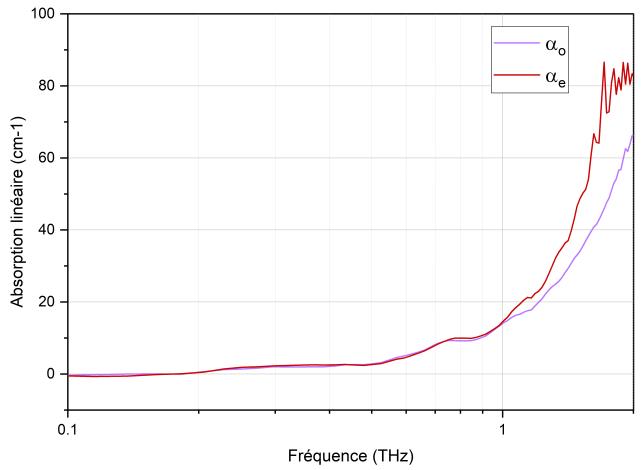

FIGURE 2.27 – *Spectres des valeurs principales ordinaire et extraordinaire du coefficient d'absorption linéaire du cristal de CTAS déterminés dans le THz.*

La figure (2.27) montre que l'absorption est très inférieure à 10 cm^{-1} en dessous de 1 THz et remonte fortement à partir de cette fréquence allant de 10 cm^{-1} à 70 cm^{-1}. C'est le même comportement déjà observé sur les indices de réfraction de la figure (2.26).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué à notre connaissance la première étude complète des caractéristiques optiques d'un nouveau cristal de la famille des Langasites, $Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$ (CTAS). Elles ont été réalisées aussi bien dans son domaine de transparence ultraviolet-infrarouge que dans celui du térahertz. Elles ont concerné d'abord les spectres de transmission qui s'étendent de $0,25$ à 6 μm et des valeurs principales des indices de réfraction. Dans le domaine THz, il a fallu considérer aussi les valeurs principales du coefficient d'absorption linéaire. Des études en lumière polarisée ont permis d'affirmer que le cristal CTAS qui cristallise dans le système trigonal 32 est aussi un cristal uniaxe positif et que toutes ses propriétés optiques se déclinent en deux valeurs principales dites ordinaire et extraordinaire.

Nous avons déterminé aussi le seuil de dommage optique du cristal dans l'infrarouge proche en régime nanoseconde, $3,7 \pm 0,6$ GW/cm^2 à $\lambda = 1,064$ μm. Nous avons réalisé aussi des mesures directes de conditions d'accord de phase pour des processus de génération de second harmonique (SHG) et de somme de fréquences (SFG). Nous avons montré les premières courbes d'accord de phase et des acceptances spectrales associées de CTAS. Elles couvrent une grande partie de son domaine de transparence visible-infrarouge. Ce sont des données qui pourraient être utilisées telles quelles pour insérer ce cristal dans un dispositif de type OPO par exemple.

L'interpolation de toutes les données expérimentales enregistrées dans le domaine de transparence visible-infrarouge a permis aussi de déterminer les premières équations de dispersion jamais proposées pour décrire la variation des deux indices principaux du cristal CTAS dans ce domaine. Pour l'indice n_o, sa validité est comprise entre $0,4$ et $1,9$ μm. Pour n_e, entre $0,6$ et $3,8$ μm. Il a été possible aussi de déterminer la valeur absolue du seul coefficient non linéaire d_{11} de CTAS relativement au coefficient d_{24} de KTP. Il vaut $|d_{11}^{CTAS}(\lambda_{2\omega} = 0,532\ \mu m)| = 0,30 \pm 0,09\ pm/V$.

Toutes les méthodes employées pour obtenir ces caractéristiques optiques ont été décrites en détail à partir d'un schéma de principe et une description du montage et des sources employées. Le protocole de mesure utilisé et aussi de l'analyse des données expérimentales enregistrées ont été également développés.

Toutes les caractéristiques optiques du cristal CTAS obtenues dans son domaine de ultraviolet-infrarouge, qui sont rassemblées dans la première partie de ce chapitre, ont été publiées dans un article pour le journal Optical Material Express. Il est montré en annexe.

Les caractérisations optiques dans le domaine THz de CTAS ont toutes été obtenues avec la même technique TDS entre 0,1 et 4 THz. Elles ont montré que sa transmission s'arrête à 2 THz, que les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire ont des valeurs comprises entre 3,5 et 4,0 jusque 1 THz. Il a été observé que son absorption reste faible jusque 1 THz avant d'augmenter fortement. Toutes les caractéristiques optiques du cristal CTAS obtenues dans son domaine de transparence THz constituent un ensemble de données essentielles qui seront utilisées au chapitre 4. Elles concerneront des calculs de courbe d'accord de phase afin de préparer les expériences envisagées de génération directe d'une onde THz accordable à la longueur d'onde λ_1 dans un cristal CTAS. Elle devrait être générée à partir de processus du second-ordre de génération de différence de fréquences ($DFG1$) en conditions d'accord de phase pour deux longueurs d'onde incidentes λ_2 et λ_3 accordables appartenant au domaine de transparence visible-infrarouge du cristal.

Dans le cadre de notre collaboration, nous envisageons par la suite des études similaires sur deux nouveaux cristaux langasites : CTGAS [65] et SCTAS [66].

3 Propriétés optiques du cristal $\alpha - GeO_2$ dans l'Ultraviolet-Infrarouge

Introduction

Avec ce troisième chapitre, nous poursuivons notre recherche visant à identifier des nouveaux cristaux non linéaires pour l'émission d'une lumière cohérente THz énergétique et accordable générée par un processus de DFG1. Nous avons voulu évaluer le cristal $\alpha - GeO_2$ mais à partir d'une caractérisation détaillée de ses propriétés optiques réalisée uniquement dans le domaine ultraviolet-infrarouge. En effet, elles ont déjà été étudiées dans le domaine THz du cristal, dans le cadre de la thèse de Cyril Bernerd [30].

Il est intéressant de souligner une très grande similitude entre la structure cristalline et la classe optique des cristaux CTAS et $\alpha - GeO_2$ alors que le premier appartient la famille des Langasites tandis que le deuxième est de la famille des oxydes. Cela apparaîtra clairement dans l'état de l'art qui fait l'objet de la première partie de ce chapitre.

Des contrats en cours à l'Institut NEEL dont les porteurs sont Alexandra PENA et Bertrand MENAERT, ont visé une croissance de cristaux de $\alpha - GeO_2$ de très bonne qualité optique sur des dimensions centimétriques et en particulier exempts de macles du Brésil, afin d'exploiter leurs propriétés piézoélectriques et des ondes de surface acoustiques. Nous avons donc bénéficié de ces cristaux pour nos échantillons. Ils ont été minutieusement orientés, usinés et polis à la qualité optique par Jérôme DEBRAY du pôle cristaux Massifs.

Quant aux méthodes et aux différentes sources utilisées dans le domaine ultraviolet-infrarouge pour caractériser les propriétés optiques du cristal $\alpha - GeO_2$, ce sont celles qui ont été utilisées pour le cristal CTAS dans la même gamme spectrale. Leur description a donc été détaillée au chapitre 2. C'est le cas pour les appareils commerciaux qui ont permis l'enregistrement des spectres de transmission en lumière polarisée. Il y a aussi le montage mis en place pour la détermination du seuil de dommage optique bien qu'il ait été étudié aussi bien dans le régime impulsionnel nanoseconde que picoseconde pour $\alpha - GeO_2$. La valeur du coefficient non linéaire sera déterminée par rapport à d_{24} de KTP dans des lames usinées orientées en condition d'accord de phase pour la SHG, à partir du même montage que celui détaillé dans la partie 2.3.7 du chapitre 2.

La détermination des équations de dispersion dans le visible-infrarouge des indices de réfraction principaux du cristal $\alpha - GeO_2$ a combiné deux mesures, comme pour CTAS. Il s'agit d'une valeur des indices à $\lambda_H = 0,6328\ \mu m$ et de l'interpolation de mesures directes de courbes d'accord de phase à partir de processus de conversion de fréquences du second ordre.

Mais c'est une méthode commerciale du prisme coupleur qui a été utilisée pour la mesure à $\lambda_H = 0,6328\ \mu m$. Elle a été réalisée par Cinta PUJOL, professeur de l'Université Rovira i Virgili (URV) de Tarragone dans le cadre d'une collaboration. De même, les mesures directes des courbes d'accord de phase ont utilisé une version de la méthode de la sphère donnant accès un seul plan principal du repère diélectrique en utilisant un échantillon usiné sous la forme d'un cylindre orienté.

Pour terminer, les propriétés optiques du cristal $\alpha - GeO_2$ dans son domaine de transparence ultraviolet-infrarouge seront comparées à celles du cristal CTAS qui ont été détaillées dans le chapitre 2 dans la même gamme spectrale. La comparaison concernera aussi les cristaux de LGT et LGN.

3.1 Etat de l'art

Le dioxyde de germanium GeO_2 peut cristalliser, majoritairement, selon deux phases : une de type rutile et une autre de type $\alpha - quartz$ [67].

La première a une symétrie tétragonale (groupe ponctuel $4/mnm$). Elle est centrosymmétrique, ce qui signifie que tous les coefficients de son tenseur de susceptibilité électrique du second ordre sont nuls. Il n'est donc pas possible de générer des processus de conversion de fréquences du second ordre dans ce cristal.

La deuxième phase cristalline possible est de type $\alpha - quartz$. Comme sa structure est identique à celle du quartz de formule $\alpha - SiO_2$, le cristal sera alors nommé $\alpha - GeO_2$. Il appartient au système cristallin trigonal (groupe ponctuel 32) et est donc non-centrosymétrique appartenant à la classe optique uniaxe. C'est pour cela que $\alpha - GeO_2$ a retenu notre attention.

Les cristaux $\alpha - GeO_2$ et $\alpha - SiO_2$ sont connus pour leurs propriétés piézoélectriques, notamment pour une utilisation en tant que résonateurs à ondes acoustiques de surface [68]. Mais contrairement $\alpha - SiO_2$, le cristal $\alpha - GeO_2$ a l'avantage de ne pas présenter de transition de phase en-dessous de sa température de fusion élevée égale à $1116°C$ de sorte que ses propriétés piézoélectriques sont préservées en conditions extrêmes [69]. Les cristaux $\alpha - GeO_2$, comme ceux de $\alpha - SiO_2$, sont classiquement obtenus à partir d'une

croissance hydrothermale [70].

Comme indiqué précédemment, le cristal $\alpha - GeO_2$ est trigonal 32 ; l'orientation entre son repère cristallographique (a, b, c) et son repère diélectrique (x, y, z) est fixe et correspond à celle représentée dans la figure (2.1) du chapitre 2. Ses paramètres de maille sont $a = b = 4,989$ Å et $c = 5,653$ Å [71].

Quant à ses propriétés optiques linéaires, elles ont été rapportées dans l'article [72] qui donne un spectre de transmission de l'ultraviolet à l'infrarouge enregistré en lumière non polarisée en utilisant une lame d'épaisseur égale à 2 mm. Il y a aussi quatre valeurs des indices de réfraction principaux n_o et n_e qui ont été déterminées pour des longueurs d'ondes du visible. Elles ont été obtenues en repérant le minimum de déviation d'un faisceau à travers un prisme comme dans notre méthode décrite dans la partie 2.3.4 du chapitre 2. Celles du cristal $\alpha - SiO_2$ ont aussi été déterminées pour comparaison. Toutes ces données sont montrées dans la figure (3.1).

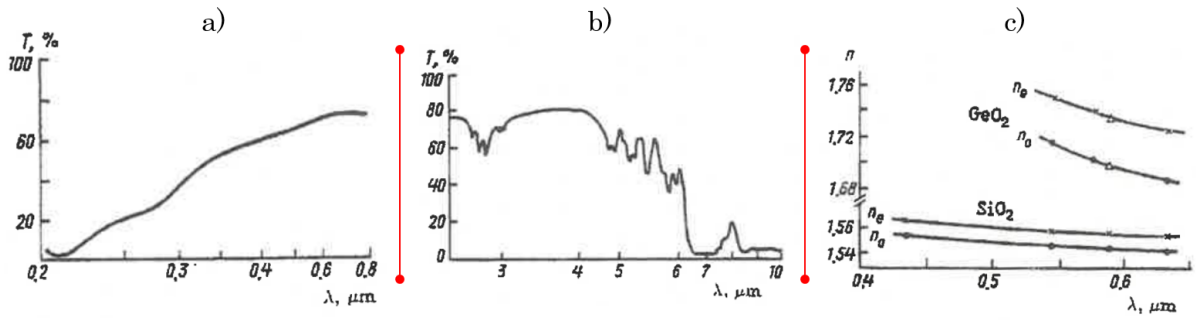

FIGURE 3.1 – *Spectre de transmission en lumière non polarisée du cristal $\alpha - GeO_2$ enregistré à travers une lame d'épaisseur 2 mm (a) de l'ultraviolet au visible et (b) dans le domaine infrarouge (b). (c) Valeur des deux indices de réfraction principaux n_0 et n_e de $\alpha - GeO_2$ et $\alpha - SiO_2$ dans le visible, pour comparaison, d'après [72].*

Les figures (3.1.a) et (3.1.b) montrent que la transmission du cristal $\alpha - GeO_2$ ne dépasse pas 80% entre $0,8$ μm et 5 μm et présente un premier pic d'absorption localisé en-dessous 3 μm, dû à l'incorporation d'ions OH- dans le cristal pendant la croissance hydrothermale. Ce pic est accompagné de plusieurs autres localisés entre 5 μm et 6 μm.

D'après la figure (3.1.c), le cristal $\alpha - GeO_2$ est uniaxe positif puisque la détermination des valeurs de indices de réfraction principaux effectuée pour quatre longueurs d'onde du visible, soit $0,436$ μm, $0,546$ μm, $0,578$ μm et $0,632$ μm, a permis de montrer que $n_e > n_o$. Il apparaît aussi que les valeurs des indices de réfraction principaux de $\alpha - GeO_2$ sont plus élevées que celles de $\alpha - SiO_2$ étudié dans les mêmes conditions. Il en est de même pour sa biréfringence décrite ici par $\Delta n = n_e - n_o$.

La figure (3.1.c) permet aussi d'estimer que la précision de toutes les mesures d'indices serait de l'ordre de 10^{-2} seulement. Il y a également deux équations pour décrire la dispersion des deux indices de réfraction principaux de $\alpha - GeO_2$ dans le visible. Elles ont été obtenues à partir de l'interpolation des quatre valeurs déterminées dont on ne connaît pas la précision. Ces équations ont une forme très simple qui s'écrit :

$$n_{o,e}^2(\lambda) = 1 + B_{o,e}\frac{\lambda^2}{\lambda^2 - C^2} \tag{3.1}$$

Les indices "o" et "e" sont pour ordinaire et extraordinaire respectivement, $C = 0,208\ \mu m$, $B_o = 1,64$, $B_e = 1,76$ et λ en μm. D'après la figure (3.1), ces équations sont valides seulement entre $0,436\ \mu m$ et $0,632\ \mu m$.

Dans un autre article, la valeur et le signe du coefficient non linéaire d_{11} de $\alpha - GeO_2$ ont été calculés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT de l'anglais "Density Functional Theory"). Il a été obtenu que $d_{11} = -1,563\ pm/V$ à $0\ K$ [73].

La caractérisation des propriétés optiques du cristal $\alpha - GeO_2$ dans le domaine THz avait été faite dans le cadre de la thèse de Cyril Bernerd [30]. Avec une version plus ancienne de la technique TDS décrite dans la partie 2.4.1 du chapitre 2, il a déterminé les spectres de transmission en lumière polarisée ainsi que les spectres des deux valeurs principales de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption linéaire entre 0,1 et 2 THz. L'utilisation du spectromètre commercial $FTIR$ a permis d'étendre les spectres de transmission jusque 20 THz. Toutes ces données sont montrées dans les figures (3.2) à (3.3).

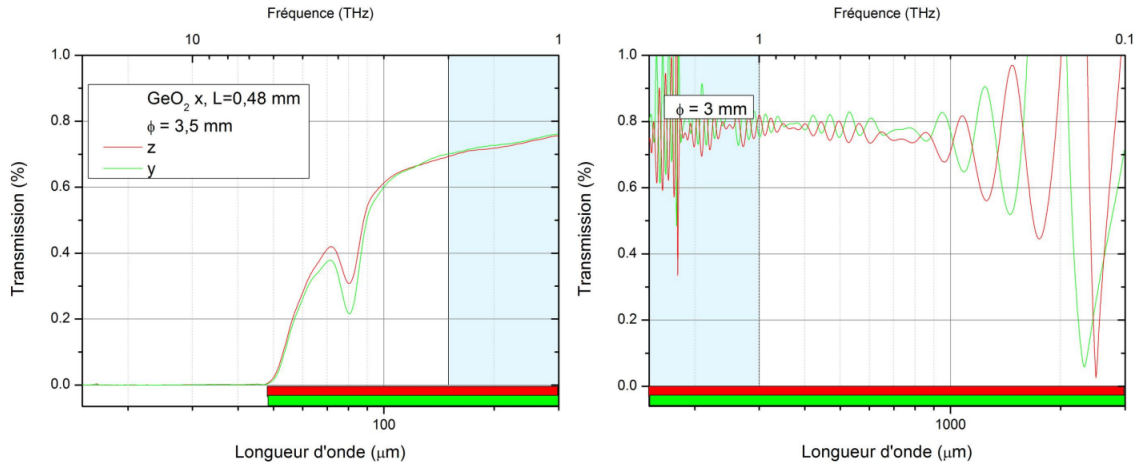

FIGURE 3.2 – *Spectres de transmission en lumière polarisée du cristal $\alpha - GeO_2$ enregistrés dans le THz à travers une lame x d'épaisseur $0,48\ mm$, d'après [30].*

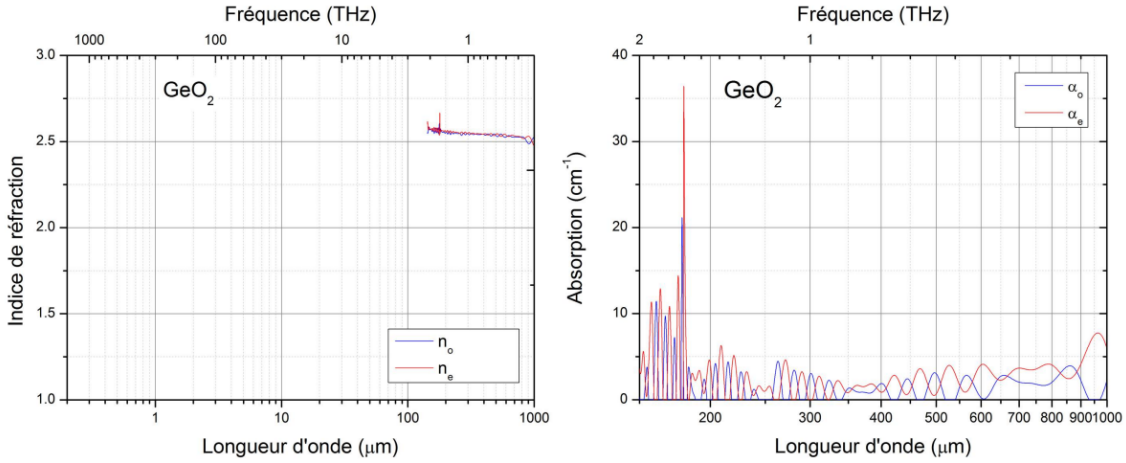

FIGURE 3.3 – *Spectres des valeurs principales ordinaire et extraordinaire de l'indice de réfraction (gauche) et du coefficient d'absorption linéaire (droite) du cristal $\alpha - GeO_2$ déterminés dans le THz, d'après [30].*

Il apparaît clairement d'après la figure (3.2), que si la transmission de $\alpha - GeO_2$ s'étend environ entre 0,2 et 8 THz, elle ne dépasse pas 80%. La figure (3.3) de gauche montre que les indices de réfraction principaux ne dépendent pratiquement pas de la polarisation et ont une valeur qui reste supérieure à 2,5. Enfin d'après la figure de droite (3.3), le coefficient d'absorption linéaire est vraiment très faible dans le THz.

3.2 Croissance de $\alpha - GeO_2$

La méthode utilisée est une croissance en flux dans une solution à haute température à partir d'un germe. Concrètement la technique utilisée est la "*Top Seeded Solution Growth-Slow Cooling*" (TSSG). L'origine de la croissance est la sursaturation créée par refroidissement lent de la solution. Elle commence sur un germe monocristallin préalablement orienté puis placé en contact avec la surface de la solution. Ce germe est maintenu constamment en rotation alternée à raison de 40 tours par minute. Cette méthode de croissance nécessite un contrôle fin et permanent de la température car c'est le contrôle de la vitesse de son abaissement qui va avoir un fort impact sur la qualité du cristal formé. Les cristaux $\alpha - GeO_2$ sont thermiquement stables jusqu'à leur température de fusion, environ $1100°C$. Tous les détails du protocole expérimental utilisé sont dans l'article [74]. La figure (3.4) montre l'équipement utilisé et la figure (3.5) le cristal de $3,5\ cm^3$ obtenu après la croissance.

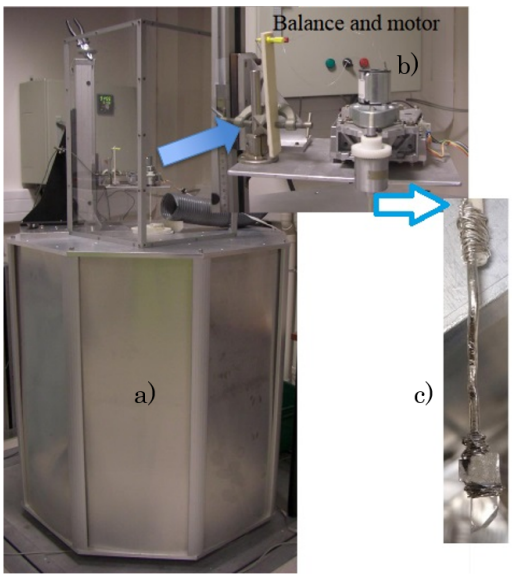

FIGURE 3.4 – *Croissance du cristal $\alpha - GeO_2$: four de croissance (a), moteur et balance pour suivre la croissance (b) et germe initial (c).*

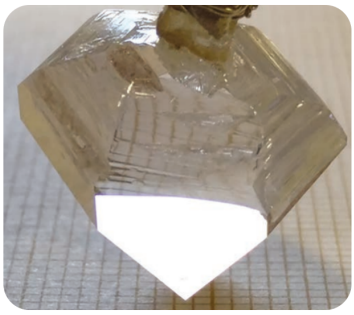

FIGURE 3.5 – *Cristal de $\alpha - GeO_2$ obtenu par la méthode de croissance TSSG à l'institut NEEL.*

La méthode de croissance TSSG décrite dans [74] diffère de la croissance hydrothermale utilisée dans [72]. Elle présente l'avantage de produire un cristal exempt d'impuretés d'hydroxyde OH^- et donc qui ne présente pas de transition de phase jusqu'à sa température de fusion contrairement aux cristaux obtenus par la méthode hydrothermale. Une faible évolution de la constante piézoélectrique et des propriétés diélectriques du cristal a été observée jusqu'à $600°C$, ce qui souligne le potentiel de ces cristaux pour des applications dans des environnements difficiles [74].

Durant sa croissance, des macles optiques, aussi appelées macles du Brésil, peuvent se former dans un même cristal $\alpha - GeO_2$. Ces cristaux maclés présentent des zones avec la même structure que le quartz "gauche" (groupe d'espace $P3_121$) et aussi des zones associées

à la structure quartz "droit" (groupe d'espace $P3_221$). Ces deux structures présentent un axe ternaire hélicoïdal (3_1 ou 3_2) selon l'axe optique du cristal où le pouvoir rotatoire peut être mis en évidence. Il est possible de discerner ces zones comme montré dans la figure (3.6), en observant la transmission d'une lumière blanche à travers un échantillon qui a été inséré entre polariseur et analyseur croisés. En effet, ces deux types de structure font tourner la polarisation de la lumière incidente soit dans le sens contraire des aiguilles d'une montre soit dans le sens classique.

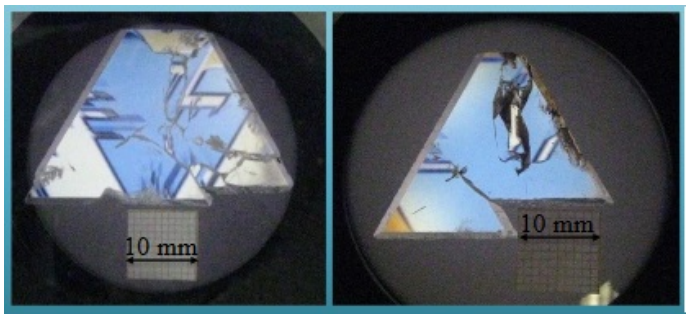

FIGURE 3.6 – *Macles du Brésil observées dans deux cristaux de $\alpha - GeO_2$ insérés entre polariseur et analyseur croisés et après transmission d'une lumière blanche.*

La frontière entre deux macles, appelée *mur*, est propice à la localisation de nombreuses impuretés, ce qui peut fragiliser le cristal lors de sa manipulation, de son usinage ou encore de son polissage. Pour notre étude, les cristaux utilisés ont été sélectionnés de manière à ne contenir aucune macle. Ils ont permis l'usinage de toutes les lames nécessaires et d'un cylindre de dimensions millimétriques. Leur orientation a été réalisée avec la méthode de Laue avec une précision de $\pm 0,5°$. Toutes les surfaces utiles des échantillons ont été polies à la qualité optique et aucun traitement de type anti-reflet a été appliqué. Leurs caractéristiques exactes seront précisées à l'occasion de leur utilisation.

3.3 Spectres de transmission en lumière polarisée

Les spectromètres commerciaux utilisés sont ceux décrits dans la partie 2.3.1 du chapitre 2. Une lame usinée avec la normale commune aux faces d'entrée et de sortie, orientée selon l'axe diélectrique y de $\alpha - GeO_2$, polie à la qualité optique et d'épaisseur $L = 780\ \mu m$ a été utilisée. Elle est montrée en encart de la figure (3.7) où est précisé son orientation dans le repère diélectrique.

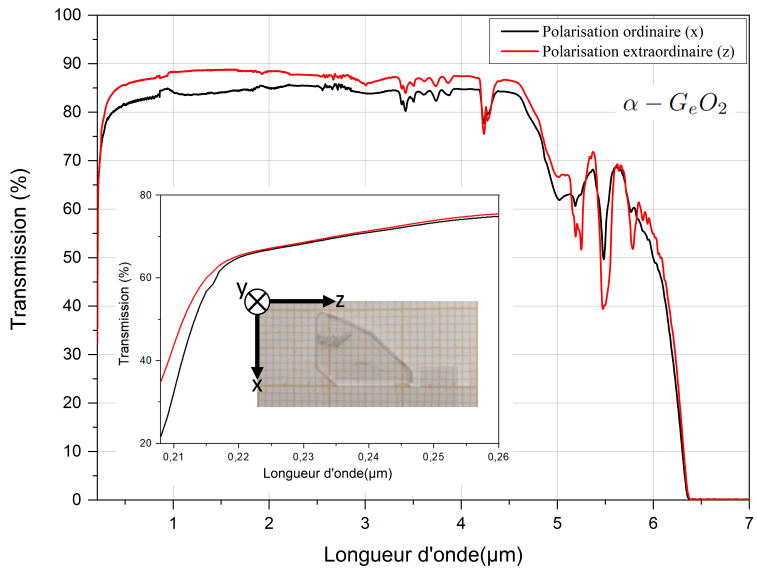

FIGURE 3.7 – *Spectre de transmission en lumière polarisée du cristal* $\alpha - GeO_2$ *à travers une lame* y *d'épaisseur* 780 μm.

La figure (3.7) montre les spectres de transmission qui ont été enregistrés en lumière polarisée à travers la lame montrée en encart. Les pertes de Fresnel n'ont pas été corrigées. Une polarisation rectiligne orientée parallèlement à l'axe diélectrique x a été utilisée pour l'enregistrement de la transmission ordinaire. Elle a été tournée parallèlement à l'axe z pour la transmission extraordinaire. Il apparaît que la plage de transmission du cristal $\alpha - GeO_2$ s'étend entre $0,22$ μm et $6,3$ μm, comme déjà montré dans [72] bien qu'une lumière non polarisée avait été utilisée. En revanche, à partir de 1 μm, la transmission s'avère être proche 85% et ce jusqu'à $4,5$ μm. De plus, elle ne montre pas de pic d'absorption à $2,8$ μm en accord avec la méthode de croissance TSSG utilisée. A partir de $4,5$ μm, la transmission décroît continuellement jusqu'à une coupure infrarouge localisée à $6,3$ μm. A noter que la transmission enregistrée dépend peu de la polarisation utilisée.

3.4 Seuil de dommage optique

Le montage utilisé et le protocole de mesure adopté sont ceux détaillés dans la partie 2.3.2 du chapitre 2. Une lame $\alpha - GeO_2$ été usinée avec la normale commune aux faces d'entrée et de sortie orientée selon l'axe diélectrique x, comme pour CTAS, car cette direction ne permet pas de processus de conversion de fréquences. Son épaisseur est $L = 470$ μm. Une lame de KTP commercialisée par Cristal Laser a été étudiée dans les mêmes conditions pour comparaison. Elle a été usinée orientée dans le repère diélectrique à $\theta = 58,4°$ $\phi = 90°$. Son épaisseur est $L = 260$ μm. Les deux échantillons sont montrés dans les figures (3.9) et (3.10). Le seuil de dommage optique des cristaux $\alpha - GeO_2$ et KTP a été étudié dans les mêmes conditions à $\lambda = 1,064$ μm dans le régime temporel

nanoseconde avec le laser Nd :YAG de l'OPO (comme pour CTAS), mais aussi dans le régime temporel piscoseconde en utilisant le laser Nd :YAG de l'OPG. Les caractéristiques spatiales du faisceau focalisé ont été déterminées avec la méthode "dite du couteau". Un exemple de profil spatial du faisceau picoseconde observé avec une caméra CCD SP928 de chez Ophir dans la zone de Rayleigh est représenté dans la figure (3.8).

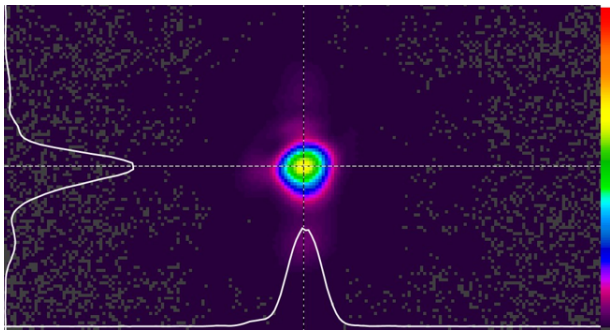

FIGURE 3.8 – *Profil spatial du faisceau picoseconde à $\lambda = 1,064$ μm dans la zone de Rayleigh enregistré avec la caméra.*

Les valeurs des paramètres du protocole expérimental appliquées ainsi que les résultats obtenus pour chaque régime sont précisés dans les deux paragraphes suivants.

3.4.1 Régime nanoseconde

Avec une lentille convergente de distance focale $f^{nano} = 200$ mm, un rayon avec une taille du faisceau $W_0^{nano} = 60 \pm 5$ μm a été envoyé à la surface d'entrée de l'échantillon inséré en incidence normale. Le paramètre confocal correspondant $2Z_R^{nano} = 22 \pm 2$ mm, il est donc bien supérieur à l'épaisseur des lames de sorte que la propagation le long de l'axe diélectrique des échantillons est assurée. Les zones endommagées de la lame ont concerné le bord puis le centre de la surface. La figure (3.9) montre les deux lames utilisées successivement et les premiers endommagements observés en régime nanoseconde avec la caméra de contrôle.

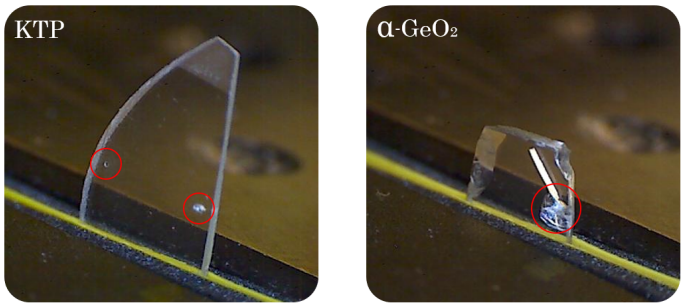

FIGURE 3.9 – *Photos observées avec une caméra des endommagements réalisés en régime nanoseconde sur les lames de KTP et de $\alpha - GeO_2$.*

Entre deux tirs de 1 minute, l'énergie a été continuellement incrémentée à partir de 0 J par paliers de 250 μJ dans le régime nanoseconde. L'énergie du seuil de dommage optique a été déterminée après avoir reproduit cinq fois le même protocole décrit au chapitre 2. Elle vaut en moyenne $E_D^{GeO2} = 1853 \pm 5\ \mu J$ et $E_D^{KTP} = 1515 \pm 5\ \mu J$. Pour une durée d'impulsion de $\tau_{nano} = 10\ ns$, ces valeurs correspondent à des densités de puissance $I_D^{GeO2} = 2,6 \pm 0,4\ GW/cm^2$ et $I_D^{KTP} = 2,1 \pm 0,4\ GW/cm^2$ pour $\alpha - GeO_2$ et KTP respectivement, d'après la formule (2.1). En régime nanoseconde, le seuil de dommage optique de $\alpha - GeO_2$ est donc du même ordre de grandeur que celui de KTP.

3.4.2 Régime picoseconde

C'est une lentille convergente de distance focale $f^{pico} = 400\ mm$ qui a été utilisée de sorte que le rayon de taille du faisceau a été $W_0^{pico} = 97 \pm 5\ \mu m$ à la surface d'entrée de l'échantillon inséré en incidence normale. Le paramètre confocal correspondant $2Z_R^{nano} = 56 \pm 3\ mm$, il est donc bien supérieure à l'épaisseur des lames de sorte que la propagation le long de l'axe diélectrique des échantillons est assurée. La figure (3.10) montre les deux lames utilisées successivement et les premiers endommagements observés en régime picoseconde.

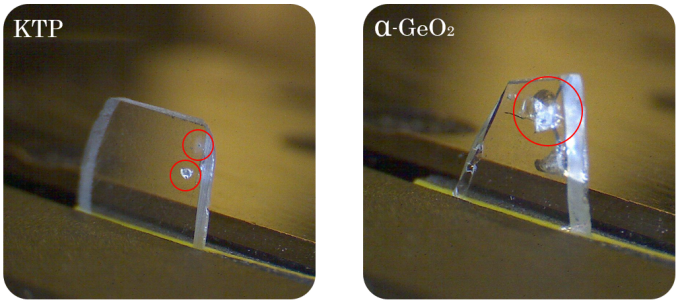

FIGURE 3.10 – *Photos des endommagements en régime picoseconde sur les lames de KTP et de $\alpha - GeO_2$ réalisées à partir de la caméra de contrôle.*

Le protocole expérimental diffère uniquement par la valeur de l'énergie incrémentée E_P qui a été réduite à 25 μJ, étant donné la densité de puissance beaucoup plus élevée attendue avec une durée d'impulsion de $\tau_{pico} = 15\ ps$. Pour $\alpha - GeO_2$, l'énergie moyenne de seuil de dommage optique est $E_D^{GeO2} = 125 \pm 5\ \mu J$ ce qui correspond à la densité de puissance $I_D^{GeO2} = 45 \pm 6\ GW/cm^2$. Pour KTP, $E_D^{KTP} = 154 \pm 5\ \mu J$ et $I_D^{KTP} = 55 \pm 7\ GW/cm^2$. Par conséquent le cristal KTP semble être un peu plus résistant que $\alpha - GeO_2$ dans ce régime.

A noter que la relation $\dfrac{I_D^{nano}}{I_D^{pico}} = \sqrt{\dfrac{\tau_{pico}}{\tau_{nano}}}$ est vérifiée pour KTP mais pas pour $\alpha - GeO_2$.

Aussi, si l'on compare le résultat en régime nanoseconde pour KTP de ce chapitre avec celui du chapitre 2, le seuil d'endommagement est ici bien plus faible. La différence pourrait provenir du polissage ou/et d'une contamination de surface.

Ces mesures sur $\alpha - GeO_2$ indiquent donc les énergies à ne pas dépasser pour préserver le cristal lors de nos prochaines expériences, d'autant plus que son endommagement est très prononcé et s'étend sur une grande surface comme le montrent les figures (3.9) et (3.10).

3.5 Indices de réfraction principaux

3.5.1 Méthode du prisme coupleur

La mesure des deux indices de réfraction principaux a été réalisée à $\lambda_H = 0,6328\ \mu m$ en utilisant un laser CW HeNe et la même lame de $\alpha - GeO_2$ qui est montrée en encart de la figure (3.7). Elle est d'épaisseur 780 μm et usinée selon l'axe diélectrique y. Un appareil commercial Metricon Prism Coupler a été utilisé. Il permet de mesurer l'indice de réfraction d'une lame insérée sous la base d'un prisme qui a été polie à la qualité optique comme schématisé dans la figure (3.11). Les dimensions et l'indice de réfraction du prisme sont parfaitement connus. La puissance du faisceau laser est détectée après qu'il ait traversé le prisme de manière à se réfléchir sur la surface de la lame. La variation de l'angle d'incidence permet de passer par un angle critique où la réflexion interne est totale à l'interface entre le prisme et la lame qui ont un indice de réfraction différent [75]. L'utilisation d'un polariseur permet de séparer les mesures de l'indice ordinaire n_o et de l'indice extraordinaire n_e de la lame $\alpha - GeO_2$ car c'est le plan diélectrique (x, y) qui est excursionné.

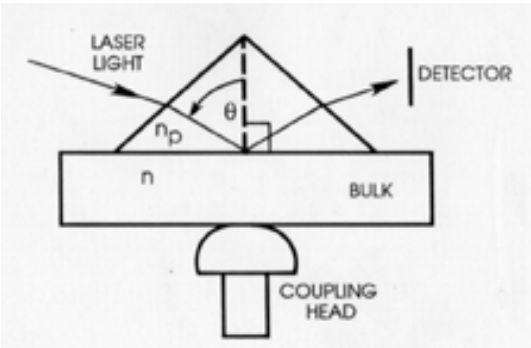

FIGURE 3.11 – *Schéma de principe de la mesure absolue d'indice de réfraction réalisée avec l'appareil commercial Metricon Prism Coupler, d'après le site du constructeur.*

Les mesures de valeur d'indices de réfraction principaux réalisées avec cet appareil ont une précision remarquable de 10^{-5}, nous avons trouvé pour $\alpha - GeO_2$:

$$\begin{cases} n_o(0,6328\ \mu m) = 1,69550 \pm 4.10^{-5} \\ n_e(0,6328\ \mu m) = 1,72217 \pm 4.10^{-5} \end{cases} \tag{3.2}$$

La biréfringence définie par $n_e - n_o$ permet de confirmer que le cristal $\alpha - GeO_2$ est bien uniaxe positif. A noter qu'une comparaison de ces valeurs avec celles calculées avec l'équation (3.1), soit $n_o = 1,68$ et $n_e = 1,72$ montre une excellente correspondance compte-tenu du manque de précision des valeurs de [72].

3.5.2 Méthode du cylindre

L'utilisation d'un cristal non linéaire usiné en forme de cylindre orienté avec sa surface circulaire polie à la qualité optique et sans traitement anti-reflet, permet une étude directe des directions d'accord de phase de tous les processus de conversion de fréquences possibles dans un plan de l'espace. C'est une version simplifiée de la méthode de la sphère. Le cylindre de $\alpha - GeO_2$ a été usiné avec son axe de rotation orienté selon l'axe diélectrique x de sorte que le plan de rotation soit (y, z). Ce choix a été motivé par le fait que ce cristal est trigonal 32 et uniaxe positif comme CTAS. Ainsi d'après les résultats de la partie 2.3.5.6 du chapitre 2, le plan (y, z) pourrait suffire à solliciter les deux indices de réfraction principaux de $\alpha - GeO_2$ pour des longueurs d'onde bien réparties sur presque tout le domaine de transparence du cristal.

Le cylindre usiné a été collé sur une tête goniométrique comme celle montrée dans la figure (2.10) du chapitre 2, afin que la rotation ne soit pas associée à une précession. Les sources, la méthode de focalisation et le dispositif expérimental décrits en détail dans la partie 2.3.3 du chapitre 2 ont été utilisés pour les mesures directes d'accord de phase. Ce cylindre a permis aussi une étude directe du phénomène de double réfraction qui existe dans les plans (x, z) et (y, z), son comportement étant équivalent dans ces deux plans. C'est alors le faisceau laser HeNe d'alignement du montage précédent qui a été utilisé. Avant de décrire ces deux études et les résultats obtenus, nous avons voulu revenir sur l'usinage du cylindre.

3.5.2.1 Usinage du cylindre

L'usinage du cylindre a été réalisé en utilisant le dispositif dont un schéma de principe est représenté dans la figure (3.12). Elle montre le cristal fixé sur la tige (a) comprenant un axe de rotation. Le système balancier, avec les éléments (c,d,e,f), permet le contrôle de l'abaissement du cristal sur le plateau de rodage en rotation constante (b). La vis (d) fixe la hauteur générale et détermine avec la vis de butée (e) la taille finale du cylindre usiné. Le contrepoids (f) gère la pression de rodage appliquée sur le cristal. L'orientation du cristal est ajustée à l'aide de deux berceaux (g) en alignant une face de référence polie avec la normale au plateau [59].

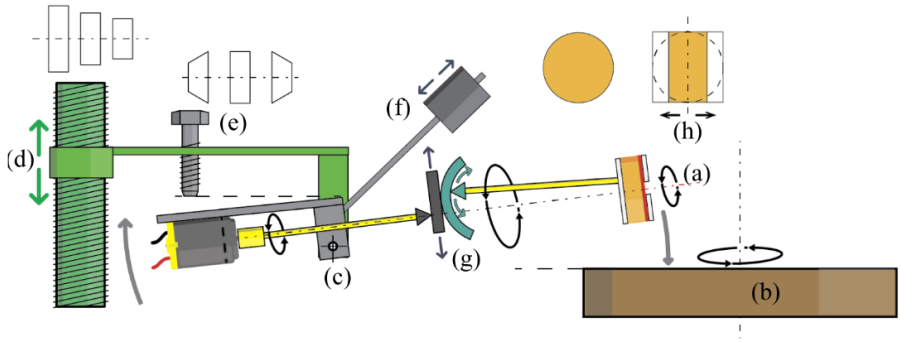

FIGURE 3.12 – *Schéma du dispositif utilisé pour l'usinage et le polissage des cylindres orientés, d'après [59].*

Avec cette méthode unique en son genre, un cylindre de $\alpha - GeO_2$ a pu être réalisé avec un diamètre $D = 9,17 \pm 0,1$ mm et une cylindricité $\Delta D/D$ de l'ordre de 1%. Sa surface circulaire est polie à la qualité optique. Son axe de révolution a été choisi selon l'axe diélectrique x pour que son plan de rotation soit (y, z). Il est montré dans la figure (3.13).

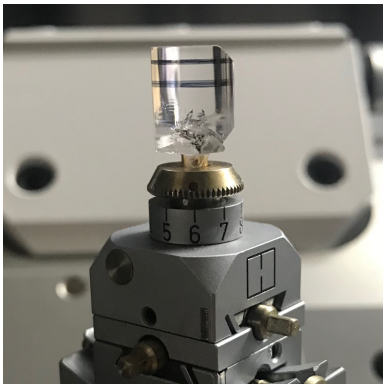

FIGURE 3.13 – *Cylindre de $\alpha - GeO_2$ usiné orienté dans le plan (y, z) avec un diamètre $D = 9,17$ mm. Les deux traits noirs quadrillent la zone d'utilisation et la coupure de biais correspond à une face naturelle du cristal.*

3.5.2.2 Mesure de l'angle de double réfraction

Le cristal $\alpha - GeO_2$ usiné en forme de cylindre orienté pour une rotation dans le plan diélectrique (y, z) permet un accès à toutes les directions de propagation qui seront repérées dans ce plan par les angles de cordonnées sphériques θ et $\phi = 90°$. Avec une polarisation rectiligne du faisceau incident orientée à 45°, les nappes ordinaire et extraordinaire de ce plan vont être sollicitées. Si un faisceau incident émis par un laser HeNe CW de longueur d'onde $\lambda_H = 0,6328$ μm, est focalisé dans le cylindre, en accord avec le schéma de focalisation décrit dans la partie 2.3.5.4 du chapitre 2, il reste en incidence normale

pour toutes les orientations du cylindre. Avant le cylindre, ses caractéristiques sont $\vec{k}^{o,e}$ parallèle à $\vec{\Pi}^{o,e}$, et il n'y a pas de réfraction du vecteur d'onde incident à l'entrée du cylindre.

En accord avec la figure (1.5) du chapitre 1 adaptée au plan (y, z) d'un cristal uniaxe positif, la partie de l'intensité du faisceau incident polarisée dans le plan dont la direction est représentée par le vecteur de Poynting $\vec{\Pi}^e$, va solliciter la nappe extraordinaire de sorte que $\vec{\Pi}^e$ sera dévié de l'angle de double réfraction ρ par rapport au vecteur d'onde incident $\vec{k}^e$. Quand à la partie de l'intensité du faisceau incident polarisée perpendiculairement au plan, elle va solliciter la nappe ordinaire de sorte que $\vec{\Pi}^o$ et $\vec{k}^o$ restent colinéaires. Ce schéma de propagation du faisceau incident qui intervient à partir du dioptre d'entrée du cylindre, est représenté en fonction de la polarisation dans la figure (3.14). Il apparaît clairement que le faisceau ordinaire qui arrive sur la face de sortie du cylindre en incidence normale n'est pas dévié. Ce n'est pas le cas du faisceau extraordinaire qui a été dévié par l'angle de double réfraction. Il arrive donc sur la face de sortie du cylindre avec un angle d'incidence non nul de sorte qu'il va être réfracté comme montré dans la figure (3.14).

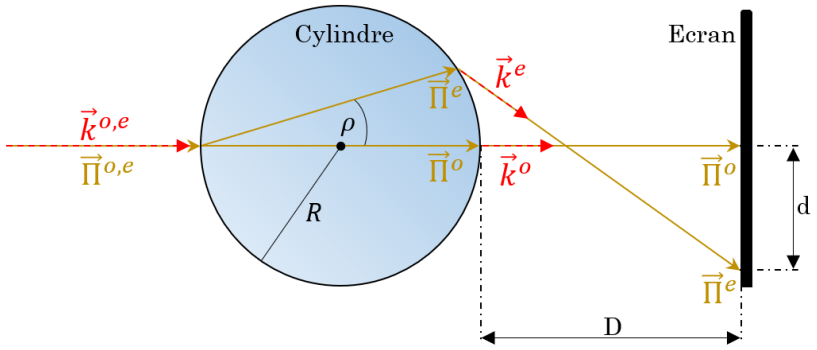

FIGURE 3.14 – *Phénomène de double réfraction dans un cristal uniaxe usiné en forme de cylindre orienté pour une rotation dans le plan (y, z), quand le faisceau incident est en incidence normale.*

Avec le phénomène de double réfraction, un écran permet d'observer juste à proximité de la face de sortie du cylindre deux spots. En effet, le faisceau qui n'a pas été dévié et dont $\vec{\Pi}^o$ est colinéaire à $\vec{k}^o$ dans le cristal, a traversé le cylindre selon son diamètre et produit un spot ordinaire le long de direction incidente. Pour le faisceau dévié dans le cylindre, ses vecteurs $\vec{\Pi}^e$ et $\vec{k}^e$ ont été séparés, mais ils se retrouvent colinéaires après réfraction par la face de sortie du cylindre. Il y a donc un spot extraordinaire decentré sur l'écran et qui bouge quand le cylindre tourne. Si la direction de propagation se fait selon un des axes principaux du repère diélectrique, il n'y a pas de double réfraction ce qui implique que les deux spots se confondent.

Comme montré dans la figure (3.14), l'écart d qui sépare les deux spots est relié à la distance D entre la face de sortie du cylindre et l'écran. Un calcul géométrique permet de relier la distance d à la valeur de l'angle de double réfraction ρ exprimée en radians à partir de la relation [76] :

$$\rho(\theta) = \frac{d}{2[D(n^{+,e}(\theta,\lambda) - 1) - R]} \tag{3.3}$$

où R est le rayon du cylindre et $n^{+,e}(\theta,\lambda)$ est l'indice de la nappe extraordinaire qui est la nappe externe dans le plan (y,z) d'un cristal uniaxe positif. Son expression analytique est donnée dans le tableau 1.1 du chapitre 1.

Une mesure de l'écart entre les deux spots a été réalisée avec le laser HeNe pour différentes orientations du cylindre en rotation dans un octant du plan diélectrique (y,z) par pas de 10°. L'écart d entre les deux spots a été observé et mesuré sur l'écran placé à la distance $D = 25,54\ cm$ de la face de sortie du cylindre. A l'aide de l'équation (3.3) les valeurs associées des angles de double réfraction ont pu être déterminées avec $\lambda_H = 0,6328\ \mu m$. Elles sont représentées en radian dans la figure (3.15) avec les barres d'erreur associées qui ont été calculées.

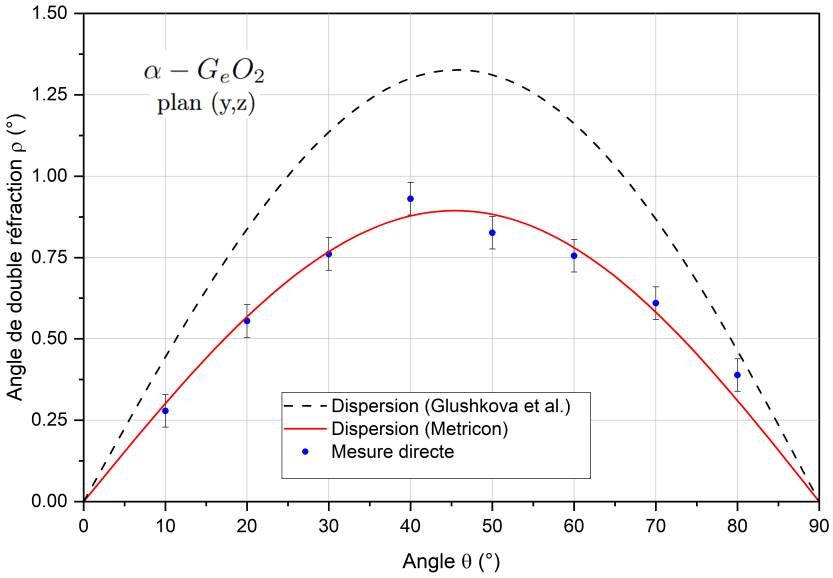

FIGURE 3.15 – *Mesure directe et courbes théoriques de l'angle de double réfraction pour $\lambda = 0,6328\ \mu m$ dans le plan (y,z) du cylindre de $\alpha - GeO_2$.*

Pour comparaison, l'angle de double réfraction ρ a été aussi calculé dans le plan (y,z) de $\alpha - GeO_2$ en utilisant l'équation (1.14) à $\lambda_H = 0,6328\ \mu m$. Les valeurs des indices de réfraction principaux n_o et n_e utilisées sont soit issues de nos mesures avec le prisme coupleur (3.2) (voir la courbe rouge) soit de (3.1) obtenues avec la méthode du prisme de [48] (voir la courbe en pointillé).

La figure (3.15) montre l'obligation d'utiliser des valeurs d'indices de réfraction principaux déterminées avec une précision de 10^{-4} pour valider le calcul avec des mesures de l'angle de double réfraction ρ.

3.5.2.3 Mesures directes de conditions d'accord de phase

La démarche sera exactement la même que celle adoptée pour le cristal CTAS dans le chapitre 2, étant donné la complète analogie entre les deux cristaux. Cela concerne le système cristallin trigonal 32, l'orientation entre le repère cristallographique et le repère diélectrique ainsi que la classe optique qui est uniaxe positive.
La première courbe d'accord de phase a donc été enregistrée pour le processus de SHG Type I ($\frac{1}{\lambda^o_{2\omega}} = \frac{1}{\lambda^e_{\omega}} + \frac{1}{\lambda^e_{2\omega}}$) dans le plan (y, z). Elle est montrée dans la figure (3.16). Le coefficient effectif associé est non nul en dehors des axes diélectriques principaux. Il est donné par l'équation (2.9).

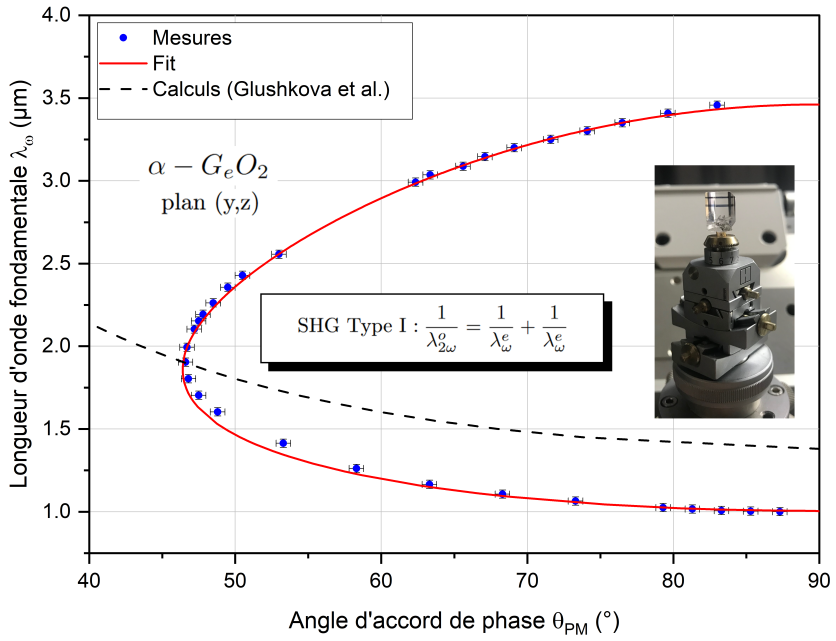

FIGURE 3.16 – *Courbe d'accord de phase pour le processus de SHG Type I du cristal* $\alpha - GeO_2$.

La première gamme de longueur d'onde fondamentale comprise entre 1 μm et 2 μm a été émise par l'OPO nanoseconde dont un schéma de principe est représenté dans la figure (2.11). Pour les longueurs d'onde situées entre 2 μm et $2,5$ μm, il s'agit d'une source accordable dual OPO développée dans l'équipe dans le cadre de la thèse de Vincent Kemlin [77]. Elle est constituée de deux OPO identiques mais indépendants et pompés simultanément par un laser commercial Nd :YAG nanoseconde. Chaque OPO est constitué

par un cylindre partiel périodiquement inversé de Niobate de Lithium dopé à l'oxyde Magnésium ($5\%MgO : PPLN$) inséré entre deux miroirs plans. Il génère deux faisceaux dit Signal et Idler ($2,1 < \lambda_I < 4,4\ \mu m$) à partir d'un processus du second ordre de DFG1 en conditions de quasi-accord de phase [77]. La dernière gamme de longueur d'onde fondamentale située entre 3 μm et $3,5\ \mu m$ a été émise par l'OPG picoseconde décrit par la figure (2.12).

La deuxième courbe d'accord de phase correspond au processus de SFG Type I ($\frac{1}{\lambda_3^o} = \frac{1}{\lambda_1^e} + \frac{1}{\lambda_2^e}$) avec $\lambda_2 = 0,532\ \mu m$. Elle est montrée sur la figure (3.17). Son coefficient effectif associé est aussi non nul en dehors des axes diélectriques principaux d'après l'équation (2.9). Une mesure de SFG impliquant $\lambda_2 = 0,532\ \mu m$ n'avait jamais été encore réalisée au sein de l'équipe. Pourtant, elle présente l'avantage de solliciter des longueurs d'onde λ_3 comprises dans la partie UV du domaine de transparence.

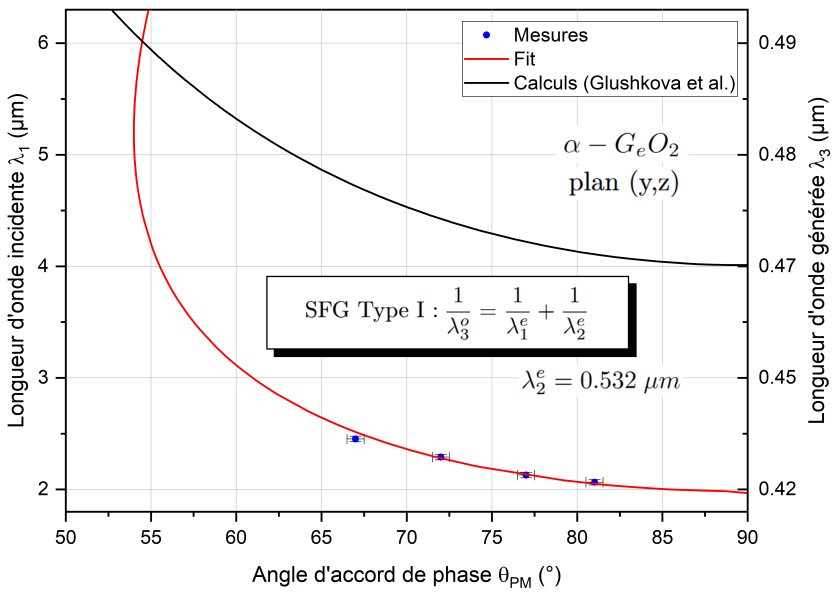

FIGURE 3.17 – *Courbe d'accord de phase pour le processus de SFG Type I du cristal $\alpha - GeO_2$ avec $\lambda_2^e = 0,532\ \mu m$.*

La dernière mesure a concerné un processus de SFG type I avec $\lambda_2 = 1,064\ \mu m$. Elle correspond à la partie inférieure de la courbe d'accord de phase présentée sur la figure (3.18). Il a été possible d'enregistrer la suite de cette courbe d'accord de phase pour son processus équivalent de DFG1 Type II ($\frac{1}{\lambda_1^e} = \frac{1}{\lambda_3^o} - \frac{1}{\lambda_2^e}$) avec $\lambda_2 = 1,064\ \mu m$. Elle est montrée dans la partie supérieure de la figure (3.18). Le coefficient effectif associé qui est en général non nul est toujours donné par l'équation (2.9).

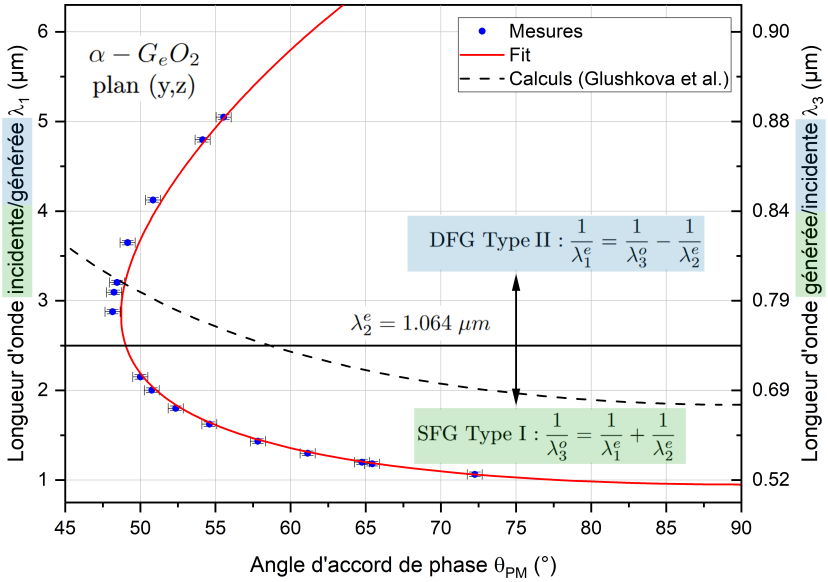

FIGURE 3.18 – *Courbe d'accord de phase pour le processus de DFG Type II du cristal* $\alpha - GeO_2$ *avec* $\lambda_2^e = 1,064\ \mu m$.

Toutes nos données expérimentales des figures (3.16) à (3.18), sont en complet désaccord avec les courbes d'accord de phase calculées à partir des équations de dispersion de la référence [72]. Elles sont représentées par des traits pointillés.

3.5.3 Équations de dispersion

En utilisant un algorithme de Levenberg-Marquardt codé avec Python comme décrit dans la partie 2.1.2.2 du chapitre 2, un ajustement simultané de toutes nos courbes d'accord de phase mesurées a conduit à la détermination d'équations de dispersion fiables des indices de réfraction principaux du cristal $\alpha - GeO_2$. Et cela a été possible en exploitant une grande partie de son domaine de transparence visible-infrarouge. Nous avons également utilisé des valeurs des indices de réfraction principaux déterminées dans la partie 3.5.1 de ce chapitre qui sont données par (3.2). Dans le cas de $\alpha - GeO_2$, la forme d'équation de dispersion qui a donné les meilleurs résultats est la même que celle utilisée pour CTAS et décrite dans l'équation (1.5).

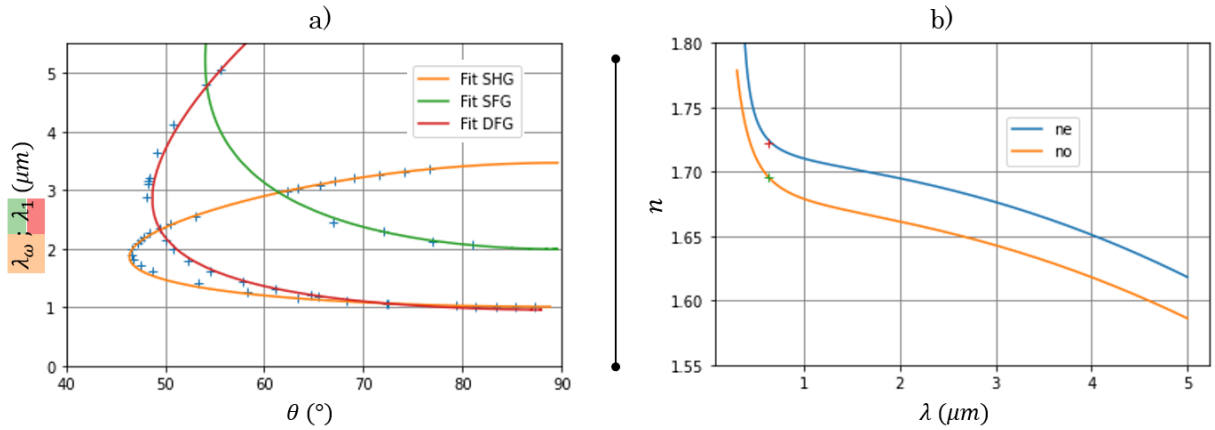

FIGURE 3.19 – *(a) Interpolation des courbes d'accord de phase de SHG, SFG et DFG déterminées avec la méthode du cylindre. (b) Calcul des équations de Sellmeier issues de l'interpolation comparé à la mesure des indices de réfraction principaux obtenus à λ_H par le dispositif du prisme coupleur.*

Les 8 paramètres issus de l'interpolation sont donnés dans le tableau 3.1.

Coefficient de Sellmeier	A_i	B_i	C_i	D_i
i≡ o	2,7970	0,0329	0,0005	0,0113
i≡ e	2,9152	0,0197	0,0860	0,0119

TABLE 3.1 – Tableau des coefficients de Sellmeier du cristal de $\alpha - GeO_2$.

Ces équations de dispersion de $\alpha - GeO_2$ décrites par le tableau 3.1 et l'équation (1.5) sont valables de $0,4$ à $1,75$ μm pour l'indice ordinaire n_o et de $0,5$ à 5 μm pour l'indice extraordinaire n_e. La figure (3.20) résume leur sollicitation par les différents processus étudiés avec le cylindre ainsi que par la mesure du prisme coupleur.

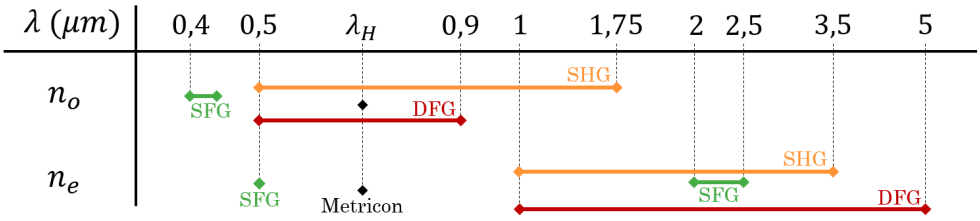

FIGURE 3.20 – *Longueurs d'onde du domaine de transparence de $\alpha - GeO_2$ sollicitées par le biais des indices de réfraction principaux lors des mesures réalisées avec la méthode du prisme coupleur et du cylindre.*

Le tableau 3.1 permet de remarquer que les paramètres $C_{o,e}$ ne correspondent pas aux coupures UV de notre cristal. Malgré des tentatives d'interpolation en fixant temporairement ces paramètres pour des valeurs plus physiques, il n'y a pas eu convergence.

Cela peut provenir du fait que les courbes d'accord de phase interpolées ne sollicitent pas suffisamment les indices de réfraction principaux aux petites longueurs d'onde. D'après nos calculs, le processus de SFG Type I avec $\lambda_2 = 0,355\ \mu m$ permettrait d'étendre le domaine de validité des deux indices de réfraction de sorte que les paramètres $C_{o,e}$ correspondent aux coupures UV. Sa courbe calculée est montrée dans la figure (3.21).

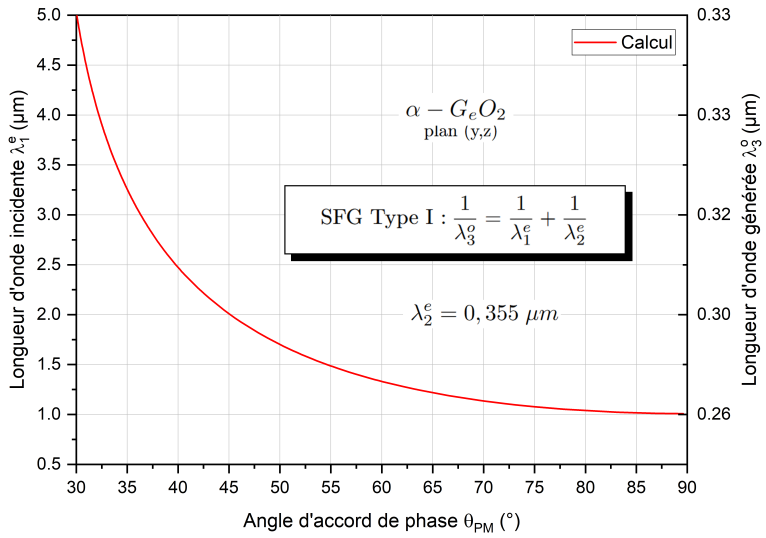

FIGURE 3.21 – *Calcul de la courbe d'accord de phase pour le processus de SFG Type I du cristal $\alpha - GeO_2$ avec $\lambda_2^e = 0,355\ \mu m$.*

D'après la figure (3.21), l'indice de réfraction extraordinaire serait sollicité à $\lambda_2^e = 0,355\ \mu m$ et l'indice ordinaire pour $0,26 \leq \lambda_3^o \leq 0,3\ \mu m$ dans les limites spectrales de λ_1 de l'OPO nanoseconde utilisé.

3.6 Coefficient non linéaire d_{11}

Comme pour CTAS, nous avons déterminé le coefficient non linéaire d_{11} de $\alpha - GeO_2$. L'approche est identique à celle détaillée dans la section 2.3.7 du chapitre 2. Nous avons donc sélectionné la condition d'accord de phase pour la SHG type I à $\lambda_\omega = 1,34\ \mu m$ montrée sur la figure (3.16). Une lame a été usinée et orientée selon le plan (y, z) avec $\theta = 53,5°$ et $\phi = 90°$ pour une épaisseur $L_{CTAS} = 490\ \mu m$. Elle est visible sur l'encart de la figure (3.22). Le montage expérimentale est décrit sur la figure (2.20) et comporte les mêmes éléments optiques que pour CTAS. Avec la méthode du couteau, le rayon du waist vaut $W_0 = 156 \pm 5\ \mu m$ donnant un paramètre confocal de $2Z_R = 114 \pm 5\ mm$ pour une lentille de distance focale de 100 mm.

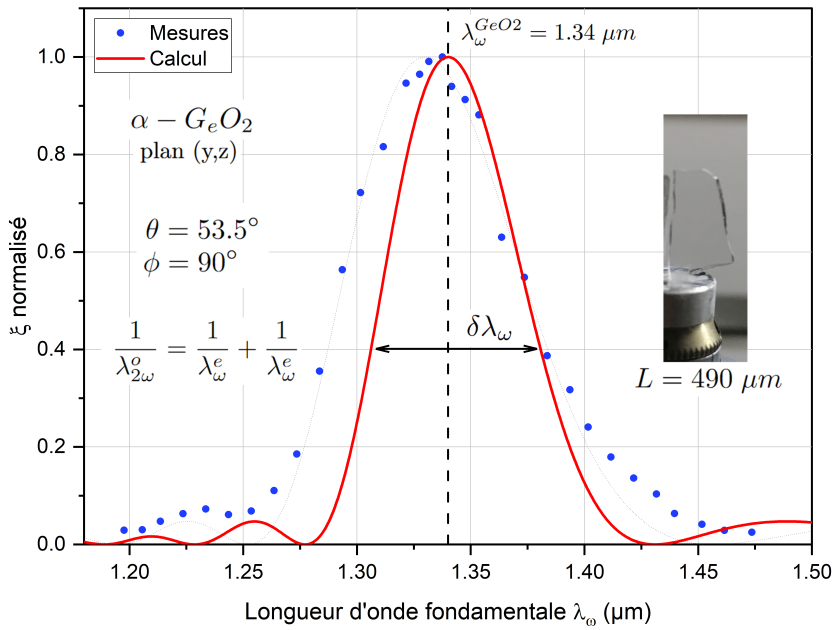

FIGURE 3.22 – *Variation du rapport* $\zeta = \dfrac{\epsilon(\lambda_{2\omega}, L)}{\epsilon^2(\lambda_\omega, 0)}$ *normalisé à sa valeur maximale en fonction de la longueur d'onde fondamentale autour de* $\lambda_\omega = 1,34\ \mu m$*, enregistré dans la lame* $\alpha - GeO_2$ *orientée à* $\theta = 53,5°$ *et* $\phi = 90°$ *pour un processus de SHG Type I.*

La figure (3.22) montre clairement une condition d'accord de phase à la longueur d'onde fondamentale $\lambda_\omega = 1,34\ \mu m$ et confirme sa validation vis à vis de la courbe calculée à partir du tableau 3.1 et de l'équation (1.5). La largeur spectrale à $sinc^2(\pi/2) = 0,405$ vaut $L_{GeO2}.\partial\lambda_\omega^{EXP} = 45,6\ mm.nm$ pour la mesure et $L_{GeO2}.\partial\lambda_\omega^{TH} = 35,8\ mm.nm$ pour le calcul. L'écart s'explique par le fait que lors d'une mesure expérimentale, toute l'épaisseur du cristal n'est pas sollicitée pour la génération. Concernant KTP, il s'agit de la même lame étudiée dans la section 2.1.2.3, la signature d'accord de phase obtenue est donc identique à celle déterminée sur la figure (2.21). Pour rappel, il s'agit d'un processus de SHG type II à $\lambda_\omega = 1,32\ \mu m$ réalisé dans une lame $L_{KTP} = 500\ \mu m$ orientée selon $\theta = 58,5°$ et $\phi = 0°$.

Pour la détermination de d_{11}, l'équation (2.12) a de nouveau été utilisée avec : $\mathcal{A}_{II}^{KTP} = 0,0816$ et $G_{II}^{KTP} = 0,9923$ d'après les équations (2.14) et (1.34). Pour $\alpha - GeO_2$, $\mathcal{A}_I^{GeO2} = 0,2520$ selon l'équation (2.13) et $G_I^{GeO2} = 0,9995$. Concernant le rapport $\dfrac{\xi^{GeO2}}{\xi^{KTP}}$, l'écart d'énergie générée est encore favorable pour KTP mais il est néanmoins plus fort que pour CTAS. Une densité optique de seulement $OD = 1$ est nécessaire pour obtenir des énergies générées du même ordre de grandeur sur la photodiode. Sa calibration expérimentale donne $T_{OD} = 0,1099$, laissant donc passer 10% de l'énergie générée par KTP. En prenant en compte cette atténuation, le rapport des valeurs expérimentales vaut $\dfrac{\xi^{GeO2}}{\xi^{KTP}} = 0,0343$. Avec l'ensemble de ces valeurs dans l'équation (2.12), avec pour rappel $d_{24}(\lambda_{2\omega} = 0,66\ \mu m) =$

$2,37 \pm 0,17\ pm/V$ d'après [61], le coefficient d_{11} de $\alpha - GeO_2$ vaut $|d_{11}^{GeO2}(\lambda_{2\omega} = 0,67\ \mu m)| = 0,76 \pm 0,09\ pm/V$. Le coefficient de Miller déduit vaut $\delta_{11} = 0,25\ pm/V$, il vient donc $|d_{11}^{GeO2}(\lambda_{2\omega} = 0,532\ \mu m)| = 0,79 \pm 0,09\ pm/V$. Les valeurs que présentent ce cristal sont deux fois plus faibles que celle annoncée dans [73].

3.7 Comparaison de $\alpha - GeO_2$ avec les langasites

L'ensemble des caractéristiques optiques déterminé dans ce chapitre permet de situer le cristal $\alpha - GeO_2$ par rapport aux langasites dont CTAS, LGT et LGN. Le tableau 3.2 résume donc les données du visible-infrarouge des quatre cristaux en question : gamme de transmission, seuil de dommage optique (S.D.O) et la gamme spectrale de validité des indices de réfraction (Gamme de dispersion). Il y a aussi la biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$ à $\lambda = 1,064\ \mu m$ et pour finir, le domaine d'accordabilité de la SHG type I et la valeur du coefficient d_{11}. Il permet de constater que malgré le fait que $\alpha - GeO_2$ appartienne à la famille des oxydes, ses propriétés optiques restent très similaires à celles des trois cristaux de la famille des langasites.

Cristal	$\alpha - GeO_2$	CTAS	LGT	LGN
Transmission (μm)	0,22-6,3	0,25-6	0,3-6,5	0,28-7,4
S.D.O (GW/cm^2)@$1,064 \mu m$	2,6$\pm 0,4$	3,7$\pm 0,6$	4,3$\pm 0,4$	2,8$\pm 0,7$
Gamme de dispersion (μm)	n_o[0,4-1,8] n_e[0,5-5]	n_o[0,4-1,9] n_e[0,6-3,8]	n_o[0,6-5,5] n_e[1-5,5]	n_o[0,4-6,5] n_e[0,4-5,5]
$\Delta n = n_e - n_o$@$1,064\ \mu m$	0,0317	0,0355	0,0251	0,0296
Gamme SHG Type I (μm)	1-3,5	0,7-3,8	1,3-3,3	1,3-3,6
$d_{11}(pm/V)$@$0,532 \mu m$	0,79$\pm 0,09$	0,30$\pm 0,09$	2,5$\pm 0,4$	3,0$\pm 0,5$
Référence	Chap. 3	Chap. 2	[53]	[54]

TABLE 3.2 – Tableau de comparaison des propriétés optiques de $\alpha - GeO_2$, CTAS, LGT et LGN.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué la première caractérisation optique dans le domaine ultraviolet/infrarouge du cristal de $\alpha - GeO_2$ issu d'une croissance TSSG. Il s'agit d'un cristal trigonal (rhomboédrique) de classe optique uniaxe positif. Les méthodes utilisées correspondent à celles décrites en détail dans le chapitre 2. Il y a eu aussi la méthode du prisme coupleur et du cylindre.

Les spectres de transmission enregistrés en lumière polarisée ont montré une fenêtre de transmission qui s'étend entre $0,22$ à $6,3\ \mu m$. Le seuil de dommage optique de $\alpha - GeO_2$ qui a été déterminé à la fois en régime nanoseconde ($2,6 \pm 0,4\ GW/cm^2$) et picoseconde ($45 \pm 6\ GW/cm^2$) s'est avéré comparable à celui de KTP.

La combinaison de la mesure absolue des indices de réfraction principaux à $\lambda_H = 0,6328\ \mu m$ avec des mesures directes de conditions d'accord de phase a permis de déterminer les équations de dispersion valides entre $0,42$ et $1,73\ \mu m$ pour $n_o(\lambda)$ et entre $0,532$ et $5,05\ \mu m$ pour $n_e(\lambda)$. Enfin le coefficient non linéaire d_{11} de $\alpha - GeO_2$ s'est avéré trois fois plus faible que le coefficient d_{24} de KTP. Il vaut $|d_{11}^{GeO2}(\lambda_{2\omega} = 0,532\ \mu m)| = 0,79 \pm 0,09\ pm/V$.

L'ensemble des propriétés optiques de $\alpha - GeO_2$ dans le visible-infrarouge a fait l'objet d'une publication parue dans le journal Optical Material Express montrée en annexe. Il y a eu aussi une présentation orale à une conférence nationale Optique Dijon en 2021.

Ces données du visible-infrarouge pourront aussi être exploitées avec celles du THz issues de [30] pour les calculs des conditions d'accord de phase de génération THz par DFG1. Au final, les chapitres 2 et 3 ajoutent donc deux nouveaux cristaux candidats pour la génération THz qui fait l'objet du chapitre 4.

4 Chapitre 4 : Génération THz en conditions d'accord de phase dans 10 cristaux non linéaires sélectionnés

Introduction

Ce dernier chapitre vise à identifier les meilleures conditions d'accord de phase pour l'émission directe d'une onde THz la plus intense possible dans un cristal non linéaire. Comme déjà dit, notre intérêt est pour des processus du second ordre de génération de différence de fréquences ($DFG1$) non résonants, appelés aussi la rectification optique (OR1). Les deux longueurs d'onde incidentes λ_2 et λ_3 doivent être très proches et appartenir au domaine de transparence visible-infrarouge du cristal. Quant à la longueur d'onde générée notée λ_1, elle doit appartenir à son domaine de transparence THz. La figure (4) illustre ce principe dans l'introduction générale.

Les résultats de ce chapitre exploiteront tous les éléments de théorie du chapitre 1, en particulier l'optimisation des deux paramètres clefs qui déterminent la valeur de l'énergie THz générée. Pour rappel, il s'agit du coefficient effectif et des conditions d'accord de phase. Il faudrait aussi prendre en compte l'absorption linéaire qui ne peut pas être négligée dans le domaine THz. Tous ces paramètres clefs seront calculés à partir d'une approche théorique. Viendra ensuite une approche expérimentale où ils seront exploités.

Les calculs visent la prédiction des meilleures conditions d'accord de phase. Mais se pose le problème de leur fiabilité qui repose sur la connaissance et la précision avec lesquelles ont été déterminées toutes les propriétés optiques du cristal sollicitées. C'est le cas en particulier pour les indices de réfraction principaux aux trois longueurs d'onde λ_1, λ_2 et λ_3. Leurs valeurs relatives doivent avoir une précision de 10^{-4} quelque soit la longueur d'onde considérée, pour espérer calculer un angle d'accord de phase à mieux que le degré. Le calcul des conditions d'accord de phase sera réalisé avec trois longueurs d'ondes monochromatiques et accordables.

L'approche expérimentale est une expertise très récente de l'équipe qui a demandé de nombreux développements pendant ces travaux de thèse. Deux configurations de montage ont été successivement tentées pour générer une onde THz directement dans un cristal non linéaire. Leur différence a été liée au régime temporel de la source utilisée pour générer les deux ondes incidentes très proches. La première configuration provient de la source picoseconde avec une longueur d'onde incidente accordable et l'autre fixe à $\lambda = 1,064\ \mu m$ pour la génération d'une onde THz avec un spectre quasi-monochromatique et accordable. La seconde configuration correspond à deux longueurs d'onde incidentes parmi toutes les composantes de Fourier d'une même impulsion femtoseconde accordable pour la génération d'une onde THz de spectre polychromatique.

Dans le régime femtoseconde, nous avons bénéficié de l'aide de Véronique Boutou, membre de notre équipe, pour l'utilisation et la caractérisation de la source qu'elle a apportée à l'Institut NEEL. Cette source demande une maintenance permanente qui est assurée par David Jégouso.

L'étude rapportée dans ce chapitre utilise les résultats des travaux de thèse de Cyril Bernerd [30]. Elle suit aussi l'approche théorique publiée par l'équipe dans la référence [31].

Les 2 cristaux non linéaires **CTAS** et **GeO2** que nous avons sélectionnés dans le cadre de ces travaux de thèse seront ajoutés aux 8 autres cristaux déjà sélectionnés par [30, 31]. Donc au total, 10 cristaux non linéaires seront concernés par l'approche théorique et expérimentale de ce chapitre.

4.1 Critères de sélection des cristaux

Dans l'article [31], 8 cristaux ont déjà été sélectionnés car des calculs ont montré la possibilité d'une génération THz par DFG1 en conditions d'accord de phase ($\Delta k = 0$). Elles ont été trouvées en résolvant l'équation (1.32) du chapitre 1 avec trois longueurs d'ondes, λ_1, λ_2 et λ_3, monochromatiques et accordables.

Les propriétés optiques dans le domaine visible-infrarouge sont issues des mêmes techniques décrites dans les chapitres 2 et 3. Elles ont été issues de la littérature ou de travaux antérieurs de l'équipe. Les caractérisations optiques dans le THz, réalisées aussi bien dans le cadre de la thèse de Cyril Bernerd [30, 31] que dans cette thèse, ont utilisé la même technique TDS entre $0,1 - 2\ THz$ du laboratoire IMEP-LAHC. Dans [30], les spectres de transmissions ont été enregistrés aussi dans la gamme $1,5 - 20\ THz$, avec une technique de spectroscopie à Transformée de Fourier dans le domaine infrarouge (FTIR).

Les calculs dans [31] ont concerné des cristaux non linéaires qui se sont avérés appartenir aux trois classes optiques possibles : biaxe, uniaxe et isotrope. Leur orientation a été envisagée de manière à ce qu'il n'y ait pas d'effet de double réfraction et donc pas d'atténuation due à cet effet sur l'énergie THz pouvant être générée, soit $G = 1$. Par conséquent ce ne pouvait être que les axes diélectriques x et y pour les cristaux biaxes, toutes les directions du plan (x, y) pour les uniaxes. Il n'y a aucune contrainte d'orientation dans le repère diélectrique pour les cristaux isotropes. Pour chaque cristal, les huit types de configurations de polarisations possibles, I à VIII, qui sont définis dans le Tableau 1.4 du chapitre 1, ont été envisagés.

En utilisant l'équation (1.32), seules les directions et les types pour lesquels les calculs ont montré une génération par DFG1 avec un coefficient effectif associé non nul ont été conservés. Les conditions d'accord de phase ont été calculées pour quatre fréquences THz égales à $0,5 - 1 - 1,5 - 2\ THz$ car elles appartiennent toutes au domaine de transparence THz de tous les cristaux sélectionnés. Bien entendu, seulement les solutions pour lesquelles les deux longueurs d'onde incidentes étaient situées dans le domaine de transparence visible-infrarouge du cristal étudié ont été conservées.

Après la prise en compte de tous ces critères, les 8 cristaux retenus dans la référence [31] ont été le cristal orthorhombique N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline (**BNA**), LiB_3O_5 (**LBO**) et le cristal monoclinique $YCa_4O(BO_3)_3$ (**YCOB**) qui sont biaxes positifs. $AgGaS_2$ (**AGS**), Séléniure de Cadmium (**CdSe**), $CdSiP_2$ (**CSP**) et Oxyde de Zinc (**ZnO**) qui sont tous uniaxes. Le système cristallin de AGS et CSP est tétragonal et ils sont uniaxes négatifs. CdSe et ZnO sont des cristaux du système hexagonal et uniaxes positifs. Le dernier cristal est le Phosphore de Gallium (**GaP**) qui est cubique et donc isotrope.

Les figures (4.1) et (4.2) montrent les 8 lames à faces parallèles polies à la qualité optique qui ont été usinées selon ces orientations pour les mesures expérimentales. La figure (4.1) concerne les 3 cristaux biaxes et la figure (4.2) les 4 cristaux uniaxes ainsi que le cristal isotrope. Les figures indiquent l'épaisseur et l'orientation de chacun des échantillons.

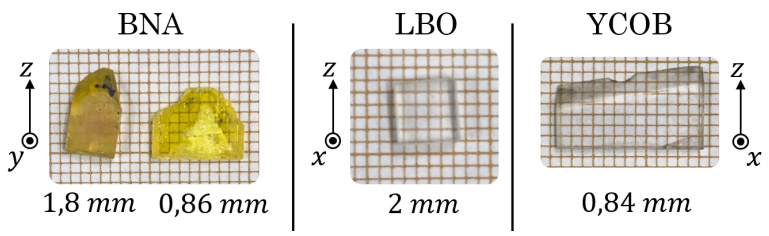

FIGURE 4.1 – *Cristaux biaxes positifs usinés pour la génération THz. Les dimensions de leur surface est montrée, leur épaisseur et orientation est précisée.*

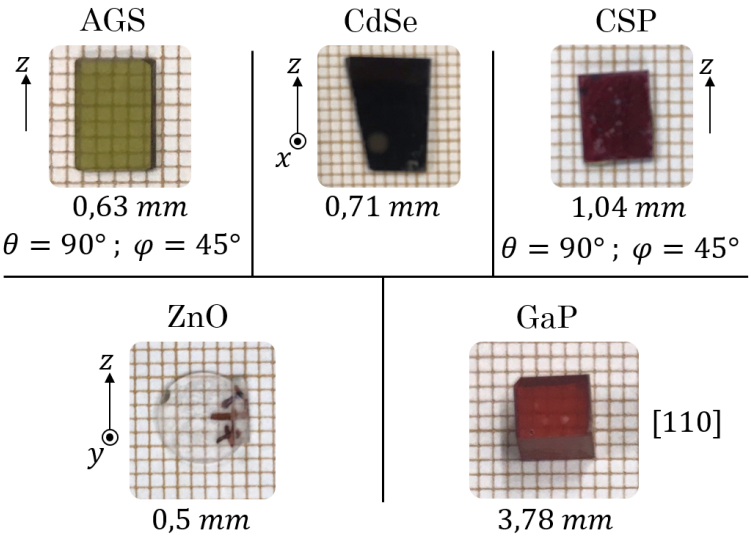

FIGURE 4.2 – *Cristaux uniaxes et isotrope usinés pour la génération THz. Les dimensions de leur surface est montrée, leur épaisseur et orientation est précisée.*

Le tableau 4.1 résume, leur classe de symétrie d'orientation et l'orientation sélectionnée pour une génération THz en conditions d'accord de phase par DFG1. Il donne aussi le type retenu parmi les 8 possibles ainsi que la valeur absolue du coefficient effectif associé. Toutes ces données ont été extraites de la référence [31].

Cristal	Symétrie	Orientation	Type DFG 1	$\lvert\chi_{eff}\rvert$
BNA	mm2	y	I	χ_{zxx}
BNA	mm2	y	V	χ_{zzz}
LBO	mm2	x	VII	χ_{yyz}
YCOB	m	x	VII	χ_{yyz}
AGS	$\bar{4}$2m	$\theta = 90° \phi = 45°$	VIII	χ_{xyz}
CdSe	6mm	x	V	χ_{zzz}
CSP	$\bar{4}$2m	$\theta = 90° \phi = 45°$	VIII	χ_{xyz}
ZnO	6mm	y	I	χ_{zxx}
GaP	$\bar{4}3m$	y	II/III	χ_{zxy}

TABLE 4.1 – Type de DFG1 et valeur absolue du coefficient effectif associé à une génération THz en condition d'accord de phase selon des directions exemptes de double réfraction pour 8 cristaux sélectionnés [31].

Suite aux études des propriétés optiques de CTAS et GeO2 présentées aux chapitres 2 et 3 de cette thèse, nous avons pu compléter cette liste avec ces deux nouveaux cristaux non linéaires. Cependant, faute de temps, des lames de ces deux cristaux n'ont pas été encore usinées car leur orientation dépend des résultats des calculs des conditions d'accord de phase pour la génération THz par DFG1. Ils sont justement discutés dans ce chapitre.

4.2 Propriétés optiques dans le visible-infrarouge

Les tableaux 4.2 et 4.3 récapitulent les propriétés optiques des 8 cristaux sélectionnés dans leur domaine de transparence ultaviolet-infrarouge. Elles sont utiles aussi bien pour les approches théorique et expérimentale de ce chapitre. Leur données respectives cités dans les références [30, 31] proviennent de la littérature. Il s'agit de l'étendue du domaine de transparence et des équations décrivant la variation des indices de réfractions principaux en fonction de la longueur d'onde. Il y a aussi le seuil de dommage optique dont il faudra tenir compte pour l'approche expérimentale bien que les conditions expérimentales sont parfois bien différentes. A noter que le domaine de transparence du cristal de ZnO n'est pas complet et que nous n'avons pas trouvé d'information sur son seuil de dommage optique.

Les caractéristiques des propriétés optiques dans le THz des 10 cristaux sélectionnés sont discutées plus en détail dans les deux parties suivantes. Tous les spectres sont représentés en fonction de la longueur d'onde, la fréquence THz correspondante est aussi rappelée en abscisse, mais par soucis de clarté son axe a été reporté au sommet de chaque figure.

Cristal	Transmission (μm)	SDO	Equation de dispersion	Références
BNA	$0,5-2,5$	$0,96\ GW/cm^2$ @ $1,064\ \mu m$ $5\ ns$, $10\ Hz$	$n_x^2(\lambda) = 2,3035 + \frac{0,0297}{\lambda^2 - 0,1820} - 0,0091\lambda^2$ $n_y^2(\lambda) = 2,8593 + \frac{0,0655}{\lambda^2 - 0,1548} - 0,0073\lambda^2$ $n_z^2(\lambda) = 3,1321 + \frac{0,2199}{\lambda^2 - 0,1624} - 0,0024\lambda^2$	[78, 79]
LBO	$0,16-2,6$	$25\ GW/cm^2$ @ $1,064\ \mu m$ $100\ ps$	$n_x^2(\lambda) = 2,4517 - \frac{0,01177}{0,00921 - \lambda^2} - 0,0096\lambda^2$ $n_y^2(\lambda) = 2,5279 + \frac{0,01652}{0,005459 + \lambda^2} - 0,01137\lambda^2$ $n_z^2(\lambda) = 2,5818 - \frac{0,01414}{0,01186 - \lambda^2} - 0,01457\lambda^2$	[80]
YCOB	$0,2-2,8$	$85\ GW/cm^2$ @ $1,064\ \mu m$ $10\ ns$, $O.S$	$n_x^2(\lambda) = 2,6629 + \frac{0,034508}{\lambda^2} + \frac{0,0009115}{\lambda^4} - 0,010944\lambda^2 - 0,000016415\lambda^4$ $n_y^2(\lambda) = 2,846 + \frac{0,038086}{\lambda^2} + \frac{0,00098163}{\lambda^4} - 0,020364\lambda^2 - 0,00010088\lambda^4$ $n_z^2(\lambda) = 2,9027 + \frac{0,0423}{\lambda^2} + \frac{0,00068559}{\lambda^4} - 0,020262\lambda^2 - 0,00029925\lambda^4$	[81, 82]

TABLE 4.2 – Récapitulatif des données visible-infrarouge pour les cristaux biaxes positifs.

Cristal	Transmission (μm)	SDO	Equation de dispersion	Références
AGS	$0,5-13$	$0,25\ J/cm^2$ @ $2,1\ \mu m$ $180\ ns$, $5\ Hz$	$n_o^2(\lambda) = 3,6280 + \frac{2,1686\lambda^2}{\lambda^2-0,1003} + \frac{2,1753\lambda^2}{\lambda^2-950}$ $n_e^2(\lambda) = 4,0172 + \frac{1,5274\lambda^2}{\lambda^2-0,1310} + \frac{2,1699\lambda^2}{\lambda^2-950}$	[83, 84]
CdSe	$0,75-20$	$60\ MW/cm^2$ @ $2,2\ \mu m$ $300\ ns$, $5\ Hz$	$n_o^2(\lambda) = 4,2243 + \frac{1,7680\lambda^2}{\lambda^2-0,2270} + \frac{3,1200\lambda^2}{\lambda^2-3380}$ $n_e^2(\lambda) = 4,2009 + \frac{1,8875\lambda^2}{\lambda^2-0,2171} + \frac{3,6461\lambda^2}{\lambda^2-3629}$	[83, 85]
CSP	$0,58-10$	$34\ MW/cm^2$ @ $1,064\ \mu m$ $8\ ns$, $100\ Hz$	$n_o^2(\lambda) = 3,72202 + \frac{5,91985\lambda^2}{\lambda^2-0,06408} + \frac{3,92371\lambda^2}{\lambda^2-2071,59}$ $n_e^2(\lambda) = 4,68981 + \frac{4,77331\lambda^2}{\lambda^2-0,08006} + \frac{0,91879\lambda^2}{\lambda^2-496,71}$	[86, 87, 88]
ZnO	$0,37-$	–	$n_o^2(\lambda) = 2,81418 + \frac{0,87968\lambda^2}{\lambda^2-(0,3042)^2} - 0,00711\lambda^2$ $n_e^2(\lambda) = 2,80333 + \frac{0,94470\lambda^2}{\lambda^2-(0,3004)^2} - 0,00714\lambda^2$	[83]
GaP	$0,54-10,5$	$4,3\ mJ/cm^2$ @ $1,064\ \mu m$ $61\ fs$	$n^2(\lambda) = 1 + \frac{1,390\lambda^2}{\lambda^2-(0,172)^2} + \frac{4,131\lambda^2}{\lambda^2-(0,234)^2} + \frac{2,570\lambda^2}{\lambda^2-(345)^2} + \frac{2,056\lambda^2}{\lambda^2-(27,52)^2}$	[83, 89]

TABLE 4.3 – Récapitulatif des données visible-infrarouge pour les cristaux uniaxes et isotrope.

4.3 Spectres de transmission et d'absorption dans le THz

La figure (4.3) synthétise les différentes fenêtres de transmission en lumière polarisée en fonction de la fréquence dans le domaine $0,1 - 10\ THz$ pour les 10 cristaux non linéaires sélectionnés, d'après les spectres de transmission de la référence [30, 31], la figure (2.25) du chapitre 2 pour $CTAS$ et la figure (3.2) pour GeO2. Les 10 lames utilisées ont été usinées orientées selon un axe du repère diélectrique. Leur épaisseur est rappelée dans les figures [30, 31], $L_{CTAS} = 1,55\ mm$ et $L_{GeO_2} = 0,48\ mm$.

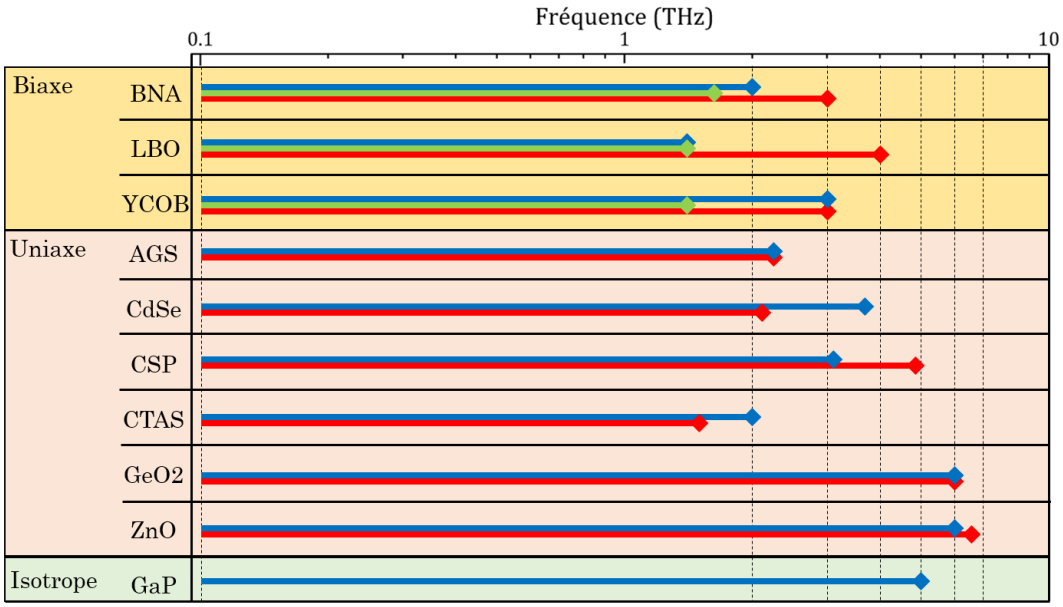

FIGURE 4.3 – *Fenêtres principales de transmission en lumière polarisée dans le domaine* $0,1 - 10\ THz$ *pour les 10 cristaux non linéaires sélectionnés.*

Pour les cristaux biaxes, la polarisation rectiligne de l'onde THz a été orientée successivement parallèlement aux axes diélectriques x (trait bleu), y (trait vert) et z (trait rouge). Pour les cristaux uniaxes, elle a été ordinaire, soit perpendiculaire à l'axe z (trait bleu) ou extraordinaire soit parallèle à l'axe z (trait rouge). L'enregistrement du spectre du cristal GaP qui est isotrope, n'a pas demandé une orientation particulière de la polarisation. Seules les fenêtres de transmission principales ont été considérées dans la figure (4.3). En effet, si d'autres ont été enregistrées à plus haute fréquence dans les cristaux de BNA, AGS, CSP et $CdSe$, leur transmission est bien plus faible [30, 31]. Le spectre de transmission du cristal CTAS s'arrête à 2 THz car seule la technique TDS a été utilisée.
Le coefficient d'absorption linéaire ne devrait pas être négligé dans le domaine THz car il va aussi conditionner l'énergie générée durant les expériences. C'est pourquoi les figures (4.4) à (4.7) rappellent les spectres en lumière polarisée de ce paramètre d'après [30, 31] pour les 8 cristaux sélectionnés. Les spectres d'absorption en lumière polarisée de CTAS et GeO2, sont montrés respectivement par les figures (2.27) et (3.3).

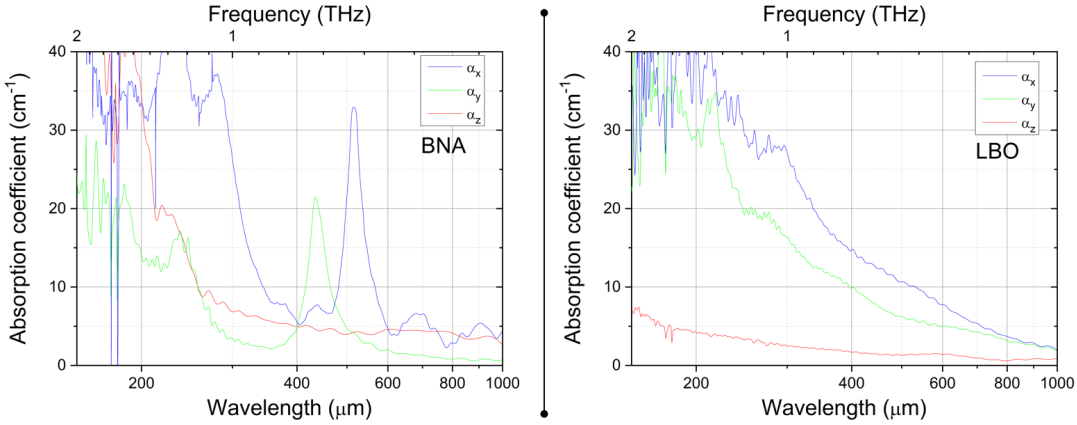

FIGURE 4.4 – *Spectres du coefficient d'absorption linéaire en lumière polarisée dans le domaine 0,1-2 THz des cristaux de BNA et LBO d'après [30, 31].*

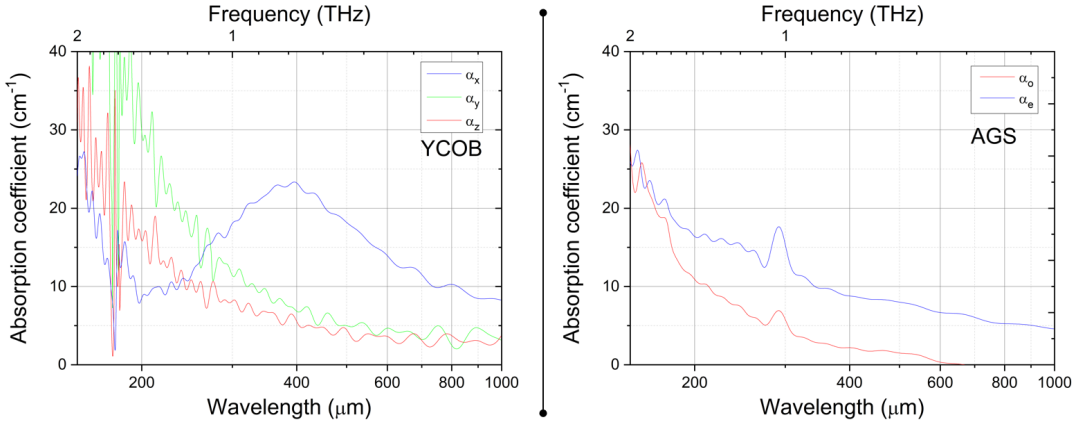

FIGURE 4.5 – *Spectres du coefficient d'absorption linéaire en lumière polarisée dans le domaine 0,1-2 THz des cristaux de YCOB et AGS d'après [30, 31].*

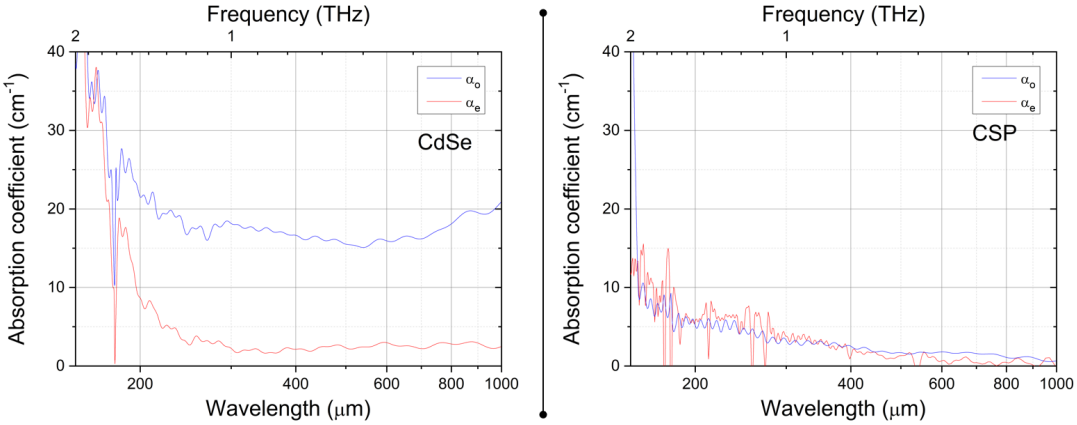

FIGURE 4.6 – *Spectres du coefficient d'absorption linéaire en lumière polarisée dans le domaine 0,1-2 THz des cristaux de CdSe et CSP d'après [30, 31].*

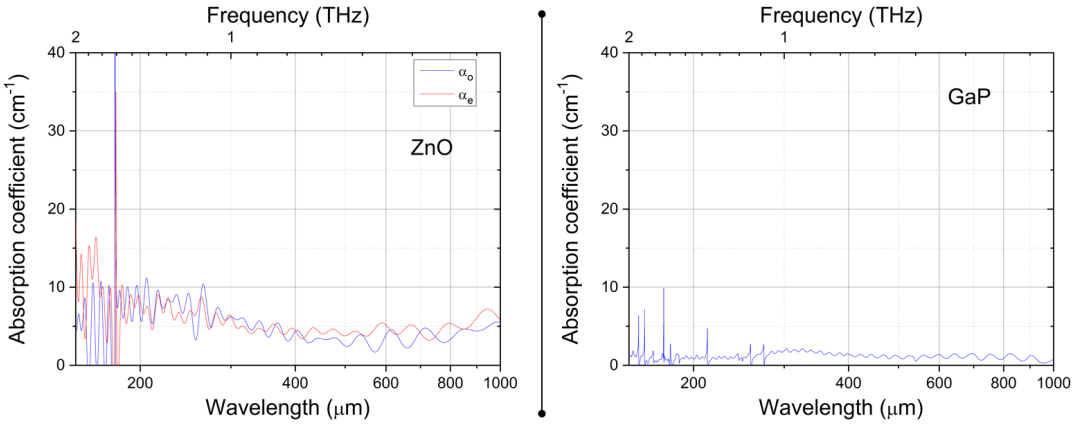

FIGURE 4.7 – *Spectres du coefficient d'absorption linéaire en lumière polarisée dans le domaine 0,1-2 THz des cristaux de ZnO et GaP d'après [30, 31].*

4.4 Indices de réfraction principaux dans le THz

Les figures (4.8) à (4.12) montrent les spectres des indices de réfraction principaux déterminés dans le domaine 0,1-2 THz pour les 10 cristaux non linéaires sélectionnés. Ce sont des données qui peuvent être utilisées telles quelles pour les 4 fréquences (0,5-1-1,5-2 THz) qui ont été sélectionnées pour les calculs de conditions d'accord de phase dans [31]. Mais nous avons voulu proposer une interpolation de ces données afin de manipuler des équations comme c'est le cas pour les indices de réfraction principaux sollicités dans le visible-infrarouge (voir tableaux 4.2 et 4.3). Nous avons fait le choix d'une interpolation avec une équation polynomiale à l'aide d'un programme Python, son diagramme synoptique est donné figure (4.13). Bien sur, il n'y a donc aucune signification physique associée aux formes finales retenues ni aux valeurs des meilleurs coefficients déterminés. D'autant plus que les meilleures formes ont nécessité parfois de plus d'une dizaine de coefficients et donc un ordre du polynôme élevé pour décrire au mieux les données expérimentales.

Dans le domaine de transparence THz des 10 cristaux non linéaires sélectionnés, la forme polynomiale générale suivante a été utilisée :

$$n(\lambda) = A_0 + A_1\lambda + A_2\lambda^2 + A_3\lambda^3 + .. + A_N\lambda^N \tag{4.1}$$

Les coefficients A_0, A_1 ,..A_N sont des nombres réels qui peuvent être positifs ou négatifs. N correspond au degré du polynôme le plus élevé. Pour tous les cristaux, la longueur d'onde maximale d'interpolation a été fixée à $\lambda = 1000\ \mu m$ ou de manière équivalente la fréquence minimale a été fixée à $0,3\ THz$. La motivation a été de s'affranchir des oscillations prononcées observées sur certains spectres d'indice de ces gammes spectrales. Ces oscillations sont une réelle difficulté pour parvenir à l'interpolation des données expérimentales avec

des degrés de polynômes raisonnables et éviter le phénomène d'*overfitting*. La fréquence maximale quant à elle, est spécifique à chaque cristal car elle est limitée par le domaine de transparence THz du cristal ou par la gamme spectrale de mesure TDS. Les figures (4.8) à (4.12) montrent les meilleurs résultats des interpolations des spectres des indices de réfraction principaux avec l'équation (4.1) et rappellent la valeur du degré du polynôme le plus élevé N qu'il a fallu utiliser. Nous avons décidé de ne pas donner la forme exacte de ces équations pour chaque cristal. Les équations polynomiales utilisées pour les 10 cristaux et leurs domaines de validité seront commentés après chaque figure.

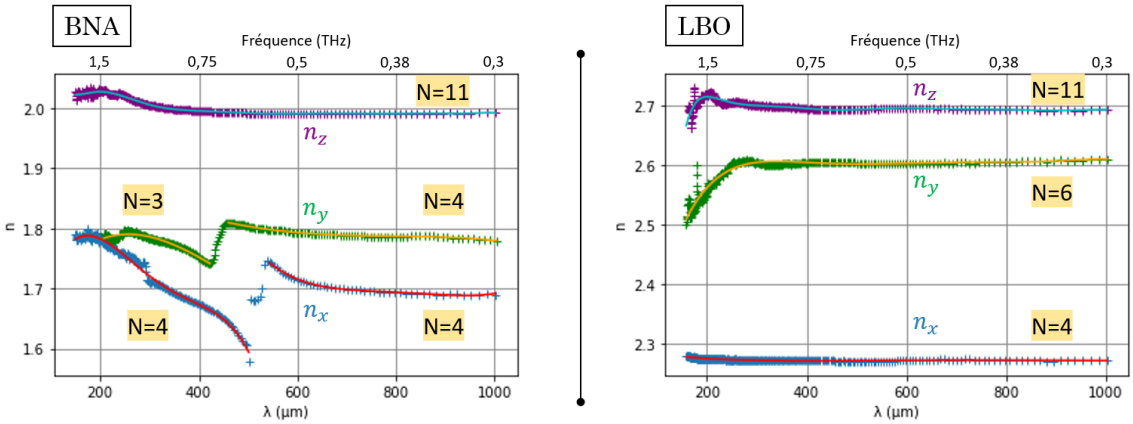

FIGURE 4.8 – *Interpolation des indices de réfraction principaux dans le domaine THz des cristaux biaxes positifs BNA et LBO.*

Concernant le cristal biaxe BNA, l'absorption linéaire montrée figure (4.4) gauche, rend compte d'un pic localisé entre 0,75 THz et 0,5 THz pour les deux valeurs principales α_x et α_y respectivement. Par conséquent ces pics impactent le comportement des indices de réfaction principaux dans le même domaine spectral, comme montré dans la figure (4.8) gauche. Comme attendu, la dispersion des indices de réfraction principaux n_x et n_y devient anormale. L'interpolation des indices a donc été réalisée en utilisant deux polynômes différents de part et d'autre du pic d'absorption. Les équations de dispersion du cristal BNA ont donc deux domaines de validité dans le THz qui de plus dépend de la valeur principale de l'indice de réfraction. Il vient :

$$n_x^{BNA}(\lambda) \in [150 - 500] + [540 - 1000]\ \mu m$$

$$n_y^{BNA}(\lambda) \in [207 - 420] + [460 - 1000]\ \mu m$$

$$n_z^{BNA}(\lambda) \in [150 - 1000]\ \mu m$$

Ce problème ne s'est pas présenté pour le cristal biaxe LBO comme montré dans la figure (4.8) droite, de sorte le même domaine de validité concerne ses trois indices de réfraction principaux. Il vient : $n_i^{LBO}(\lambda) \in [160 - 1000]\ \mu m$ avec $i = x, y, z$.

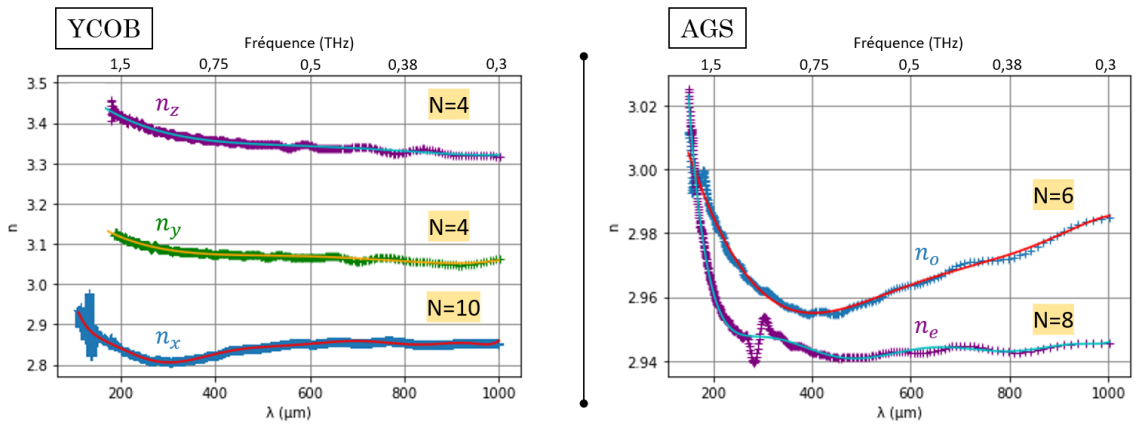

FIGURE 4.9 – *Interpolation des indices de réfraction principaux dans le domaine THz du cristal biaxe positif YCOB et du cristal uniaxe négatif AGS.*

Pour le cristal biaxe YCOB, les équations de dispersion des indices de réfraction principaux qui ont interpolé au mieux les spectres montrés dans la figure (4.9) gauche, sont valides dans trois gammes spectrales différentes qui sont : $n_x^{YCOB}(\lambda) \in [110 - 1000]\ \mu m$, $n_y^{YCOB}(\lambda) \in [186 - 1000]\ \mu m$ et $n_z^{YCOB}(\lambda) \in [180 - 1000]\ \mu m$.

Pour le cristal uniaxe AGS, la figure (4.5) de gauche montre un pic d'absorption que subit l'indice de réfraction principal n_e d'après la figure (4.9) de droite. Mais la forme polynomiale des équations de dispersion a pu être la même de part de d'autre du pic d'absorption. En revanche, leurs domaines de validité sont différents et il vient : $n_o^{AGS}(\lambda) \in [150 - 1000]\ \mu m$ et $n_e^{AGS}(\lambda) \in [(150 - 282] + [302 - 1000)]\ \mu m$.

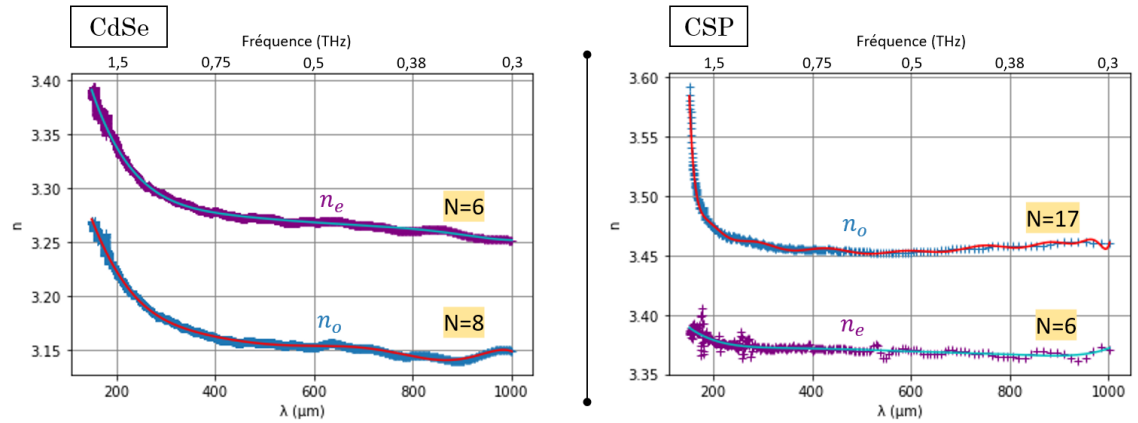

FIGURE 4.10 – *Interpolation des indices de réfraction principaux dans le domaine THz du cristal uniaxe positif CdSe et du cristal uniaxe négatif CSP.*

Suite à l'interpolation des spectres de la figure (4.10) gauche, les équations de dispersion qui décrivent le spectre des deux indices de réfraction principaux du cristal uniaxe CdSe,

sont toutes les deux valides dans la même gamme de longueurs d'onde $[150 - 1000]$ μm.

Pour le cristal uniaxe CSP, le degré polynomiale s'est avéré particulièrement élevé pour pouvoir décrire l'indice de réfraction principal ordinaire. Cela s'est avéré inévitable à proximité de $\lambda = 1000$ μm à cause d'une oscillation de la courbe d'interpolation ("overfitting") montrée figure (4.10) droite. Cependant les équations de dispersion proposées pour décrire les deux indices de réfraction principaux de ce cristal sont valides dans la même gamme de longueurs d'onde $[150 - 1000]$ μm.

Pour le cristal uniaxe CTAS, le domaine de validité du polynôme retenu pour interpoler au mieux les spectres des deux indices de réfraction principaux montrés dans la figure (4.11) gauche, est : $n_o^{CTAS}(\lambda) \in [130 - 1000]$ μm et $n_e^{CTAS}(\lambda) \in [150 - 1000]$ μm.

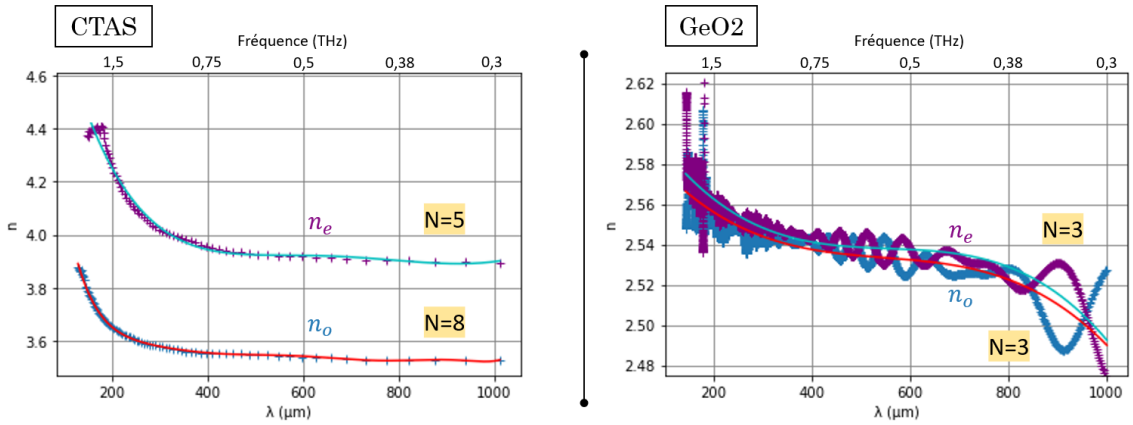

FIGURE 4.11 – *Interpolation des indices de réfraction principaux dans le domaine THz des cristaux uniaxes positifs CTAS et* $\alpha - GeO_2$.

Comparé à CTAS, $\alpha - GeO_2$ présente une biréfringence très faible. Cela n'a pas aidé son interpolation en plus des oscillations particulièrement fortes qui apparaissent aux longueurs d'onde élevées comme montré dans la figure (4.11) de droite. Il s'agit probablement d'un cas typique où la lame testée a été trop fine ($L_{GeO2} = 0,48$ mm d'après [30]) ce qui impliquerait que lors du traitement des données, l'effet Fabry-Pérot n'ait pas pu être supprimé (voir la partie 2.4 du chapitre 2). Cependant, l'interpolation a tout de même rendu compte que $n_o < n_e$ sur toute la plage spectrale extrapolée, en accord avec le signe du cristal déterminé dans le visible-infrarouge. Un degré de polynôme faible ($N = 3$) a permis d'obtenir une courbe de tendance plutôt qu'une interpolation des oscillations de sorte que le domaine de validité des équations est finalement $[142 - 1000]$ μm pour les deux indices de réfraction principaux. Néanmoins une nouvelle mesure de ce spectre avec une lame bien plus épaisse serait recommandée.

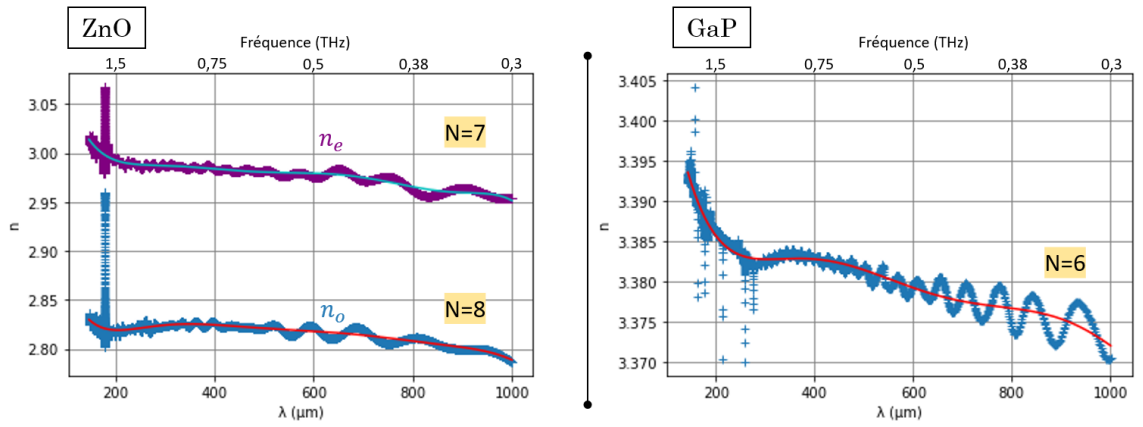

FIGURE 4.12 – *Interpolation des indices de réfraction principaux dans le domaine THz du cristal uniaxe positif ZnO et du cristal isotrope GaP.*

D'après la figure (4.7) gauche, le cristal uniaxe ZnO présente un pic proche de $\lambda = 178\ \mu m$ qui pourrait être interprété comme un pic d'absorption très fin ou encore un artefact de mesure. Il est observé sur une gamme spectrale tellement fine, tout au plus 4 μm, que cela irait en faveur de la seconde interprétation. Le domaine de validité des deux équations qui décrivent le mieux le spectre de ses deux indices de réfraction principaux est $[147 - 1000]\ \mu m$.

Le cristal isotrope, GaP comporte également des artefacts de mesure à proximité de $\lambda = 200\ \mu m$ et aussi des oscillations comme montré dans la figure (4.12) droite. L'interpolation du spectre de son indice de réfraction est ici valide pour le domaine de longueurs d'onde $[142 - 1000]\ \mu m$.

A noter que l'interpolation de tous les spectres THz des indices de réfaction principaux des 10 cristaux sélectionnés, n'a pas impacté le fait que leurs valeurs ont été déterminées avec une précision de 10^{-3}, étant donné que la technique TDS a été utilisée. En revanche, elle offre l'avantage de pourvoir permettre de calculer les conditions d'accord de phase pour toutes les longueurs d'onde du domaine de transparence THz ce qui s'avère primordial pour des calculs avec toutes les composantes de Fourier possibles d'une même impulsion femtoseconde capable de générer une onde THZ polychromatique en conditions d'accord de phase. L'interpolation des spectres des valeurs principales du coefficient d'absorption linéaire aurait pu être proposée en adoptant la même démarche. Nous ne l'avons pas fait par manque de temps tout en sachant que ce paramètre n'a pas été exploité dans la partie théorique qui suit.

Dans la partie suivante, un calcul des conditions d'accord de phase pour la génération d'une onde THz sont reconsidérés dans les 10 cristaux non linéaires sélectionnés. Comparé

à la référence [31], nous avons utilisé les équations qui décrivent la variation des indices de réfraction principaux aussi bien dans les domaines de transparence visible-infrarouge que THz pour tous les cristaux. Les conditions d'accord de phase calculées seront comparées à celles de la référence [31] qui avaient utilisé des valeurs discrètes des indices de réfraction principaux dans le THz. Cette comparaison aura l'avantage de permettre de vérifier la fiabilité et l'intérêt de nos équations. Les calculs de conditions d'accord de phase avec nos équations permettront de préparer les expériences qui suivent quelque soit le régime temporel envisagé. Mais il faut garder à l'esprit que leur précision est limitée par celle des indices de réfraction principaux dans le THz soit 10^{-3}.

4.5 Approche théorique

Cette partie détaille les calculs réalisés pour trouver des signatures de condition d'accord de phase pour la génération d'une onde THz à partir d'un processus du second ordre de différence de fréquences, DFG1. L'accord de phase est identifié si la condition $\Delta k = 0$ est vérifiée. Il s'agit de trouver tous les couples de longueurs d'onde incidentes λ_2 et λ_3 solutions de cette condition pour des valeurs de λ_1 fixées, ou de manière équivalentes de fréquences ν_1 fixées, sachant que les trois longueurs d'onde sont reliées par la conservation de l'énergie $\frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_3} - \frac{1}{\lambda_1}$. Pour chaque valeur de ν_1 fixée, la seule variable pour la recherche de conditions d'accord de phase, est donc une des deux longueurs d'onde incidentes, par exemple λ_3.

La référence [31] s'est intéressée aux 4 fréquences 0,5-1-1,5-2 THz. Les orientations sans effet de double réfraction choisies ainsi que les types associés à un coefficient effectif non nuls ont été résumés dans le tableau 4.1 pour les 8 cristaux non linéaires déjà sélectionnés dans [31]. D'après l'équation (1.32), les calculs de Δk utilisent :
-la valeur des indices de réfraction principaux à la longueur d'onde générée du domaine de transparence THz du cristal étudié qui est notée λ_1.
-la valeur des indices de réfraction principaux aux deux longueurs d'onde incidentes proches du domaine de transparence ultraviolet-infrarouge du cristal étudié qui sont notées λ_2 et λ_3.

La longueur de cohérence définie par $l_c = \frac{\pi}{\Delta k}$ a été calculée en fonction de Δk décrit par l'équation (1.32). La signature d'une condition d'accord de phase correspond à $\Delta k = 0$ donc à une longueur de cohérence l_c infinie. C'est ce qui a été cherché pour les 8 cristaux non linéaires sélectionnés dans [31].

Nous avons choisi dans notre cas de rechercher les signatures de conditions d'accord de phase à partir de la variation de l'énergie normalisée comme représentée figure (1.10) du chapitre 1. Elle prend en compte les différentes épaisseurs des échantillons et rend compte de l'acceptance spectrale. Cela a l'avantage de pouvoir prédire directement les mesures

expérimentales qui doivent être réalisées pour identifier une condition d'accord de phase. Le diagramme synoptique (4.13) résume les différentes étapes du programme Python qui a aussi bien concerné l'interpolation de la dispersion des indices de réfraction principaux THz que le calcul des conditions d'accord de phase.

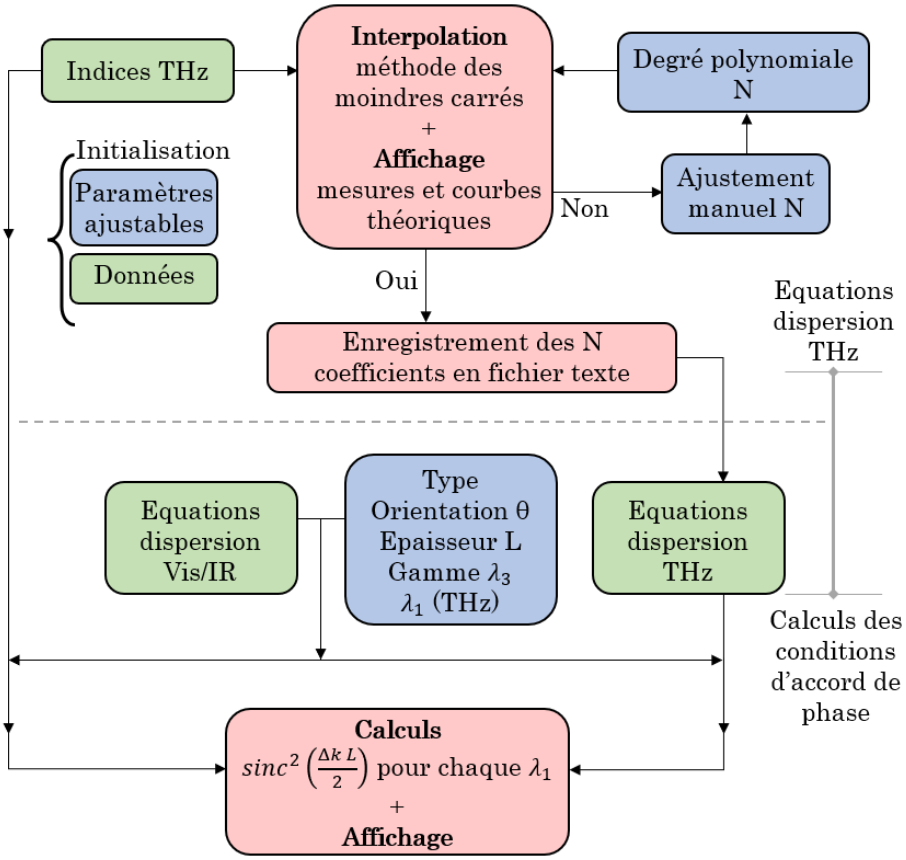

FIGURE 4.13 – *Diagramme synoptique du programme Python pour l'interpolation des spectres d'indices de réfraction THz et pour le calcul des conditions d'accord de phase pour la génération d'onde THz.*

Pour chaque cristal, un programme Python lui est dédié et fait appel à ses données précédemment cités. Il a fallu renseigner l'orientation sélectionnée et l'épaisseur de la lame, et les équations de dispersion des indices impliqués selon le type retenu. Le domaine de variation de la longueur d'onde λ_3 est limité au domaine validité des équations de dispersion et également à la gamme spectrale de notre source accordable. Cette dernière est théoriquement comprise entre $0,46\ \mu m$ et $2,6\ \mu m$. Les longueurs d'ondes THz (λ_1) sont choisies pour appartenir au domaine de transparence THz de tous les cristaux. De façon générale, nous visons les fréquences 0,3-0,5-1-1,5-2 THz correspondant aux longueurs d'onde respectives 1000-600-300-200-150 μm. La valeur de λ_2 est ensuite déduite de la conservation de l'énergie $\frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_3} - \frac{1}{\lambda_1}$. D'après la discussion de la partie 1.2.6 du chapitre

1, il s'agit de calculer $sinc^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right)$ qui sera représenté en fonction de λ_3. A noter que la validité des équations de dispersion polynomiales THz a pu être testée avec le programme qui permet aussi de réaliser les calculs des conditions d'accord de phase en utilisant les valeurs discrètes des indices de réfraction principaux THz comme dans [31].

Cette démarche sera appliquée aux calculs pour les 8 cristaux déjà sélectionnés dans un premier temps. Viendront ensuite les deux cristaux CTAS et GeO2 étudiés dans les chapitres 2 et 3 dont les conditions d'accord de phase pour la génération THz par DFG1 n'ont jamais été encore calculées.

4.5.1 Calculs des conditions d'accord de phase des 8 cristaux

Les calculs de DFG1 sont montrés dans les figures suivantes où les tracés de couleurs distinguent les conditions d'accord de phase que la fréquence THz a pour valeur 0,3 (violet), 0,5 (rouge), 1 (vert), 1,5 (orange) ou 2 (bleu). Ces tracés rendent compte des calculs qui ont utilisé les équations de dispersion des tableaux 4.2 et 4.3 pour $\lambda_{2,3}$ et celles issues de la partie 4.4 pour λ_1. Les figures rappellent aussi l'épaisseur du cristal considérée issue des figures (4.1) et (4.2). Les traits noirs en pointillés correspondent aux mêmes calculs mais avec les valeurs discrètes des indices de réfraction principaux dans le domaine THz issues de [31].

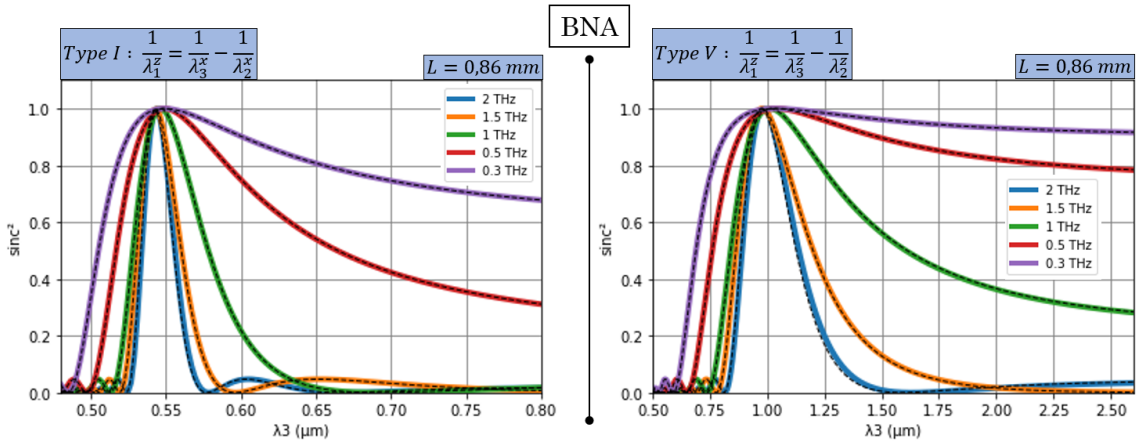

FIGURE 4.14 – *Calcul des conditions d'accord de phase de DFG1 de type I et V dans le cristal de BNA orienté selon $\theta = 90°$ et $\phi = 90°$.*

Pour le cristal biaxe positif BNA orienté selon l'axe diélectrique y, la figure (4.14) de gauche montre des conditions d'accord de phase possibles pour le type I $\left(\frac{1}{\lambda_1^z} = \frac{1}{\lambda_3^x} - \frac{1}{\lambda_2^x}\right)$. Elles ont été trouvées pour les mêmes longueurs d'onde incidentes λ_3 localisées autour de $0,55\ \mu m$, quelque soit la fréquence THz visée. Si la configuration de polarisation correspond

au type V $\left(\frac{1}{\lambda_1^z} = \frac{1}{\lambda_3^z} - \frac{1}{\lambda_2^z}\right)$, alors les calculs montrent le même comportement mais pour des mêmes valeurs λ_3 localisées autour de 1 μm (voir figure (4.14) de droite). On peut donc considérer qu'avec une source femtoseconde, toutes ces valeurs de génération THz forment une génération large bande de $0,3$ à 2 THz.

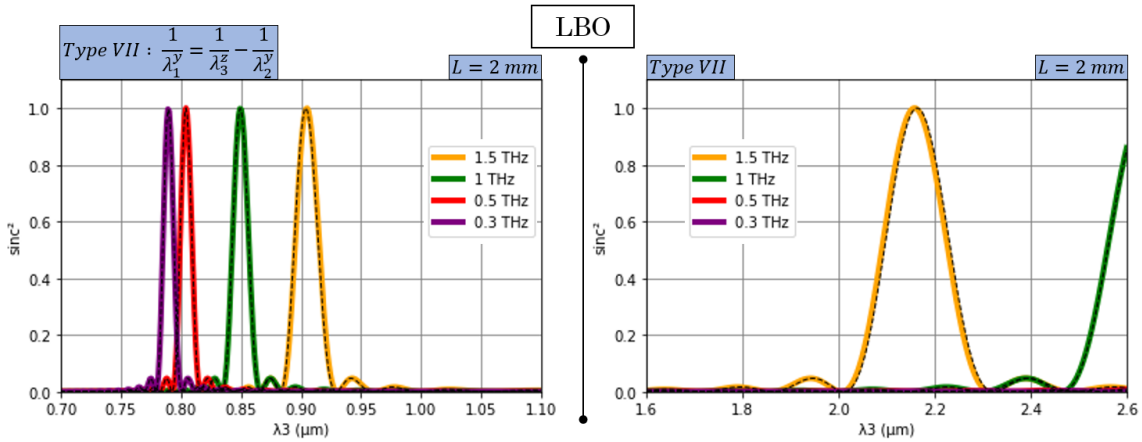

FIGURE 4.15 – *Calcul des conditions d'accord de phase de DFG1 type VII dans le cristal de LBO orientés selon $\theta = 90°$ et $\phi = 0°$.*

Pour ce second cristal biaxe positif, LBO orienté selon l'axe diélectrique x, la figure (4.15) de gauche montre les solutions d'accord de phase trouvées pour le type VII $\left(\frac{1}{\lambda_1^y} = \frac{1}{\lambda_3^z} - \frac{1}{\lambda_2^y}\right)$. Les longueurs d'onde incidentes λ_3 sont localisées entre $0,8$ et $0,9$ μm mais également au-delà de 2 μm pour 1,5 THz comme indiqué dans la figure (4.15) de droite. Il y a donc des solutions doubles pour cette même orientation et type. Ici, la valeur de la fréquence THz générée dépend beaucoup de la gamme des longueurs d'onde incidentes $\lambda_{2,3}$. On peut donc considérer qu'avec une source femtoseconde, moins de composantes de Fourier seront simultanément sollicitées en conditions d'accord de phase de sorte que le spectre THz devrait être étroit. Nous n'avons pas retrouvé les calculs de [31] pour ce cristal. L'erreur provient du type calculé, qui s'avère être III $\left(\frac{1}{\lambda_1^y} = \frac{1}{\lambda_3^y} - \frac{1}{\lambda_2^z}\right)$ au lieu de VII.

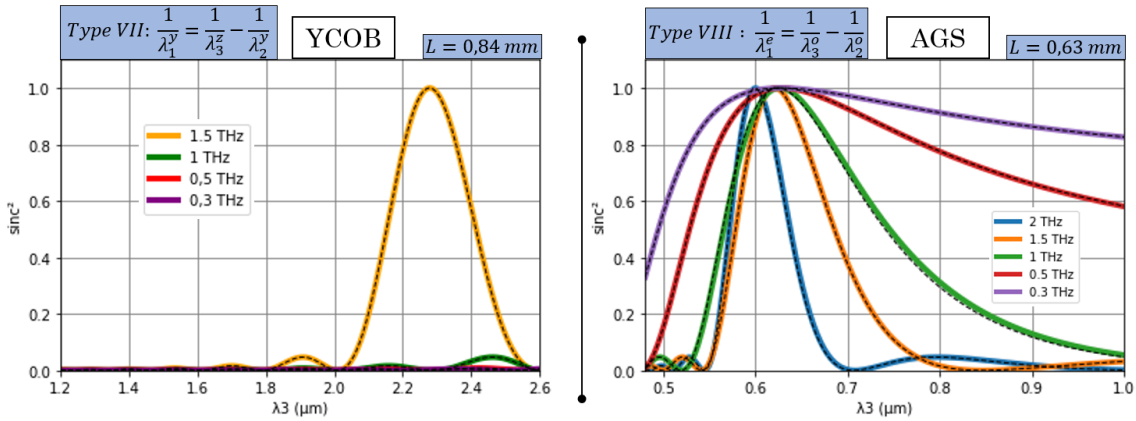

FIGURE 4.16 – *Calcul des conditions d'accord de phase de DFG1 dans les cristaux de YCOB ($\theta = 90°$ et $\phi = 0°$) en type VII et AGS ($\theta = 90°$ et $\phi = 45°$) en type VIII.*

Concernant le cristal biaxe positif YCOB orienté selon l'axe diélectrique x, la figure (4.16) de gauche montre que comme pour LBO, des conditions d'accord de phase pour le type VII avec des longueurs d'onde λ_3 incidentes proches de $2,2\ \mu m$ uniquement pour 1,5 THz généré. Le spectre THz devrait donc être une bande étroite. Nous n'avons pas retrouvé les calculs de [31] où par erreur le type III au lieu de VII a été sollicité avec en plus, une inversion des indices n_y et n_z.

Pour le cristal uniaxe négatif AGS orienté selon la direction $\theta = 90°$ et $\phi = 45°$, la figure (4.16) de droite montre des conditions d'accord de phase en type VIII $\left(\frac{1}{\lambda_1^e} = \frac{1}{\lambda_3^o} - \frac{1}{\lambda_2^o}\right)$. Les longueurs d'onde incidentes λ_3 sont centrées à proximité de $0,6\ \mu m$, quelque soit la fréquence THz visée. Donc d'après les calculs, la génération THz sera polychromatique large bande entre $0,3$ à $2\ THz$.

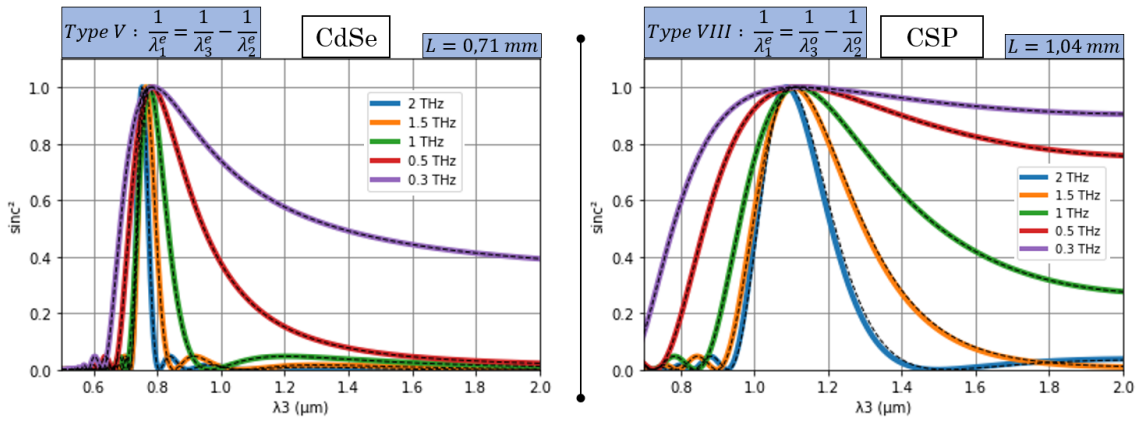

FIGURE 4.17 – *Calcul des conditions d'accord de phase de DFG1 dans les cristaux de CdSe ($\theta = 90°$ et $\phi = 0°$) en type V et de CSP ($\theta = 90°$ et $\phi = 45°$) en type VIII.*

Pour le cristal uniaxe positif CdSe orienté selon l'axe diélectrique x, la figure (4.17) de gauche montre que les solutions d'accord de phase en type V $\left(\frac{1}{\lambda_1^e} = \frac{1}{\lambda_3^e} - \frac{1}{\lambda_2^e}\right)$ sont centrées autour $0,78\ \mu m$ en termes de longueur d'onde incidente λ_3. Mais cela est trop proche de la coupure de transmission du cristal dans le visible (tableau 1.1), impliquant donc un risque d'endommagement. Les autres Types ne proposent pas de solution. De plus, les solutions trouvées ne sont pas en accord avec celles décrites dans l'article probablement à cause d'une erreur d'unité.

Pour le cristal uniaxe négatif CSP orienté selon $\theta = 90°$ et $\phi = 45°$, la figure (4.17) de droite montre des solutions d'accord de phase en type VIII $\left(\frac{1}{\lambda_1^e} = \frac{1}{\lambda_3^o} - \frac{1}{\lambda_2^o}\right)$. Elles sont centrées sur des mêmes longueurs d'onde λ_3 valant $1,1\ \mu m$, indiquant donc une génération THz polychromatique large bande.

Un article récent a rapporté des équations de dispersion THz pour ce cristal valable de 0,2 à 2 THz [90] selon la forme : $n_i^2 = A_i + \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i}$ avec $i = o, e$. En utilisant ces équations, les calculs sont identiques pour les longueurs d'ondes THz testées comme montré dans la figure (4.18). Les paramètres utilisés sont identiques aux calculs de la figure (4.17) de droite. Il sera donc intéressant à l'avenir d'interpoler nos 10 cristaux en utilisant ce type de modèle d'équation de dispersion qui peut avoir une signification physique.

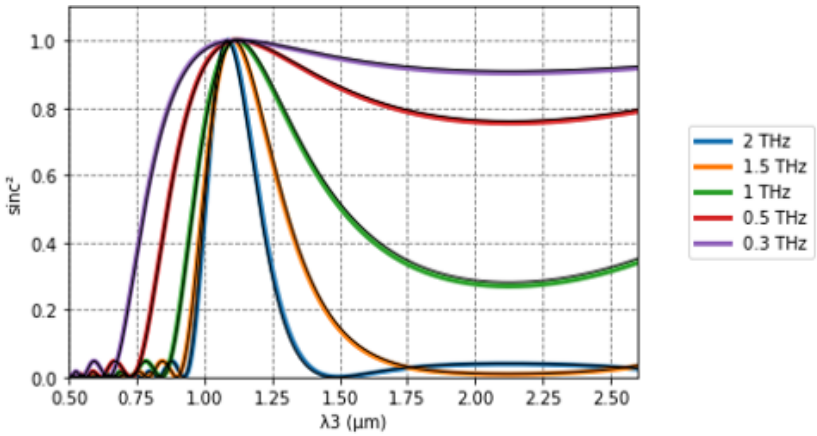

FIGURE 4.18 – *Comparaison des équations de dispersion THz du cristal CSP issues de ces travaux (courbes de couleurs) et de l'article [90] (courbes en noir).*

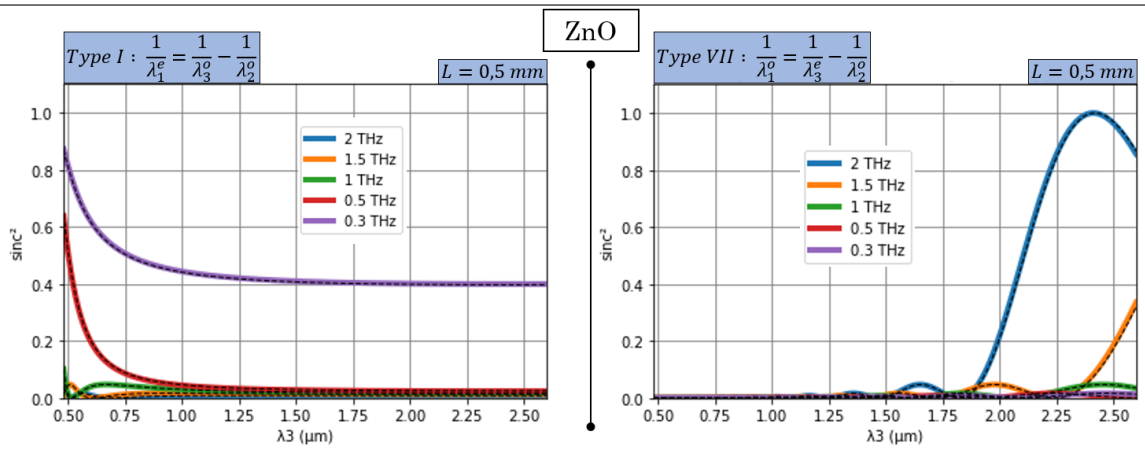

FIGURE 4.19 – *Calcul des conditions d'accord de phase de DFG1 dans le cristal de ZnO selon la direction $\theta = 90°$ et $\phi = 90°$ en type I et VII.*

Comme le montre la figure (4.19) de gauche, le cristal uniaxe positif ZnO orienté selon $\theta = 90°$ et $\phi = 90°$ ne propose pas de solution d'accord de phase en type I $\left(\frac{1}{\lambda_1^e} = \frac{1}{\lambda_3^o} - \frac{1}{\lambda_2^o}\right)$. C'est en désaccord avec l'article [31], nous avons utilisé les équations de dispersion visible-infrarouge du tableau 4.3. Néanmoins selon cette direction de propagation, le processus de type VII $\left(\frac{1}{\lambda_1^o} = \frac{1}{\lambda_3^e} - \frac{1}{\lambda_2^o}\right)$ est possible en conditions d'accord de phase comme le montre la figure (4.19) de droite. Son coefficient effectif associé est $\chi_{eff}^{ZnO\ VII} = \chi_{zxx}$ d'après sa classe de symétrie et l'orientation du cristal. D'après le calcul, il est seulement possible de générer 2 THz selon le type VII pour des longueurs d'onde λ_3 autour de $2,3\ \mu m$. Soit une génération THz de bande étroite.

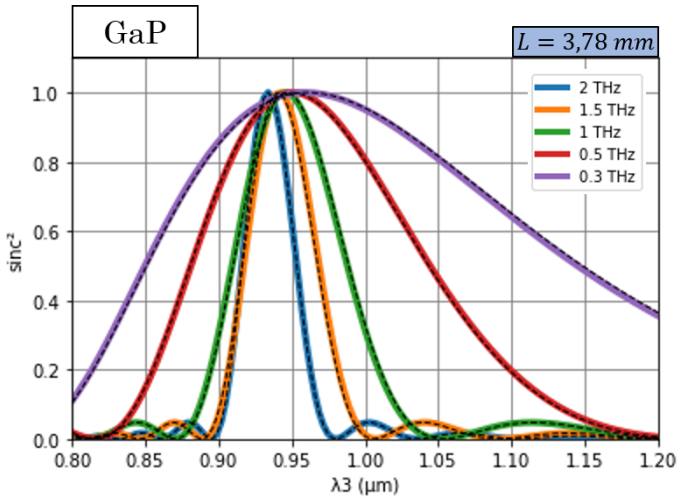

FIGURE 4.20 – *Calcul des conditions d'accord de phase de DFG dans le cristal de GaP selon la direction $\theta = 90°$ et $\phi = 90°$.*

Pour le cristal isotrope GaP orienté selon la direction $\theta = 90°$ et $\phi = 90°$, la figure (4.20) montre des conditions d'accord de phase pour des longueurs d'onde incidentes λ_3 centrées autour de $0,95\ \mu m$. La génération THz est donc polychromatique large bande.

Sur l'ensemble des calculs pour ces 8 cristaux, les équations de dispersion THz déterminées dans la partie 4.4 montrent une grande correspondance avec les valeurs discrètes des indices de réfraction principaux THz. Le cas du cristal de CSP indique un nouveau modèle d'équation de dispersion THz plus physique qu'il serait intéressant d'appliquer sur les 10 cristaux pour la suite.

4.5.2 Calculs des conditions d'accord de phase de CTAS et $\alpha - GeO_2$

Pour les deux nouveaux cristaux CTAS et $\alpha - GeO_2$, aucun calcul de conditions d'accord de phase pour la génération THz par DFG1 n'a jamais été réalisé. Avec les équations (1.12), (1.31), le tableau 1.1 du chapitre 1 et l'équation (2.8) du chapitre 2, nous avons calculé les expressions analytiques des coefficients effectifs associés aux 8 types possibles de processus (voir tableau 1.4) en fonction des cordonnées sphériques θ et ϕ. Elles sont données dans le tableau 4.4. Elles peuvent être associées à la fois à la DFG1 de CTAS et de $\alpha - GeO_2$ car ces deux cristaux ont le même système cristallin, trigonal *32*. Ils sont aussi tous les deux uniaxes positifs.

DFG 1	Coefficient effectif χ_{eff}
Type I	$\chi_{xxx}(\lambda_1)cos[\theta - \rho_1]\ cos3\phi$
Type II	-$\chi_{xxx}(\lambda_1)cos[\theta - \rho_1]\ cos[\theta - \rho_2]\ sin3\phi$
Type III	$\chi_{xxx}(\lambda_1)cos[\theta - \rho_2]\ cos3\phi$
Type IV	$\chi_{xxx}(\lambda_1)\ sin3\phi$
Type V	-$\chi_{xxx}(\lambda_1)cos[\theta - \rho_1]\ cos[\theta - \rho_2]\ cos[\theta - \rho_3]\ cos3\phi$
Type VI	-$\chi_{xxx}(\lambda_1)cos[\theta - \rho_1]\ cos[\theta - \rho_3]\ sin3\phi$
Type VII	$\chi_{xxx}(\lambda_1)cos[\theta - \rho_3]\ cos3\phi$
Type VIII	-$\chi_{xxx}(\lambda_1)cos[\theta - \rho_2]\ cos[\theta - \rho_3]\ sin3\phi$

TABLE 4.4 – Coefficient effectif associé aux 8 types de processus de DFG1 pour un cristal trigonal *32* et uniaxe positif.

Dans le tableau 4.4, ρ_i correspond à l'angle de double réfraction aux longueurs d'onde λ_i avec $i = 1, 2, 3$. Il est décrit par l'équation (1.14) du chapitre 1. Les coefficients effectifs peuvent se diviser en deux catégories : les premiers ont une valeur maximale pour $\phi = 0°$, soit dans le plan diélectrique (x, z). Ils sont surlignés en bleu. Les seconds ont quant à eux, une valeur optimale selon le plan (y, z), soit $\phi = 90°$.

Comme pour les autres cristaux, l'orientation de CTAS et de $\alpha - GeO_2$ a été limitée aux directions du repère diélectrique (x, y, z) sans effet de double réfraction ($\rho_i = 0$) afin qu'il n'y ait pas d'atténuation due à cet effet sur l'énergie THz générée. Il s'agit

de l'axe z et de toutes les directions du plan (x, y) où $\theta = 90°$ pour ces deux cristaux uniaxes. Avec cette restriction, le tableau 4.4 montre clairement que seul le type IV de DFG1 a un coefficient effectif non nul. Comme ce type sollicite uniquement l'indice ordinaire n_o, les calculs seront faits indépendamment des directions qui sont toutes équivalentes.

La figure (4.21) montre donc le calcul de la fonction $sinc^2\left(\frac{\Delta kL}{2}\right)$ pour le type IV $\left(\frac{1}{\lambda_1^o} = \frac{1}{\lambda_3^o} - \frac{1}{\lambda_2^o}\right)$ qui est représentée en fonction de λ_3. Elle concerne un cristal de 0,8 mm d'épaisseur et orienté dans une direction quelconque de CTAS (figure de gauche) et $\alpha - GeO_2$ (figure de droite). Elle montre qu'il n'y a pas de condition d'accord de phase pour des valeurs de λ_3 comprises entre $0,48$ et $2,6$ μm pour les deux cristaux.

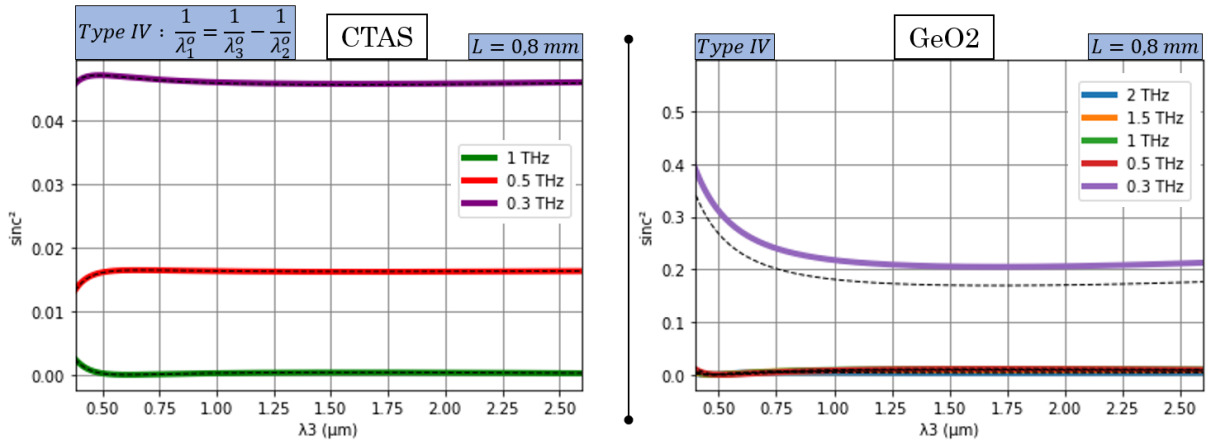

FIGURE 4.21 – *Calculs des conditions d'accord de phase pour la DFG1 Type IV dans le cristaux uniaxes positifs de CTAS et $\alpha - GeO_2$.*

Étant donné ce résultat, nous avons recherché des solutions en levant les contraintes sur la valeur de l'angle $\theta = 0°$ ou $\theta = 90°$ qui décrivent l'axe z et le plan (x, y) respectivement. Néanmoins, nous avons par la suite sélectionné les coefficients effectifs qui dépendent le moins de l'angle θ où la quantité $cos[\theta - \rho_i]$ apparaît une seule fois. C'est le cas pour les types I, III et VII comme montré par le tableau 4.4 où la nappe extraordinaire est sollicitée à une seule longueur d'onde (λ_i). Parmi ces trois types, uniquement le VII $\left(\frac{1}{\lambda_1^o} = \frac{1}{\lambda_3^e} - \frac{1}{\lambda_2^o}\right)$ propose des solutions d'accord de phase dans le plan (x, z) des cristaux CTAS et $\alpha - GeO_2$.

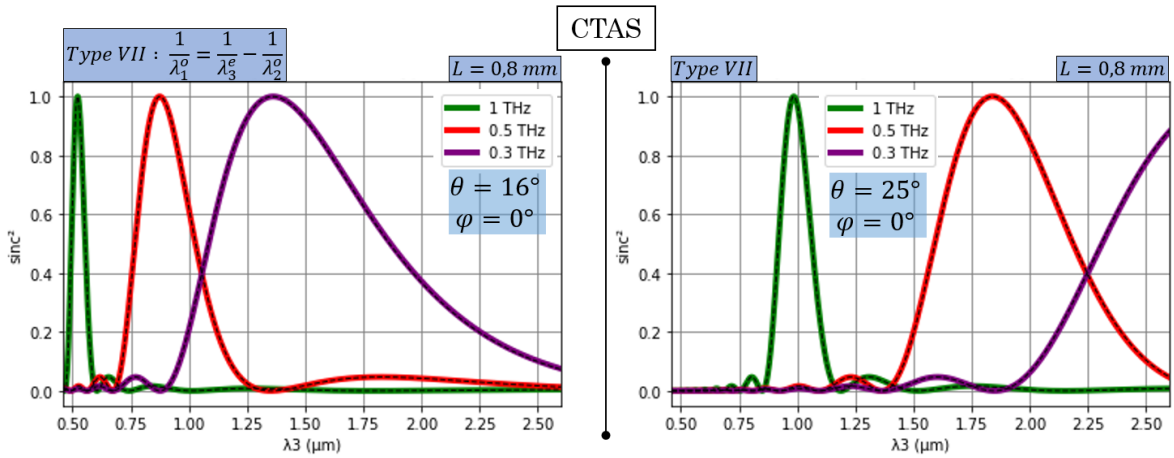

FIGURE 4.22 – *Calculs pour la DFG1 Type VII dans le cristal de CTAS dans le plan (x, z) à $\theta = 16°$ (gauche) et à $\theta = 25°$ (droite).*

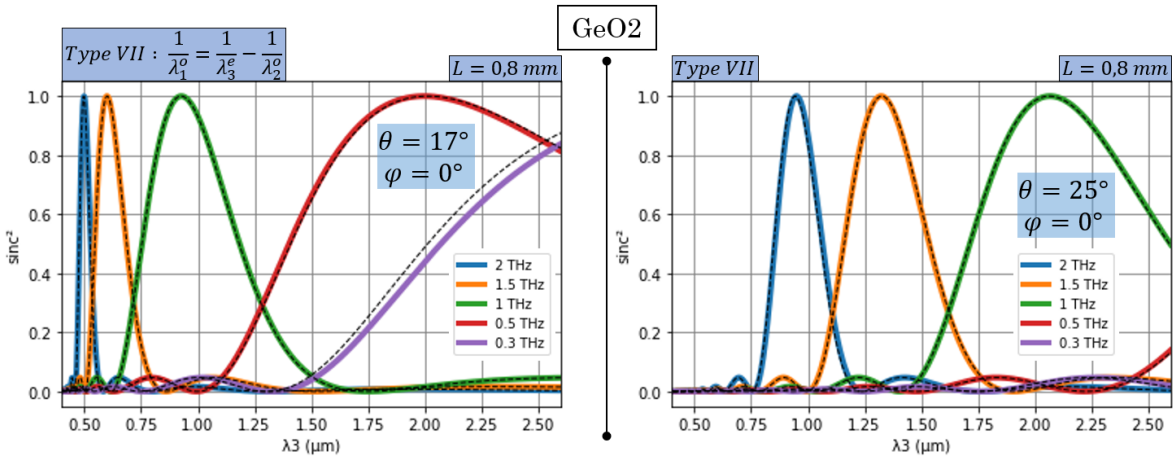

FIGURE 4.23 – *Calculs pour la DFG1 Type VII dans le cristal de $\alpha - GeO_2$ dans le plan (x, z) à $\theta = 17°$ (gauche) et à $\theta = 25°$ (droite).*

Pour CTAS, plusieurs directions d'accord de phase θ sont possibles pour une génération 0,3, 0,5 et 1 THz comme le montre la figure (4.22). Pour $\theta = 16°$ et $\phi = 0°$, toute la fenêtre de transparence THz peut être couverte pour des longueurs d'onde incidentes comprises entre $0,5\ \mu m$ et $2,6\ \mu m$. En augmentant la valeur de θ à 25° par exemple ($\phi = 0°$), la figure (4.22) de droite montre que les solutions se décalent vers des plus grandes valeurs de longueurs d'onde. A partir des équations de dispersion de CTAS du chapitre 2 et de l'équation (1.14), il est possible de calculer l'angle ρ_3 afin de déterminer son impact sur le coefficient effectif. Avec $\theta = 16°$ et des valeurs successives de $\lambda_3 = 0,52 - 0,87 - 1,36\ \mu m$ qui génèrent $1 - 0,5 - 0,3\ THz$ respectivement, l'angle de double réfraction vaut $\rho_3 = 0,77 - 0,65 - 0,61°$. Cela implique que le coefficient effectif est multiplié par en moyenne $0,96$ pour $\theta = 16°$ et $\phi = 0°$. Il subit donc une diminution de 4% qui est élevée au carré dans l'énergie finale

générée voir équation (1.28). Elle atteindra 18% pour $\theta = 25°$.

Le cristal $\alpha - GeO_2$ a montré aussi plusieurs directions d'accord de phase θ en type VII. Nous avons fait le choix de fixer $\theta = 17°$ dans un premier temps pour exploiter une génération de 0,5 à 2 THz. Dans ce cas, la valeur moyenne est encore de $\rho_3 = 0,6°$ correspondant également à une diminution d'environ 4% sur le coefficient effectif.
Pour $\theta = 25°$, les solutions se déplacent en plus grande valeurs de longueurs d'onde comme pour CTAS. Cependant, $\alpha - GeO_2$ a l'avantage d'une fenêtre de transparence qui atteint 6 THz. On peut donc supposer que des solutions d'accord de phase sont possibles pour des plus grandes fréquences THz pour la gamme $0,48 - 0,75$ μm de λ_3. A noter tout de même que la diminution sur le coefficient effectif vaut en moyenne 9%.
La figure (4.23) de gauche montre une différence notable entre les deux méthodes de calculs qui génèrent 0,3 THz à $\theta = 17°$. Cela provient du fait que les équations polynomiales n'ont pas pris en compte les oscillations des indices de réfraction contrairement aux données discrètes, comme montré dans la figure (4.11) de droite.

Finalement, on peut donc imaginer utiliser les deux cristaux CTAS et $\alpha - GeO_2$ en adaptant l'angle θ en fonction de la fréquence THz générée souhaitée et de la source accordable à disposition. Prenons l'exemple de GeO2 et de la figure (4.23). Une génération à 2 THz peut être obtenue, avec une source émettant autour de $0,5$ μm pour un angle de $\theta = 17°$ ou de $0,9$ μm pour $\theta = 25°$.

4.5.3 Bilan sur les calculs de conditions d'accord de phase

Finalement, deux informations ressortent de ces calculs. La première est que d'après l'équation Δk (1.32), c'est l'écart entre les longueurs d'onde λ_2 et λ_3, et leurs indices associés qui fixent en grande partie les conditions d'accord de phase. La précision actuelle de 10^{-4} des indices de réfraction dans le domaine visible-infrarouge est donc primordiale contrairement à celle dans le domaine THz, qui est égale à 10^{-3}. Les solutions d'accord de phase calculées devraient donc être fiables, ce qui reste à confirmer par les résultats expérimentaux.

La seconde information est qu'il est possible de prédire trois gammes de longueurs d'onde incidentes pour générer en conditions d'accord de phase du THz par DFG1 dans les 10 cristaux. La première regroupe les cristaux offrant des solutions entre $0,4$ et $0,9$ μm. La seconde est comprise entre $0,9$ et $1,6$ μm. La dernière s'étend de $1,6$ à $2,6$ μm. Le tableau 4.5 attribue à chacun des cristaux ses gammes spectrales de longueurs d'onde incidentes dont il faudra disposer expérimentalement et précise si la génération THz sera bande large (**BL**) ou bande étroite (**BE**).

Cristal	$0,4-0,9\ \mu m$	$0,9-1,6\ \mu m$	$1,6-2,6\ \mu m$
BNA	BL	BL	
LBO	BE		BE
YCOB			BE
AGS	BL		
CdSe	BL		
CSP		BL	
CTAS	BE	BE	
GeO2	BE	BE	BE
ZnO			BE
GaP		BL	

TABLE 4.5 – Récapitulatif des familles de longueurs d'onde incidentes pour une génération THz par DFG1 en conditions d'accord de phase dans les 10 cristaux. Il est aussi précisé si une bande THz large (BL) ou étroite (BE) est générée.

4.6 Approche expérimentale

Comme déjà dit en introduction, nous allons tester deux configurations expérimentales pour générer une onde THz directement dans un cristal non linéaire. Leur différence a été liée au régime temporel de la source utilisée pour générer les deux ondes incidentes très proches. La première configuration provient de la source nanoseconde/picoseconde avec une longueur d'onde incidente accordable et l'autre fixe. La génération d'une onde THz avec un spectre quasi-monochromatique et accordable est attendue. La seconde configuration correspond à deux longueurs d'onde incidentes parmi toutes les composantes de Fourier d'une même impulsion femtoseconde accordable pour la génération d'une onde THz de spectre polychromatique.

Dans le régime nanoseconde/picoseconde, nous avons voulu utiliser la source accordable OPO PPLN mentionnée dans la partie 3.4.1.1 et la source OPG picoseconde décrite dans la partie 2.3.5.3 et par la figure (2.12). Un signal THz a pu être détecté uniquement avec le cristal BNA pour des longueurs d'onde incidentes proches de $\lambda = 1,064\ \mu m$ émises par l'OPG. Cependant, un endommagement systématique du cristal a été observé dès que l'énergie des deux faisceaux incidents permettait d'observer un signal THz. Nous avons donc du renoncer à ce régime temporel et utiliser une source accordable femtoseconde dont les caractéristiques sont présentées dans la partie suivante.

4.6.1 Source accordable femtoseconde

4.6.1.1 Principe de fonctionnement

Le schéma de principe de cette source qui est représenté dans la figure (4.24) montre les différents étages pour obtenir un faisceau accordable en longueur d'onde. Un laser continu Millennia de puissance 5 W émettant $\lambda = 0,532\ \mu m$ est combiné avec un oscillateur femtoseconde Ti :Saphire. Avec l'alignement adéquat, le verrouillage de modes (ou "mode-locking" en anglais) permet de générer des impulsions femtosecondes. La longueur d'onde centrale est proche de $\lambda_p = 0,800\ \mu m$ et sa cadence est égale à 1 kHz. Le faisceau est ensuite amplifié dans un amplificateur à dérive de fréquence (**CPA**) [91]. L'onde incidente est étirée temporellement grâce à plusieurs réseaux pour être ensuite amplifiée dans un cristal Ti :Saphire pompé avec un laser continu $\lambda = 0,532\ \mu m$ de puissance 18 W. Avant la sortie du CPA, l'onde est de nouveau comprimée avec un autre jeu de réseaux.

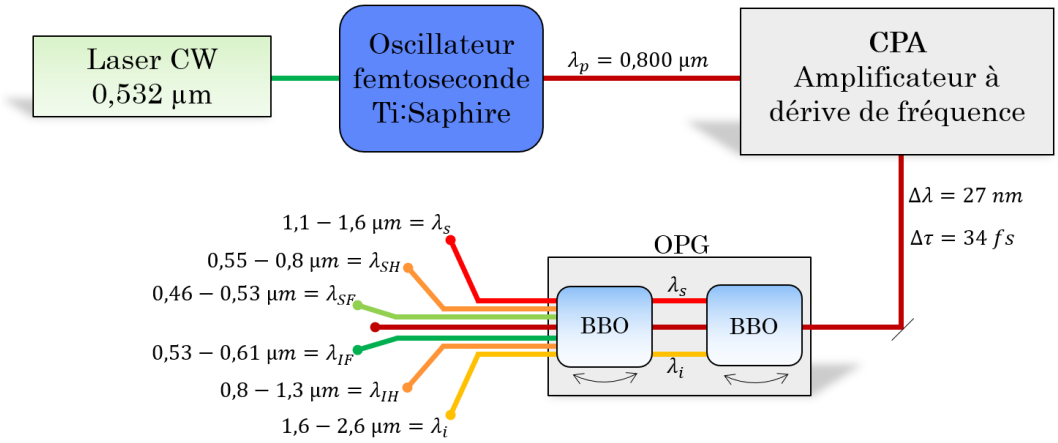

FIGURE 4.24 – *Schéma de principe de la source accordable femtoseconde.*

Pour que la source soit accordable, le faisceau résultant du CPA est introduit dans un OPG qui utilise un cristal de BBO. Deux faisceaux sont alors générés : le faisceau signal λ_s pour des longueurs d'onde comprises entre $1,1\ \mu m$ et $1,6\ \mu m$; le faisceau idler λ_i pour des longueurs d'onde comprises entre $1,6\ \mu m$ et $2,6\ \mu m$. Le dispositif OPG contient en sortie un second cristal de BBO amovible qui permet d'augmenter la gamme d'émission selon son orientation. Il est d'abord possible de réaliser un processus de SHG type I sur chacun des deux faisceaux précédents. Leur gamme spectrale est donc divisée par deux, de sorte que $0,55 \leq \lambda_{SH} \leq 0,8\ \mu m$ et $0,8 \leq \lambda_{IH} \leq 1,3\ \mu m$ pour les faisceaux signal et idler respectivement. Il est aussi possible de réaliser un processus de SFG type II entre le faisceau signal et le faisceau pompe $\lambda_p = 0,800\ \mu m$ qui génère ainsi une nouvelle gamme de longueurs d'onde $0,46 \leq \lambda_{SF} \leq 0,53\ \mu m$. Enfin, un dernier processus de SFG Type I est possible avec cette fois-ci le faisceau Idler et le faisceau pompe qui génère $0,53 \leq \lambda_{IF} \leq 0,61\ \mu m$.
En sortie de la source, plusieurs miroirs hautes réflexions sont disponibles pour séparer les faisceaux qui sont colinéaires entre eux, de manière à ce qu'un seul sera utilisé dans le montage expérimental qui génère du THz.

4.6.1.2 Caractérisations

Elles vont concerner à la fois les caractéristiques spectrale, temporel et énergétique de la source accordable femtoseconde. Le faisceau amplifié en sortie du CPA doit avoir une énergie égale à environ $1,4\ mJ$ pour pomper le premier cristal de BBO de l'OPG. La longueur d'onde centrale et sa largeur spectrale sont déterminées grâce au spectromètre visible fibré de résolution $1\ nm$. Il faut savoir que l'ensemble de la chaîne laser présente des instabilités, engendrant de nombreux réalignements pour les différents tests expérimentaux. De ce fait, l'ensemble des caractéristiques du faisceau n'est pas constant comme notamment sa longueur d'onde centrale, sa largeur spectrale et sa durée d'impulsion qui

doivent être systématiquement caractérisées. En moyenne, le faisceau présente une largeur spectrale $\Delta\lambda_p = 27 \pm 1\ nm$ avec comme longueur d'onde centrale $\lambda_p = 0,792\ \mu m$ comme le montre la figure (4.25.a). La largeur fréquentielle correspondante est $\Delta\nu_p = 12,9 \pm 0,5\ THz$.

La durée d'impulsion en sortie du CPA a été mesurée avec un autocorrélateur APE Pulsecheck fonctionnant uniquement dans la gamme spectrale $0,7 - 0,9\ \mu m$.

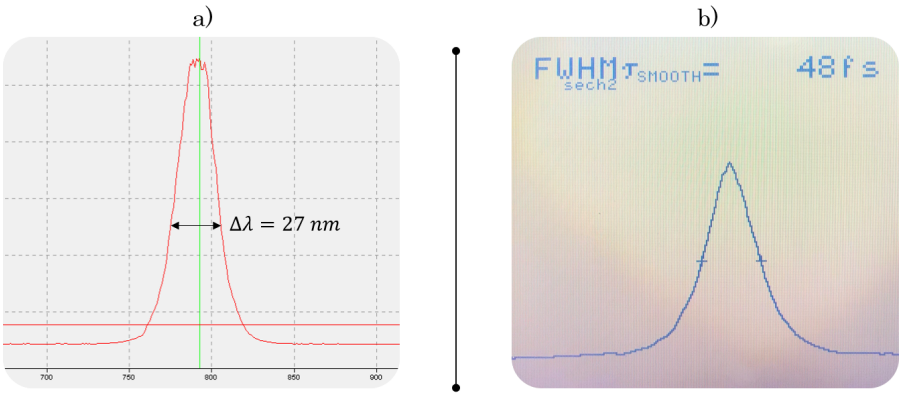

FIGURE 4.25 – *Caractérisation du faisceau amplifié en sortie du CPA : a) Spectre issu du spectromètre visible fibré ; b) Trace d'autocorrélation sur le dispositif APE.*

La forme temporelle montrée sur la figure (4.25.b) correspond à une autocorrélation qui indique une durée $\Delta\tau_A^{FWHM} = 48\ fs$. C'est équivalent en durée d'impulsion réelle à $\Delta\tau_R^{FWHM} = 34\ fs$ d'après la formule de conversion $\Delta\tau_R^{FWHM} = \Delta\tau_A^{FWHM}/1,41$ si une impulsion de forme gaussienne est considérée [92]. Le produit temps-fréquence (**TBP**) vaut alors $TBP_p = \Delta\nu_p \Delta\tau_R^{FWHM} = 0,44 \pm 0,01$, ce qui est en accord avec la valeur théorique pour une impulsion ultracourte gaussienne [92].

Concernant la caractérisation temporelle des faisceaux issus de l'OPG, un dispositif BOAR [93] a été prêté par Frank Billard et Pierre Béjot du laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne.
Il s'agit d'un autocorrélateur monocoup basé sur le passage du faisceau collimaté à travers un biprisme de Fresnel, montré sur la figure (4.26.a). Ce dernier induit une différence de marche distribuée spatialement comme indiqué sur la figure (4.26.b). La trace d'autocorrélation interférométrique est produite par une absorption à deux photons sur une caméra silicium dont un exemple est montré sur la figure (4.26.c). Sa gamme spectrale de fonctionnement est donc comprise entre $1,25\ \mu m$ et $2,4\ \mu m$. Une transformée de Fourier 1D permet d'isoler manuellement trois termes spécifiques et d'en déduire la durée d'impulsion induite selon deux méthodes d'interpolations [94], voir l'interface Labview montrée figure (4.27).

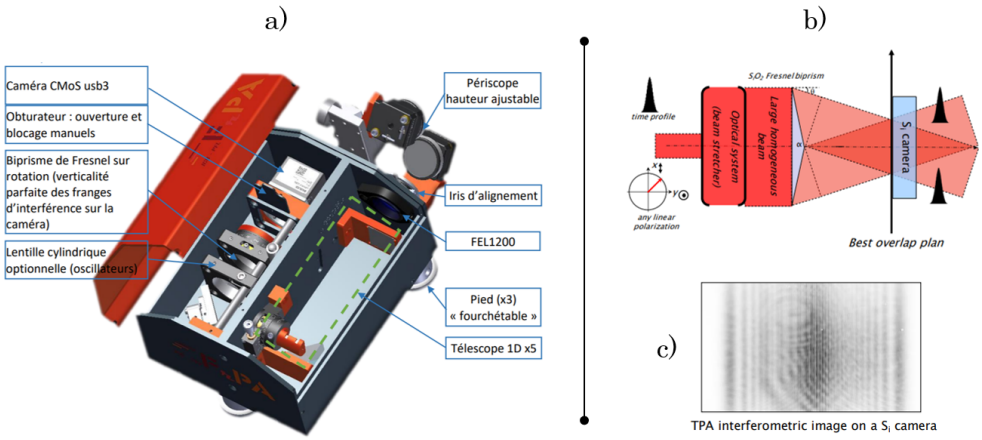

FIGURE 4.26 – *Dispositif BOAR : a) Vue CAO ; b) Illumination du biprisme par le faisceau collimaté ; c) Figure d'interférométrie typique obtenu sur la caméra sillicium. L'ensemble des figures est issu du manuel d'utilisation.*

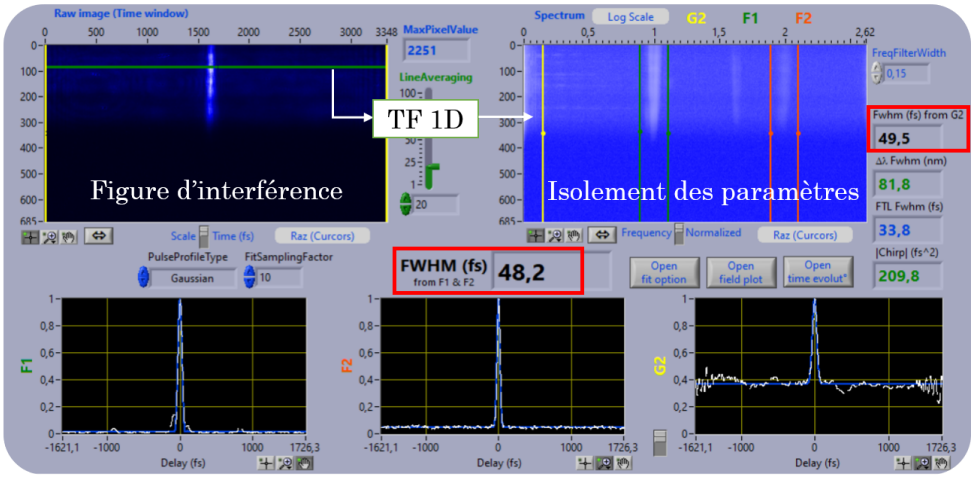

FIGURE 4.27 – *Interface Labview pour l'acquisition et le traitement des données pour la mesure de la durée d'impulsion. Exemple d'une mesure à $\lambda_s = 1,395$ μm de largeur spectrale $\Delta\lambda = 52$ nm d'après le spectromètre infrarouge fibré.*

Ce dispositif BOAR a d'abord permis de mesurer la durée d'impulsion du faisceau signal λ_s sur sa gamme spectrale. Pour toutes les mesures sur le faisceau signal, les deux méthodes ont proposé des valeurs très proches. La durée d'impulsion varie de 47 fs à 52 fs sur une gamme allant de $1,350$ μm à $1,550$ μm pour des largeurs spectrales $51 \leq \Delta\lambda_s \leq 64$ nm contrôlées par le spectromètre fibré NIRquest. L'ensemble des mesures indique un produit temps-fréquence constant sur cette gamme avec une valeur moyenne de $TBP_s = 0,40 \pm 0,01$.

Concernant la partie Idler, les mesures ont indiqué des plus grandes variations sur la durée d'impulsion : de 44 fs à 90 fs sur une gamme allant de $1,635$ μm à $1,930$ μm. Il semblerait

que ce soit la géométrie très étroite du faisceau qui fasse défaut malgré un télescope mis en place pour agrandir son diamètre. En effet, le BOAR nécessite un diamètre de faisceau d'entrée supérieur à 5 mm, ce qui était difficilement accessible avec l'Idler. Néanmoins le produit **TBP** est resté identique à celui du signal au niveau de la dégénérescence à $1,6\ \mu m$ pour une durée d'impulsion de 46 fs et une largeur spectrale de $\Delta\lambda_i = 78\ nm$. Il s'agit de la seule valeur vérifiable car le spectromètre infrarouge fibré est limité à $1,7\ \mu m$. Pour déduire la longueur d'onde Idler sur la gamme $\lambda_i > 1,7\ \mu m$, la conservation de l'énergie a été utilisée avec la mesure des longueurs d'ondes λ_s et λ_p. La figure (4.28) résume les valeurs de largeur spectrale et temporelle de l'OPG mesurées pour les faisceaux signal et idler, les barres d'erreur sont incluses dans les points.

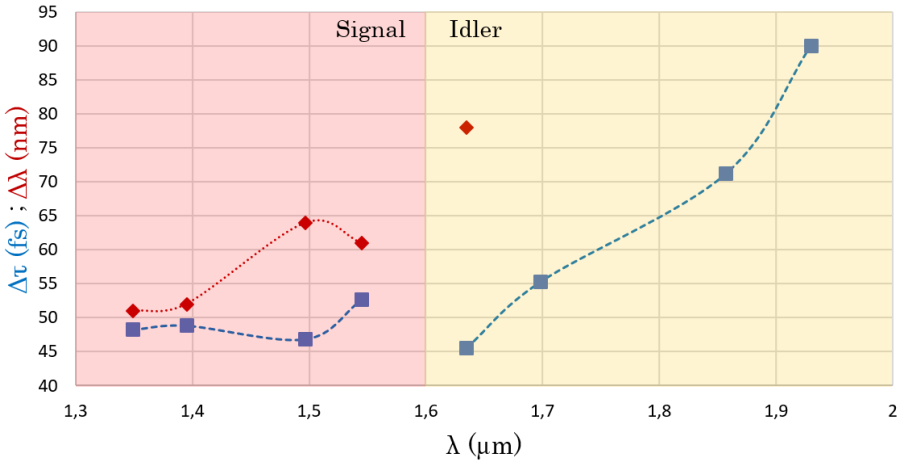

FIGURE 4.28 – *Variation des largeurs spectrales et temporelles des faisceaux Signal et Idler issus de l'OPG femtoseconde.*

Malheureusement, la source femtoseconde est tombée en panne au début de l'année 2022. Le laser continu $0,532\ \mu m$ de 5 W situé au tout début de la chaîne d'émission a cessé de fonctionner. Après son remplacement, l'oscillateur Ti :Saphire est également tombé en panne car le cristal a été endommagé. Même si le laser continu a été remplacé, la réhabilitation de l'ensemble de la chaîne a été difficile et elle présente encore à ce jour de fortes instabilités sur le verrouillage de modes. Son réalignement quotidien impacte celui de l'OPG, qui nécessite lui aussi d'être réaligné. Les énergies générées et les plages spectrales de fonctionnement sont différentes entre deux alignements comme le montre la figure (4.29.a).

Les largeurs spectrales sont aussi très variables, ce qui peut être du à l'alignement de l'OPG mais également à un changement de durée d'impulsion initiale. Les instabilités de l'OPG se manifestent aussi parfois par des variations d'énergie très prononcées sur un temps court comme le montre la figure (4.29.b). Nous suspectons une variation de température du cristal d'amplification à l'intérieur du CPA.

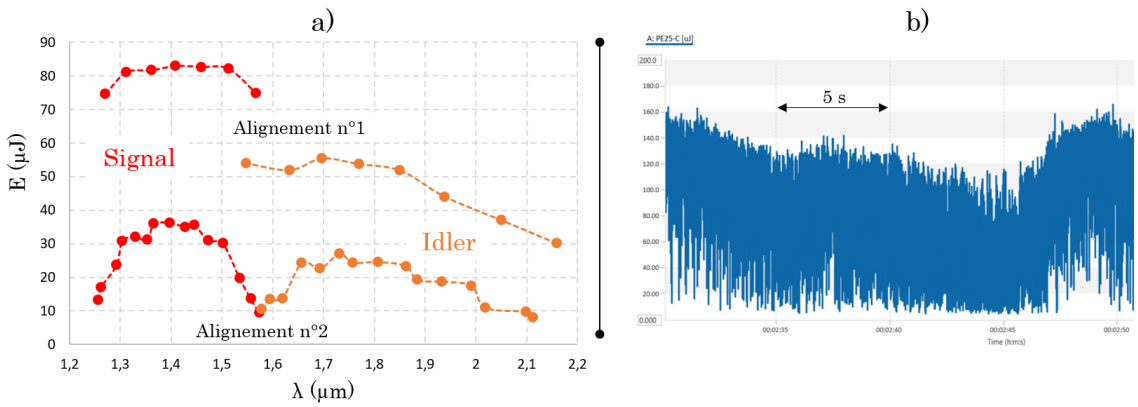

FIGURE 4.29 – *Variation de l'énergie pour les longueurs d'onde λ_s et λ_i pour deux alignements de l'OPG (a). Instabilité de l'énergie du faisceau comportant λ_s et λ_i en sortie de l'OPG femtoseconde (b).*

A cause de toutes ces pannes, les mesures de génération THz ont donc dû être scindées en deux campagnes : la première s'est déroulée avant les nombreuses pannes et la seconde après la réhabilitation de la source. Les gammes de longueurs d'onde les plus fiables sont à ce jour λ_s, λ_{SF} et λ_{IF} en termes d'énergie et de qualité de faisceau. Pour chaque point de mesure de génération THz, la largeur spectrale du faisceau incident associée sera indiquée, afin de discuter son impact sur la génération THz.

4.6.2 Montage expérimental pour la génération THz

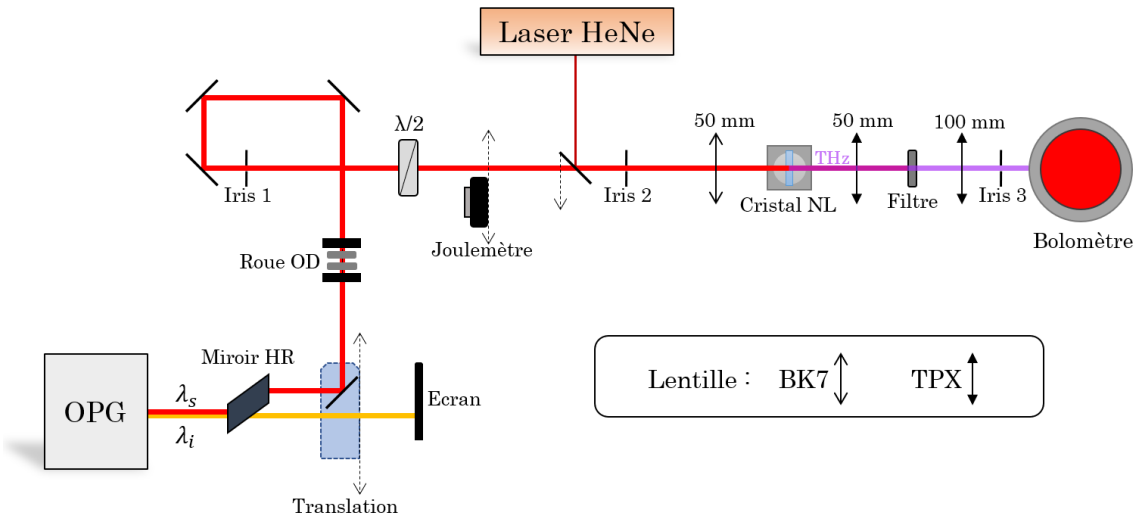

FIGURE 4.30 – *Schéma du montage expérimental pour la génération THz par différence de fréquences en régime femtoseconde.*

Le schéma du montage mis en place pour la génération directe de THz dans un cristal non linéaire à partir d'un processus DFG/OR est représenté dans la figure (4.24). La configuration décrite utilise par exemple les longueurs d'onde λ_s et λ_i en sortie d'OPG. Un miroir haute réflexion adapté à la gamme spectrale du Signal permet de le séparer de l'Idler. Un second miroir est monté sur une translation manuelle qui permet de sélectionner un des deux faisceaux. La valeur de l'énergie incidente peut varier grâce à l'utilisation d'une roue d'OD et elle est mesurée avec un joulemètre. L'orientation de la polarisation est contrôlée par une lame demi-onde $\lambda/2$. Les trois miroirs supérieurs de la figure (4.30) permettent de diriger facilement le trajet du faisceau incident sur la ligne de propagation définie par trois iris. Ces derniers ont été préalablement alignés avec un laser HeNe utilisé en rétropropagation sans aucun élément optique inséré entre eux.

Le laser HeNe injecté grâce à un miroir amovible, montré sur la figure (4.30), a deux rôles : le premier est l'alignement des lentilles pour assurer la propagation du faisceau incident jusqu'à l'échantillon, et du faisceau THz jusqu'au détecteur. La première lentille convergente est en BK7 de distance focale $f = 50\ mm$ ou 100 mm. Les deux lentilles convergentes suivantes sont en TPX, un matériau transparent à la fois pour le visible-infrarouge et également pour le TéraHertz, ce qui facilite leur l'alignement. Leur distance focale est $f = 50\ mm$ et $f = 100\ mm$ respectivement. Le laser HeNe sert également à insérer les échantillons en autocollimation sur le faisceau femtoseconde. Une fois qu'il a traversé le cristal non linéaire, le faisceau est arrêté avec un filtre passe-haut qui coupe les longueurs d'onde du visible-infrarouge et transmet le TéraHertz. Sa gamme de transmission est détaillée figure (4.31).

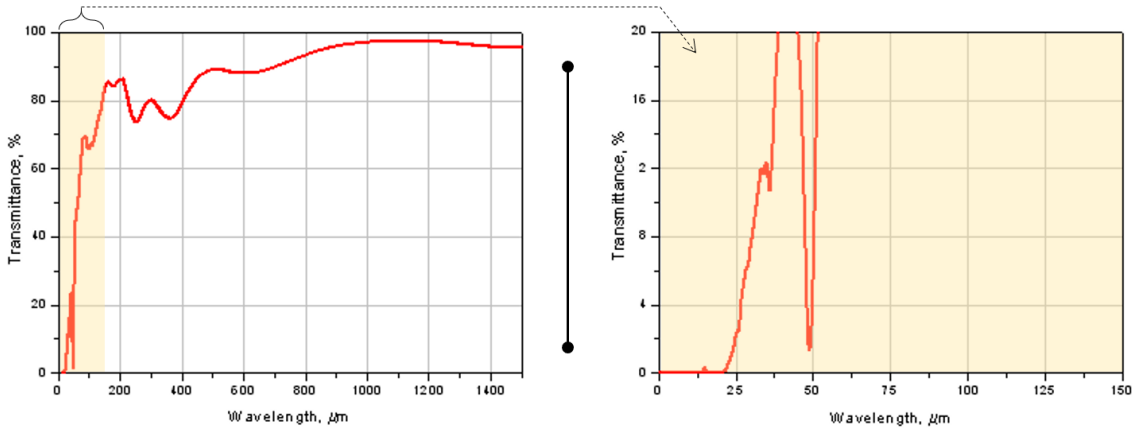

FIGURE 4.31 – *Gamme de transmission du filtre passe-haut, données issues du constructeur Tydex.*

Afin de maximiser l'énergie THz sur le détecteur, l'iris 3 est amovible magnétiquement et la dernière lentille en TPX est associée à un support équipé de translations verticale et horizontales pour ajuster finement l'injection du rayonnement THz dans le détecteur.

4.6.3 Détection de l'amplitude de l'onde THz générée avec un bolomètre

Le bolomètre se base sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par un matériau, ici du germanium, entraînant ensuite son échauffement. La variation de température associée est proportionnelle à la puissance de l'onde incidente [95]. Le matériau subit donc un changement de résistance qui est mesuré, amplifié et finalement retranscrit sur un oscilloscope. En raison d'un rayonnement attendu très faible énergétiquement (quelques meV), le bolomètre est maintenu à très basse température (de l'ordre de quelques Kelvin) pour assurer une détection avec un bon rapport signal sur bruit en diminuant le bruit thermique. Notre bolomètre QGeB/2 de QMC instruments dispose en entrée d'un cône de Winston pour récupérer de façon optimale le faisceau THz incident. Il est refroidi sous hélium liquide et maintenu sous vide secondaire à environ 10^{-6} Pa.

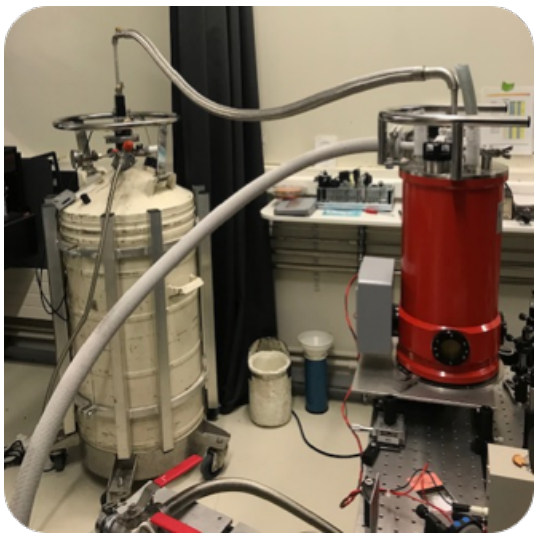

FIGURE 4.32 – *Mise en froid du bolomètre par transfert d'hélium liquide.*

Il est équipé en sortie d'un préamplificateur ULN95 qui dispose de deux gains de fonctionnement, 40 dB et 60 dB. Son coefficient de réponse est de $11,5$ kV/W selon le constructeur. Pour la détection d'un signal THz, l'oscilloscope est synchronisé à la cadence de la source laser femtoseconde. A partir de la valeur crête à crête de la tension V_G moyennée dans le temps sur un oscilloscope, la tension réelle V_R est déduite selon la formule du gain $G = 20log\left(\frac{V_G}{V_R}\right)$. Il suffit ensuite d'appliquer le coefficient de réponse du constructeur pour déduire la puissance détectée. Le bolomètre permet de mesurer uniquement l'amplitude du signal THz généré, il ne donne aucune information concernant la longueur d'onde/fréquence THz. La détection des ondes THz a constitué la partie la plus difficile de l'approche expérimentale à cause des techniques généralement lourdes à mettre en place.

Nous avons tenté de calibrer le bolomètre avec l'aide Emilie Hérault en utilisant une source commerciale accordable GHz/THz Signal Generator Extension (SGX) de VDI prêtée par l'IMEP LAHC. Cependant ces tests n'ont pas été concluants en raison d'un faisceau trop grand spatialement pour nos lentilles, rendant impossible la focalisation de toute sa surface sur le bolomètre. De plus, ce dernier saturait d'ores et déjà, et nous ne disposions pas d'un moyen d'atténuation calibrée.

Le bolomètre a aussi empêché certaines campagnes de mesures car la carte du pré-amplificateur est tombée en panne en début d'année 2023. Elle a pu être remplacée après un mois mais des signaux parasites apparaissent toujours ponctuellement comme montré sur la figure (4.33).

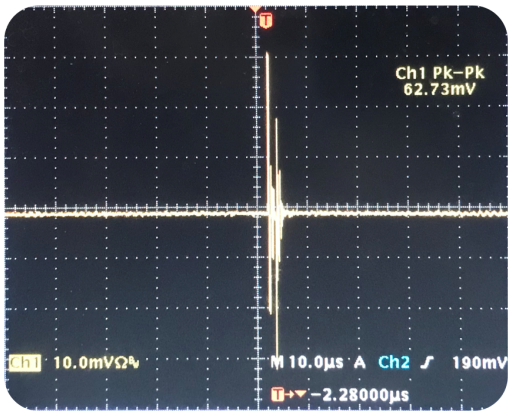

FIGURE 4.33 – *Signal parasite émanant du bolomètre et observé avec l'oscilloscope.*

Ces signaux parasites n'ont pas d'explication à ce jour, ils proviennent peut être d'une charge électrique accumulée dans le circuit du préamplificateur due aux autres dispositifs expérimentaux présents dans la salle. Enfin, l'amplitude reçue par le bolomètre ne varie pas proportionnellement au changement de calibre de l'oscilloscope. Par exemple, un signal de 300 mV pour un calibre de 50 mV passe à 20 mV pour un calibre de 10 mV sans aucune saturation. Malgré de nombreux tests en changeant d'oscilloscope ou en modifiant ses paramètres de fonctionnement comme l'impédance, nous n'avons pas solutionné ce problème.

4.6.4 Résultats et analyses des cristaux étudiés

La génération d'onde THz a concerné les 8 cristaux dont les échantillons sont montrés sur les figures (4.1) et (4.2). Chacun des cristaux a été testé en utilisant autant que possible les longueurs d'onde de toute la gamme spectrale du laser femtoseconde soit $0,48$ à $2,4$ μm. Nous avons ciblé d'abord les gammes spectrales suggérées par les calculs pour trouver des conditions d'accord de phase qui sont résumées dans le tableau 4.1. Nous avons aussi utilisé les longueurs d'onde situées au-delà tout en restant dans le domaine de transparence visible infrarouge des cristaux indiqué dans les tableaux 4.2 et 4.3. Trois configurations de polarisation (horizontale, verticale et 45°) ont été systématiquement testées afin d'être le plus exhaustif possible. La première étant toujours celle retenue pour le calcul des conditions d'accord de phase. Dès lors qu'un signal THz est détecté sur le bolomètre, sa polarisation est vérifiée avec un polariseur fonctionnant dans le THz. Chaque mesure consiste d'une part à déterminer la longueur d'onde incidente λ_0 dite "centrale" et sa largeur spectrale FWHM $\Delta\lambda$ avec le spectromètre fibré adapté car elle contient les deux composantes de Fourier (λ_2 et λ_3). L'énergie incidente ϵ_i est mesurée sur un joulemètre comme présenté sur la figure (4.30) et l'amplitude du signal THz est moyennée sur l'oscilloscope pendant 30 secondes pour enregistrer sa valeur finale V_G en mV. Le rapport $\xi = \dfrac{V_G}{\epsilon_i^2}$ en unité arbitraire est finalement déterminé. Ce protocole de mesure est répété à chaque fois que la longueur d'onde incidente est incrémentée de plusieurs dizaines de nm. Les tensions maximales mesurées pour chaque cristal sont ensuite utilisées pour estimer la puissance THz générée après la déconvolution du gain et l'application du coefficient de réponse du constructeur. En raison du problème de calibre évoqué dans la partie 4.6.3 concernant le bolomètre, les mesures pour les différents cristaux sont difficilement comparables.

Parmi tous les cristaux testés, seulement trois ont donné une génération THz sur notre montage, il s'agit de BNA, YCOB et CSP. Les cristaux CdSe, ZnO et GaP ont généré des signaux THz à la limite de détection, leur mesure n'a donc pas été possible. Comme déjà écrit, il y a eu deux campagnes de mesure car la source femtoseconde est tombée en panne entre temps. La première campagne de mesure à permis de tester seulement deux cristaux (BNA et YCOB), la seconde l'ensemble des cristaux.

Chaque résultat expérimental est présenté sous la forme de deux figures. La figure supérieure correspond à la largeur spectrale $\Delta\lambda$ mesurée pour la longueur d'onde incidente centrale λ_0. Cela donne une indication sur la bande passante possible de génération THz en se basant sur la figure (4.34) qui montre la variation de l'écart entre les deux longueurs incidentes $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_3$ pour 4 fréquences THz en fonction de la gamme de longueur d'onde incidente. Plus la fréquence THz sélectionnée est élevée, plus l'écart $\Delta\lambda$ régit par le principe de la conservation d'énergie est grand.

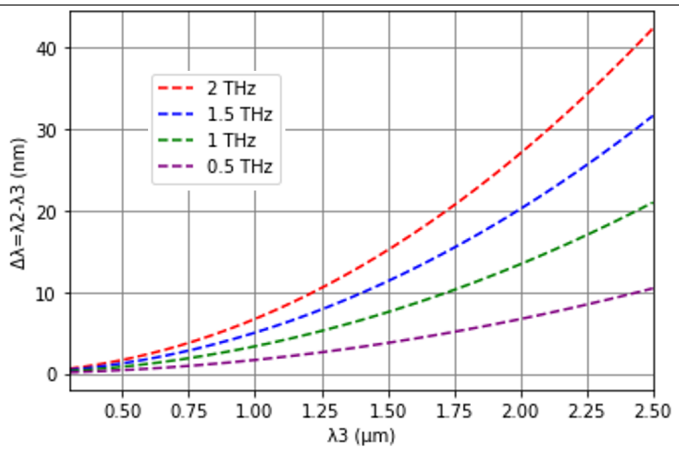

FIGURE 4.34 – *Variation de l'écart spectral entre les deux composantes de Fourier incidentes pour 4 fréquences THz sélectionnées, d'après le principe de la conservation de l'énergie.*

Quant à la figure inférieure, elle correspond aux mesures du rapport ξ normalisé à sa valeur maximale. Elles sont présentés avec les calculs théoriques correspondants et adaptés pour la longueur d'onde centrale λ_0. Ils incluent ici l'absorption THz pour chaque longueur d'onde THz considérée. Tout les rapports théoriques sont normalisés à la valeur la plus faible d'absorption afin de visualiser quelles fréquences THz sont les plus probables d'être émises en sortie du cristal. La superposition des figures inférieure et supérieure permettra de discuter l'influence de la largeur spectrale $\Delta\lambda$ de l'onde incidente sur les fréquences THz attendues.

4.6.4.1 Première campagne de mesure

Elle concerne les cristaux de BNA en Type I et YCOB en Type VII. La lentille placée en amont des échantillons a pour distance focale $f = 100\ mm$.

Pour BNA, trois mesures ont été réalisées avec la lame y d'épaisseur $0,86\ mm$ représentée figure (4.1). Elles ont été réalisées dans la gamme $0,53 - 0,58\ \mu m$ en utilisant λ_{IF} montré sur la figure (4.24). Le rayon du waist est $W_0 = 67 \pm 5\ \mu m$ d'après la méthode du couteau correspondant au paramètre confocal $2Z_R = 50 \pm 4\ mm$ pour une longueur d'onde incidente $\lambda_0 = 0,55\ \mu m$. La bonne propagation dans la lame est donc assurée. Le processus de type I a pu être vérifié à l'aide d'un polariseur inséré sur l'onde incidente et générée.

La mesure 1 correspond à un gain 60 dB sur le bolomètre situé directement après l'échantillon avec le filtre THz, donc sans lentilles. Pour les mesures 2 et 3, deux lentilles ont été insérées après le cristal comme décrit dans la figure (4.30). Ce qui différencie ces deux mesures est le gain du bolomètre, 40 dB pour la mesure 2 et 60 dB pour la mesure 3. Pour les 3 mesures, le calibre de l'oscilloscope a été fixé à 100 mV par division pour pouvoir les comparer.

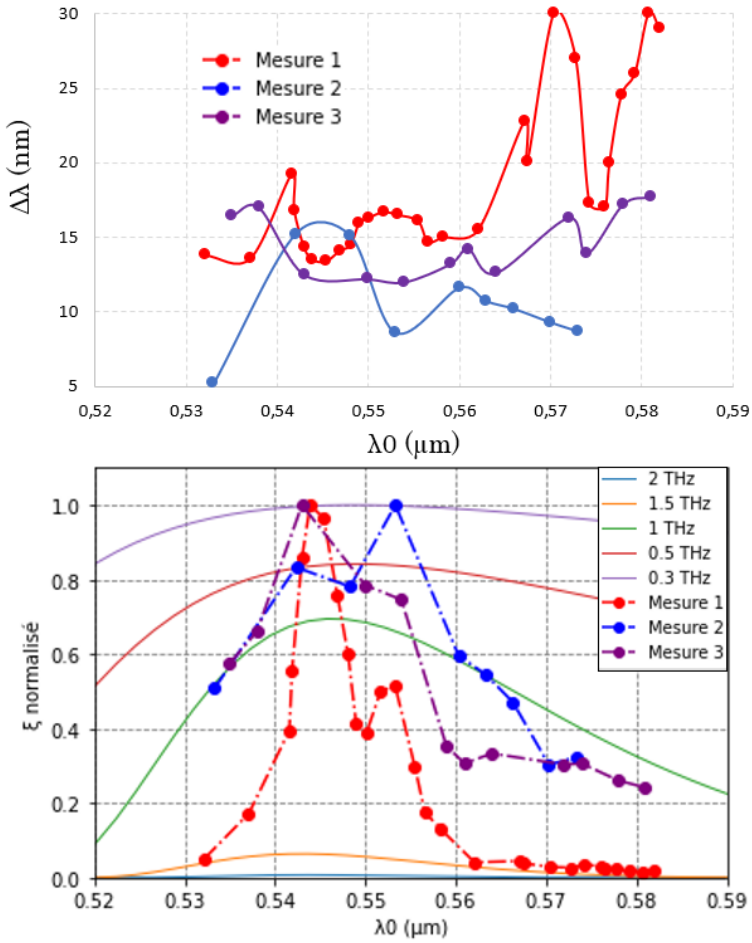

FIGURE 4.35 – *Mesure de la génération THz à travers le cristal de BNA en processus de DFG1 Type I.*

Les trois mesures montrées sur la figure (4.35) corroborent la signature des calculs du processus de type I. On peut donc supposer qu'une génération THz en condition d'accord de phase a été observée. Mais le bolomètre ne donne pas le spectre THz généré. D'après le calcul qui prend en compte l'absorption, il devrait être centré dans la gamme 0,3 à 1 THz. Néanmoins d'autres contributions spectrales THz sont possibles. A notre connaissance, aucune donnée dans la littérature évoque une génération THz pour ces longueurs d'onde incidentes. Le fait que les acceptances mesurées sont plus faibles que celles calculées pourrait être imputé à la réponse spectrale du montage expérimental.

La figure (4.34) montre qu'une génération jusqu'à 2 THz est possible si la largeur spectrale $\Delta\lambda$ est supérieure à 4 nm. C'est le cas des trois mesures montrées sur la figure (4.35) supérieure.

Concernant les énergies mises en jeu, le tableau 4.6 résume pour les maxima d'émission THz de ces trois mesures : la longueur d'onde centrale λ_0, sa largeur spectrale $\Delta\lambda$,

et l'énergie incidente. Il donne aussi les tensions réelles V_R et la puissance THz P_E émise qui a été estimée en utilisant la calibration du constructeur. Ici la puissance estimée des signaux THz P_E est de l'ordre de la dizaine de nW.

Mesure	λ_0 (μm)	$\Delta\lambda$ (nm)	E_i (μJ)	V_R (μV)	P_E (nW)
1	0,544	13,5	0,243	144	12,5
2	0,553	8,6	1,32	320	27,8
3	0,543	12,5	1,06	226	19,7

TABLE 4.6 – Données pour les pics d'émission THz dans le cristal de BNA en Type I.

D'après le tableau 4.6, la génération est plus efficace avec le bolomètre directement placé après l'échantillon. Mais le filtre THz est susceptible de se détériorer comme il est placé non loin du point de focalisation. Il est donc préférable d'utiliser une lentille après l'échantillon pour collimater le faisceau THz dans le détecteur. Par ailleurs, le gain 60 dB permet de mesurer des signaux THz plus faibles et d'avoir un rapport signal sur bruit plus avantageux comme le montre la figure (4.36).

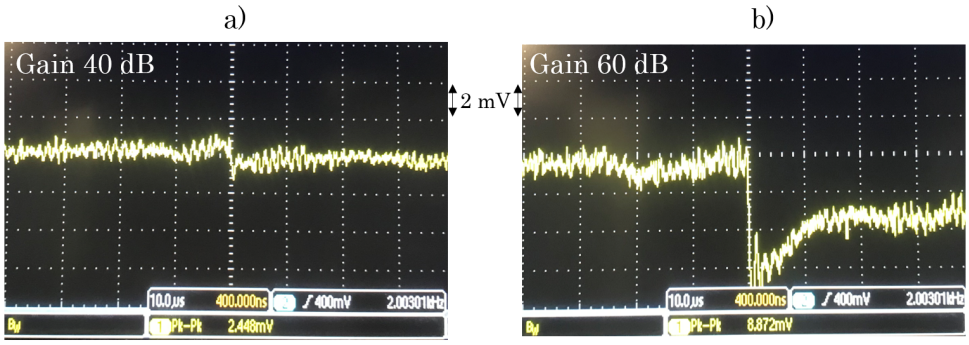

FIGURE 4.36 – *Comparaison d'un même signal THz généré dans le cristal de BNA avec l'application d'un gain 40 dB (a) et 60 dB (b).*

Forts de ces informations, nous retenons pour l'ensemble des mesures suivantes, les paramètres associés à la mesure 3, c'est-à-dire un gain de 60 dB et les deux lentilles THz entre l'échantillon et le bolomètre.

Pour le cristal de YCOB, la mesure a été effectuée dans la lame YCOB orientée selon l'axe x d'épaisseur $0,84\ mm$, qui est représentée figure (4.1). Des signaux THz ont pu être observés en utilisant la longueur d'onde λ_s entre $1,247 - 1,493\ \mu m$ émise par l'OPG. Le rayon du waist est $W_0 = 62 \pm 5\ \mu m$ correspondant au paramètre confocal $2Z_R = 16 \pm 1\ mm$ pour une longueur d'onde incidente de $\lambda_0 = 1,426\ \mu m$. Le contrôle des polarisations expérimentales et l'orientation du cristal confirment un processus de Type VII.

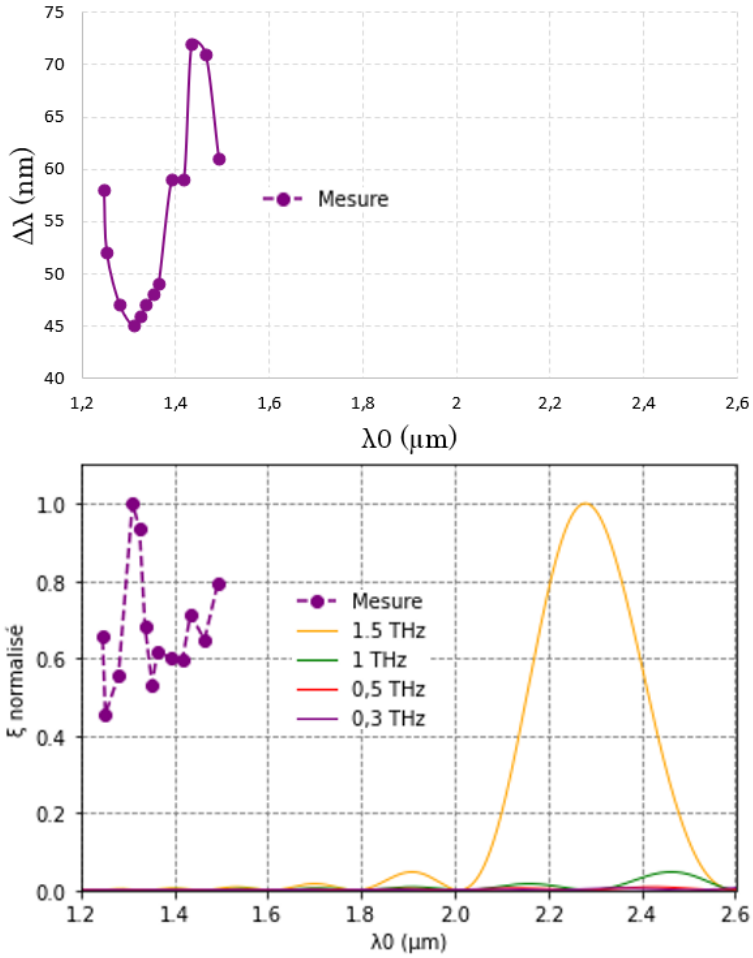

FIGURE 4.37 – *Mesure de la génération THz à travers le cristal de YCOB en processus de DFG1 Type VII.*

Comme le montre la figure (4.37), il n'y a aucune concordance avec les calculs. Le balayage en longueur d'onde λ_i dans la gamme des calculs n'a pas donné de signal THz. Cependant il n'est pas possible de statuer sur ces mesures et d'affirmer qu'il s'agisse d'une génération THz en condition d'accord de phase étant donné les nombreux problèmes expérimentaux rencontrés.

4.6.4.2 Seconde campagne de mesure

Les 8 cristaux ont pu être testés suite à la réhabilitation de notre source femtoseconde accordable. Une lentille de distance focale $f = 50\ mm$ a été placée en amont des échantillons pour tenter de compenser le manque d'énergie sur certaines gammes spectrales de l'OPG notamment celles de λ_i, λ_{IH} et λ_{SH}. La plage spectrale λ_s a permis de générer du THz par DFG1 dans deux cristaux : BNA en type V et CSP en type VIII. Le rayon du waist déterminé par la méthode du couteau vaut $W_0 = 28 \pm 5\ \mu m$ à $\lambda_s = 1,412\ \mu m$, correspondant à $2Z_R = 3,4 \pm 0,7\ mm$ qui reste supérieure à l'épaisseur des deux lames.

Pour BNA, il s'agit de la même lame utilisée pour le type I. Les deux mesures en type V ont été réalisées avec le balayage de λ_s entre $1,225 - 1,567\ \mu m$. L'analyse des polarisations confirment un processus de type V.

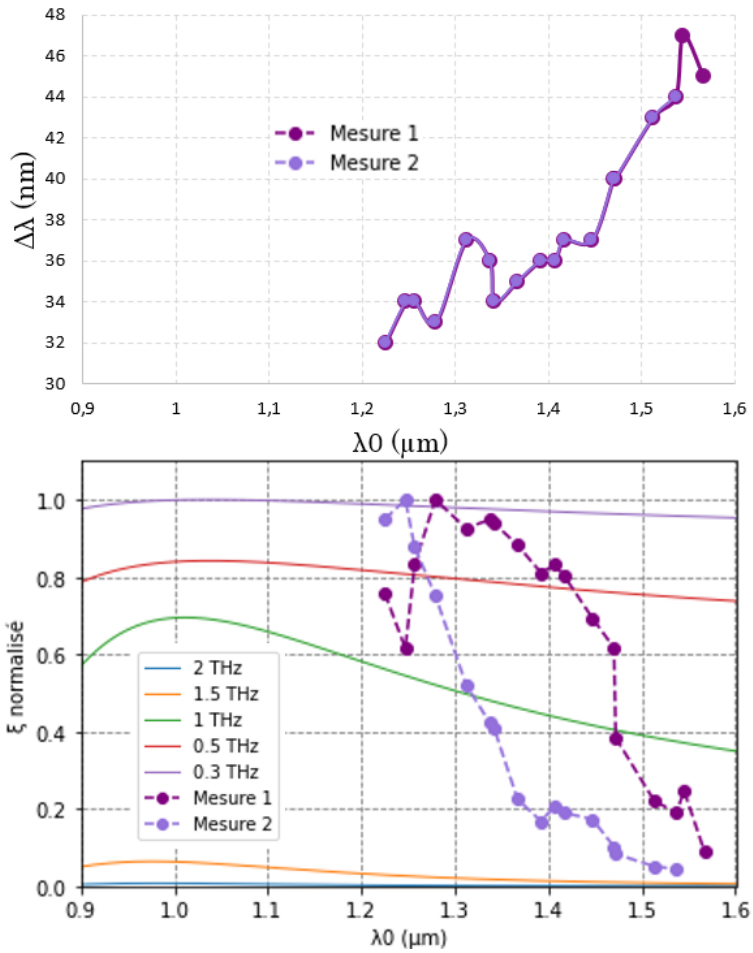

FIGURE 4.38 – *Mesures de la génération THz à travers le cristal de BNA en processus de DFG1 Type V.*

D'après la figure (4.38), les signaux THz ont été enregistrés pour la même gamme

spectrale incidente que celle calculée. Néanmoins, il est difficile d'affirmer qu'une condition d'accord de phase a été atteinte. On peut supposer que la génération THz continue et augmente au-delà de la gamme de longueur d'onde incidente λ_s excursionnée. Malheureusement, aucun signal THz a été détecté en utilisant λ_{IH} accordable en dessous de $1,2\ \mu m$, probablement par manque d'énergie. Pourtant, les articles [96, 97] font état d'une génération entre 0,1 à plus de 6 THz dans un cristal BNA d'épaisseur 0,7 mm pour $\lambda_0 = 1,15 \mu m$ émis par un OPA femtoseconde.

Pour le cristal de CSP, les polarisations confirment un processus de Type VIII. La lame utilisée est décrite sur la figure (4.2), son épaisseur est de $1,04\ mm$ orienté selon $\theta = 90°$ et $\phi = 45°$. Deux mesures ont été réalisées avec le balayage de λ_s entre $1,334 - 1,570\ \mu m$. Ici encore la largeur spectrale $\Delta\lambda$ est commune aux deux mesures qui ont été effectuées consécutivement.

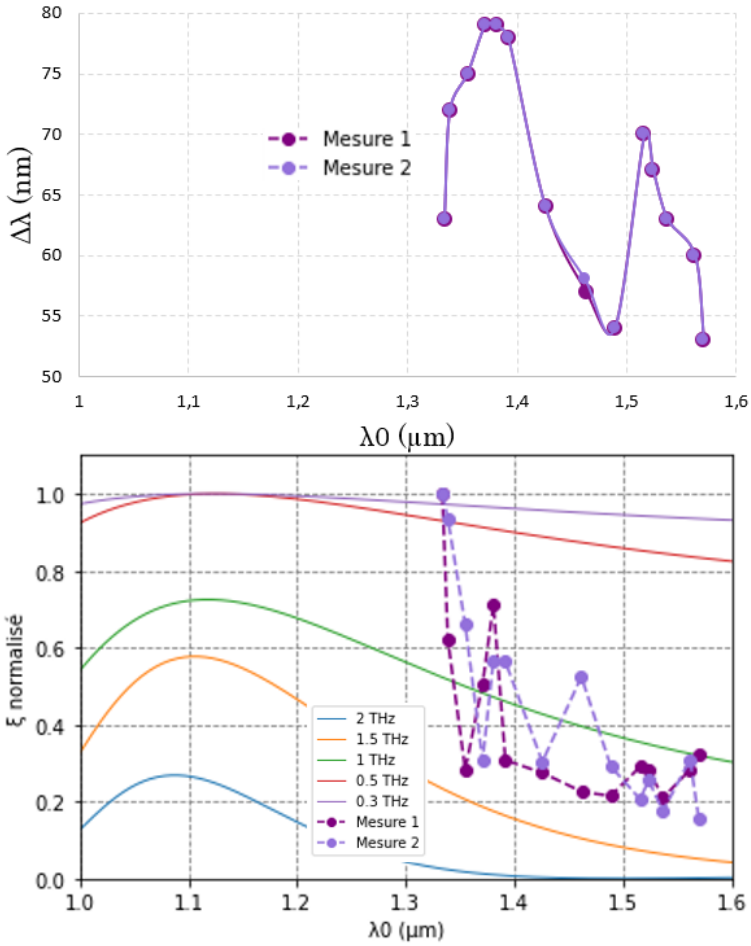

FIGURE 4.39 – *Mesures de la génération THz à travers le cristal de CSP en processus de DFG1 Type VIII.*

D'après la figure (4.39), les signaux THz ont été enregistrés pour la même gamme

spectrale incidente qui a été calculée. Mais il est ici aussi difficile d'affirmer qu'il s'agisse d'une condition d'accord de phase. Pour les mêmes raisons que BNA en type V, il n'a pas été possible de compléter la mesure avec des longueurs d'onde plus faibles. Cependant, l'article [90] évoqué précédemment montre également la génération THz sur ce même cristal pour des longueurs d'onde incidentes comprises entre $1,064$ et $1,071$ μm issues d'un OPO nanoseconde. La lame est d'épaisseur 1,38 mm et orientée selon l'axe diélectrique x. Ils indiquent des mesures THz pour une rotation de la lame à $\phi = 30°$ avec un spectre généré qui s'étend de $0,08$ à $1,68$ THz avec un pic d'émission à 0,74 THz de puissance 27 mW.

La figure (4.40) montre en exemple des signaux enregistrés durant cette seconde campagne dans les cristaux de BNA, YCOB, CSP et ZnO.

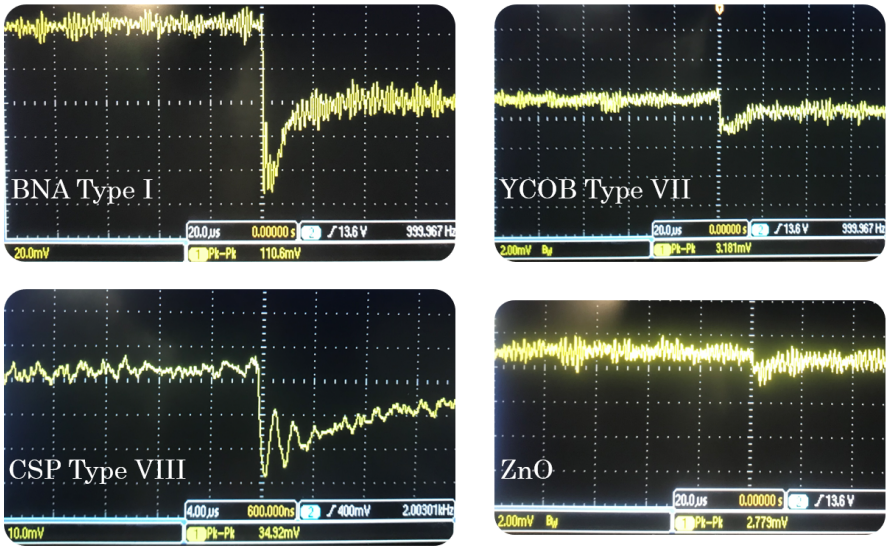

FIGURE 4.40 – *Signaux THz obtenus sur le bolomètre en gain 60 dB avec les cristaux de BNA, YCOB, CSP et ZnO, pendant la seconde campagne de mesure.*

A noter que la seconde campagne de mesures à permis de retrouver la génération THz en type I pour BNA et en type VII pour YCOB dans les mêmes gammes spectrales de λ_0 que la première campagne, les signaux sont indiqués sur la figure (4.40). Mais par manque de temps et de signaux trop faibles avec YCOB, nous avons choisi d'investiguer le type V de BNA ainsi que les autres cristaux. Les cristaux de ZnO et CdSe ont donné une génération THz avec λ_s, qui s'est avérée similaire en termes d'amplitude mais trop faible, au point de ne pas pouvoir vérifier la polarisation du signal THz détecté. La figure (4.40) montre un exemple de signal très faible enregistré avec le cristal ZnO.

4.6.4.3 Bilan des mesures THz

Pour cette partie, les résultats obtenus ne permettent pas de statuer si une généra-

tion THz a été obtenue en conditions d'accord de phase pour les 8 cristaux à cause des nombreux problèmes expérimentaux. Nous pensons que le montage n'est pas optimal et notamment pour la focalisation du signal THz par les lentilles. Leur diamètre de 2,54 cm est sûrement trop petit compte tenu que le rayonnement THz à partir du cristal s'assimile à un point source.
La reproductibilité des mesures est difficile en raison d'une source accordable instable et d'une détection parfois inutilisable. Malgré tout, BNA en type I et YCOB en type VII présentaient des signaux THz similaires sur la seconde campagne de mesure (visible sur la figure 4.40) pour les mêmes gammes spectrales incidentes que la première campagne.

Il est aussi compliqué d'interpréter les signaux obtenus car nous n'avons pas actuellement de dispositif pour déterminer le spectre THz généré. Même la comparaison de la génération en termes d'amplitude des différents cristaux n'est pas possible car le bolomètre n'est pas encore maîtrisé. De plus, les paramètres du faisceau incident varient drastiquement : les figures (4.35, 4.37, 4.38, 4.39) montrent que la gamme de longueur d'onde λ_0 n'atteint pas les mêmes limitations spectrales entre différentes utilisations. La largeur spectrale $\Delta\lambda$ varie d'une mesure à une autre et ne montre aucune stabilité. Enfin l'énergie incidente était seulement suffisante pour l'utilisation des longueurs d'onde λ_s, λ_{IF} et λ_{SF} quand elle ne présentait pas des instabilités comme le montre la figure (4.29.b).

Néanmoins, le fait que nous ayons réussi à enregistrer des signaux THz pour BNA, YCOB et CSP est déjà très encourageant et il semble que BNA ait fourni une signature de conditions d'accord de phase avec λ_0 autour de $0,55\ \mu m$. Nous pensons qu'il serait intéressant de le définir comme cristal de référence pour la suite de nos études THz, comme l'a été KTP dans le domaine visible-infrarouge.

Concernant la détection, il devient indispensable d'ajouter un système capable d'enregistrer les spectres THz générés. Il s'agit d'une détection électro-optique (**EO**).

4.6.5 Détection du spectre de l'onde THz avec un système électro-optique

Cette méthode de détection permet de déterminer le spectre THz généré, elle est donc complémentaire du bolomètre qui mesure l'amplitude. Grâce aux conseils de Émilie HÉRAULT et Frédéric GARET, sa mise en place est actuellement en cours suite à la validation d'un mini-projet pour son financement par le laboratoire.
L'effet Pockels dans un cristal non-centrosymétrique induit la création d'une biréfringence proportionnelle au champ électrique incident appliqué. En mesurant l'amplitude de la biréfringence grâce à son effet sur la polarisation, il est possible de remonter à la trace temporelle du signal incident par échantillonnage [98]. Finalement, en appliquant une transformée de Fourier de cette trace, le spectre d'émission est déduit.

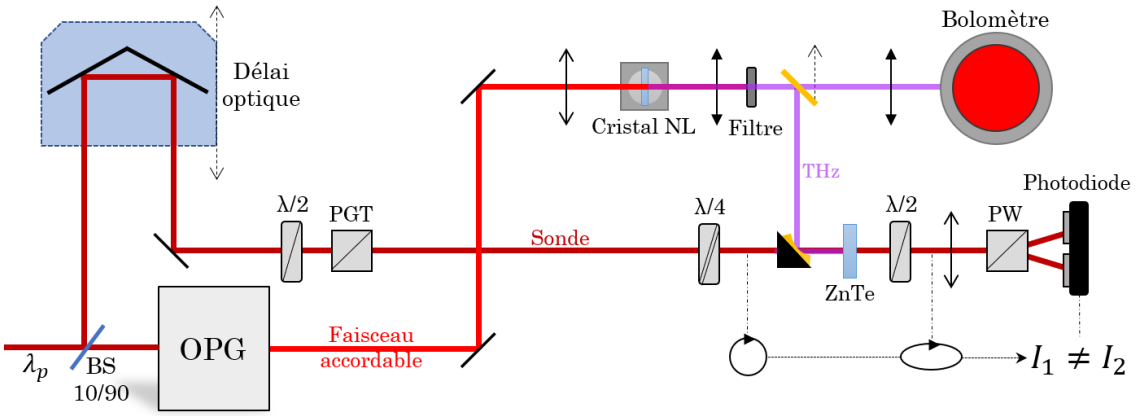

FIGURE 4.41 – *Montage expérimental femtoseconde pour la génération THz par différence de fréquence.*

Expérimentalement, la trace temporelle est mesurée sur une balance optique à l'aide d'un prisme de Wollaston (**PW**) et d'un faisceau sonde. Ce dernier est issu d'une partie du faisceau pompe $\lambda_p = 0,8\ \mu m$ et sa polarisation est rendu circulaire avec une lame quart d'onde $\lambda/4$. Il traverse ensuite le cristal de détection (**CD**) puis le prisme de Wollaston afin d'être séparé en deux parties identiques ($I_1 = I_2$). La photodiode Nirvana Newfocus fait ensuite la balance entre ces deux faisceaux distincts. Le couplage collinéaire du faisceau sonde et mesuré se fait grâce à un miroir parabolique en Or. Dès lors qu'un champ électrique, notamment THz, est concentré sur le cristal de détection, la polarisation du faisceau sonde est déformée et devient elliptique. Cela engendre une différente répartition de l'énergie des deux faisceaux à la suite du prisme ($I_1 \neq I_2$) et marque un premier point de la trace temporelle. Au niveau de la balance optique, le rapport des énergies est défini par [99] :

$$\Delta I = \frac{I_2 - I_1}{I_1 + I_2} \approx I_0 \frac{4\pi}{\lambda_p} n_{CD}^3(\lambda_p) L_{CD} r_{ij} E_{THz} \tag{4.2}$$

I_0 est l'intensité de la sonde de longueur d'onde λ_p. n_{CD} est l'indice de réfraction du cristal de détection et r_{ij} est son coefficient EO. C'est ensuite en faisant varier le chemin optique de la sonde avec une ligne à retard motorisée que l'on reconstitue pas à pas la trace temporelle. La platine de translation doit être contrôlée avec un pas inférieur au micron pour échantillonner des impulsions de quelques picosecondes. La figure (4.41) représente le système de détection Electro-Optique (**EO**) dont sera équipé le montage expérimental actuel représenté figure (4.30).

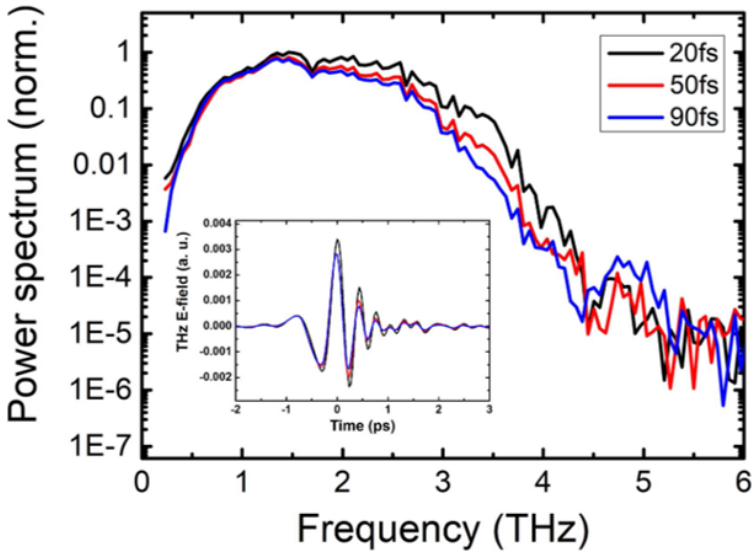

FIGURE 4.42 – *Exemple de trace temporelle et spectre THz correspondant mesuré avec un système électro-optique sur un cristal de GaP en guise de génération et détection. La figure est issue de l'article [100].*

Le choix du cristal de détection et son épaisseur sont importants car ils définissent à la fois la sensibilité et la gamme de détection. Dans notre cas, nous utiliserons un cristal de $ZnTe$ d'épaisseur 1 mm orienté selon [110] avec comme coefficient EO $r_{41} = 4,3\ pm/V$ [101]. Sa bande passante permettra la caractérisation de signaux jusqu'à $3 - 4\ THz$.
Dans un premier temps, le système sera ajouté de façon non-colinéaire au montage afin de ne pas devoir manipuler le signal THz via les deux miroirs en Or. Reste donc la programmation sous Labview pour le contrôle de la platine du délai optique et pour la mesure de la balance optique sur oscilloscope.

Nous avons vu à travers les mesures de génération THz précédentes que ce système de détection est un élément clé qui nous manque pour compléter les mesures d'amplitude THz avec le bolomètre et valider les calculs.

Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons pu présenter notre approche à la fois théorique et expérimentale de génération d'une onde THz par différence de fréquences en conditions d'accord de phase.

A partir d'un rappel de l'ensemble des données optiques dans le visible-infrarouge et THz issues de ce travail et de travaux précédents [30] et [31], notre approche calculatoire s'est d'abord intéressée à l'interpolation des indices de réfraction THz en fonction de la longueur d'onde pour les 10 cristaux étudiés par une forme d'équation polynomiale. Le

calcul des conditions d'accord de phase a permis de vérifier la validité de nos équations en les comparant aux données discrètes des indices utilisés pour les calculs issus de l'article [31].

Nous avons pu aussi proposer les premiers calculs jamais réalisés de conditions d'accord de phase pour la génération THz par DFG1 dans deux nouveaux cristaux, CTAS et GeO2. Bien que les solutions soient hors des axes diélectriques principaux, le compromis fait sur les angles d'utilisation permet une génération THz sur une large gamme de fréqeunces THz. Il en ressort même une promesse d'accordabilité en fonction de la longueur d'onde incidente λ_0. Par manque de temps, nous n'avons pas pu mettre en forme les lames correspondantes pour des mesures expérimentales.

La mise en place d'un banc de mesure a nécessité la caractérisation de l'ensemble des étages optiques. Que ce soit la source laser femtoseconde accordable en termes de durée d'impulsion et de largeur spectrale ou encore de notre dispositif de détection. De nombreux problèmes ont été décelés et sont à ce jour encore présents sur notre dispositif expérimental : la source accordable femtoseconde montre des instabilités d'alignements qui se répercutent sur l'énergie générée et sur la qualité du faisceau résultant, notamment sur les largeurs spectrale et temporelle. Le bolomètre présente une réponse non proportionnelle au changement de calibre sur l'oscilloscope et des signaux parasites qui apparaissent ponctuellement rendant impossible les mesures.

Malgré ces toutes difficultés, nous avons pu mesurer des signaux THz notables pour 3 cristaux, BNA, CSP et YCOB mais ils ne sont pas encore exploitables. BNA se démarque tout de même avec une signature d'accord de phase pour des longueurs d'onde incidentes proche de $0,55\ \mu m$, ce qui n'a jamais été encore évoqué dans la littérature à notre connaissance. Les cristaux de ZnO et CdSe ont montré également un très faible signal THz, malheureusement trop peu pour pouvoir les caractériser. Sur l'ensemble des 8 cristaux testés, il n'est pas encore possible de se prononcer sur leur viabilité pour la génération THz en raison de nombreux problèmes expérimentaux et un banc de mesure qui n'est pas encore optimal.

Nous avons acheté tous les éléments nécessaires pour la mise en place d'un système de détection Electro-optique visant à mesurer le spectre THz généré par nos cristaux. Il sera complémentaire de notre bolomètre et permettra l'analyse et la compréhension de ces ondes si particulières.

5 Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a été consacré à la génération d'une onde THz par un processus du second ordre non résonant de Différence de Fréquences au sein de cristaux non linéaires. Avec un intérêt particulier pour la recherche de conditions d'accord de phase.

Le premier chapitre a permis de rappeler les concepts théoriques essentiels et les paramètres les plus pertinents qui décrivent les propriétés optiques linéaires et optiques non linéaires des cristaux étudiés. Ils ont été utilisés dans toutes les étapes de ce travail.

Le second chapitre a décrit en détail notre méthodologie expérimentale qui a été utilisée pour la caractérisation d'un nouveau cristal non linéaire CTAS. Dans le domaine visible-infrarouge, nous avons notamment pu mesurer sa fenêtre de transparence, son seuil de dommage optique et deux valeurs principales de ses indices de réfraction. Grâce à la méthode de la sphère, nous avons pu mesurer ses courbes d'accord de phase pour deux processus de conversion de fréquences. Sa combinaison avec la mesure des indices a donné lieu à une interpolation servant à définir des équations de dispersion des indices de réfraction de CTAS sur une large gamme spectrale. La détermination de la valeur de son coefficient non linéaire d_{11} a finalisé sa caractérisation optique dans le visible-infrarouge. Dans le domaine THz, l'utilisation de la spectroscopie TDS a permis d'enregistrer les spectres de transmission et d'absorption ainsi que la dispersion des indices de réfraction.

Le troisième chapitre a porté sur la caractérisation optique dans le domaine visible-infrarouge du cristal de $\alpha - GeO_2$ dont les données existantes étaient insuffisantes pour notre utilisation. La méthodologie a été similaire à celle décrite dans le chapitre précédent. Nous avons mesuré son spectre de transmission, son seuil de dommage optique dans deux régimes temporels. Les mesures des courbes d'accord de phase pour trois processus dans un cylindre a mené à la détermination de ses équations dispersion. La mesure de son coefficient non linéaire d_{11} a permis de comparer les performances de ce cristal aux cristaux langasites CTAS, LGT et LGN.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la génération THz par DFG. A partir des propriétés optiques de 10 cristaux, nous avons développé une approche théorique

comprenant la description de la dispersion des indices de réfraction dans le THz pour chacun des cristaux par un modèle polynomial et son utilisation pour les calculs des conditions d'accord de phase pour des processus de DFG1. La mise en place d'un banc de mesure a permis de réaliser des générations THz sur trois cristaux (BNA, CSP et YCOB) et de les comparer avec les calculs. Le signal obtenu sur BNA en type I est le plus significatif car il décrit une condition d'accord de phase proche de $0,55\ \mu m$ tout en montrant une adéquation avec les calculs. Pour le type V, sa signature n'est pas encore confirmée mais les données enregistrées restent en accord avec les calculs. Les mesures sur CSP sont dans le même cas de figure. Quant à YCOB, son signal mesuré ne correspond pas aux calculs. Mais les mesures expérimentales manquent de fiabilité car le montage et le bolomètre utilisés pour la détection doivent être encore optimisés.

Il y a plusieurs façons de renforcer ces travaux avec des perspectives. Pour l'approche théorique, il serait intéressant de décrire de nouveau la dispersion THz avec un modèle d'équations plus physiques pour décrire les indices de réfraction. Ce travail d'interpolation pourrait aussi être réalisé sur l'absorption THz. De plus, la mise en place d'une description des conditions d'accord de phase adaptée pour une longueur d'onde incidente spectralement large serait bénéfique pour une approche vraiment polychromatique et permettrait de prendre en compte plus de paramètres d'atténuation comme l'absorption THz ou le phénomène d'atténuation. Au niveau expérimental, il sera nécessaire de résoudre les problèmes liés à la source et à la détection, qui sont les deux piliers d'une telle étude. La mise en place du système électro-optique sera complémentaire du bolomètre, permettant par la suite de mesurer à la fois le spectre THz généré et son amplitude. Le bolomètre devra être aussi calibré afin de déterminer par la suite les coefficients non linéaires dans le domaine du THz, ce qui à notre connaissance, n'a jamais été encore fait. Une approche de mesure relative avec un cristal de référence comme l'est KTP dans le domaine visible infrarouge est la première solution envisagée. BNA semble aujourd'hui être le candidat idéal pour remplir ce rôle.

Bibliographie

[1] Q. Sun, Y. He, K. Liu, S. Fan, EPJ. Parrott, and E. Pickwell-MacPherson. Recent advances in terahertz technology for biomedical applications. *Quantitative imaging in medicine and surgery*, 7(3) :345, 2017.

[2] E. Pickwell and V.P. Wallace. Biomedical applications of terahertz technology. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(17) :R301, 2006.

[3] M. El-Shenawee, N. Vohra, T. Bowman, and K. Bailey. Cancer detection in excised breast tumors using terahertz imaging and spectroscopy. *Biomedical Spectroscopy and Imaging*, 8(1-2) :1–9, 2019.

[4] K. Kawase, Y. Ogawa, Y. Watanabe, and H. Inoue. Non-destructive terahertz imaging of illicit drugs using spectral fingerprints. *Optics express*, 11(20) :2549–2554, 2003.

[5] M.C. Kemp. Explosives detection by terahertz spectroscopy—a bridge too far ? *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 1(1) :282–292, 2011.

[6] R. Knipper, A. Brahm, E. Heinz, T. May, G. Notni, H.G. Meyer, A. Tünnermann, and J. Popp. Thz absorption in fabric and its impact on body scanning for security application. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 5(6) :999–1004, 2015.

[7] A. Cuisset, F. Hindle, G. Mouret, R. Bocquet, J. Bruckhuisen, J. Decker, A. Pienkina, C. Bray, E. Fertein, and V. Boudon. Terahertz rotational spectroscopy of greenhouse gases using long interaction path-lengths. *Applied Sciences*, 11(3) :1229, 2021.

[8] H. Wu and M. Khan. Thz spectroscopy : An emerging technology for pharmaceutical development and pharmaceutical process analytical technology (pat) applications. *Journal of Molecular Structure*, 1020 :112–120, 2012.

[9] M. Karaliūnas, K.E. Nasser, A. Urbanowicz, I. Kašalynas, D. Bražinskienė, S. Asadauskas, and G. Valušis. Non-destructive inspection of food and technical oils by terahertz spectroscopy. *Scientific reports*, 8(1) :18025, 2018.

[10] A. Cosentino. Terahertz and cultural heritage science : examination of art and archaeology. *Technologies*, 4(1) :6, 2016.

[11] J.B. Jackson, J. Labaune, R. Bailleul-Lesuer, L. D'Alessandro, A. Whyte, J.W. Bowen, M. Menu, and G. Mourou. Terahertz pulse imaging in archaeology. *Frontiers of Optoelectronics*, 8 :81–92, 2015.

[12] A. Y Pawar, D.D. Sonawane, K.B. Erande, and D.V. Derle. Terahertz technology and its applications. *Drug invention today*, 5(2) :157–163, 2013.

[13] P.R. Smith, D.H. Auston, and M.C. Nuss. Subpicosecond photoconducting dipole antennas. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 24(2) :255–260, 1988.

[14] N.M. Burford and M.O. El-Shenawee. Review of terahertz photoconductive antenna technology. *Optical Engineering*, 56(1) :010901–010901, 2017.

[15] M.S. Vitiello, G. Scalari, B. Williams, and P. De Natale. Quantum cascade lasers : 20 years of challenges. *Optics express*, 23(4) :5167–5182, 2015.

[16] L. Bosco, M. Franckié, G. Scalari, M. Beck, A. Wacker, and J. Faist. Thermoelectrically cooled thz quantum cascade laser operating up to 210 k. *Applied Physics Letters*, 115(1) :010601, 2019.

[17] P. Shumyatsky and R.R. Alfano. Terahertz sources. *Journal of biomedical optics*, 16(3) :033001–033001, 2011.

[18] W. He, L. Zhang, D. Bowes, H. Yin, K. Ronald, ADR Phelps, and AW Cross. Generation of broadband terahertz radiation using a backward wave oscillator and pseudospark-sourced electron beam. *Applied Physics Letters*, 107(13) :133501, 2015.

[19] O. Momeni and E. Afshari. A broadband mm-wave and terahertz traveling-wave frequency multiplier on cmos. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 46(12) :2966–2976, 2011.

[20] E. Alekseev and D. Pavlidis. Gan gunn diodes for thz signal generation. In *2000 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (Cat. No. 00CH37017)*, volume 3, pages 1905–1908. IEEE, 2000.

[21] M. Asada and S. Suzuki. Terahertz emitter using resonant-tunneling diode and applications. *Sensors*, 21(4) :1384, 2021.

[22] K. Miyamoto, H. Minamide, M. Fujiwara, H. Hashimoto, and H. Ito. Widely tunable terahertz-wave generation using an n-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline crystal. *Optics letters*, 33(3) :252–254, 2008.

[23] S. Mansourzadeh, T. Vogel, M. Shalaby, F. Wulf, and C.J. Saraceno. Milliwatt average power, mhz-repetition rate, broadband thz generation in organic crystal bna with diamond substrate. *Optics Express*, 29(24) :38946–38957, 2021.

[24] T. Notake, K. Nawata, H. Kawamata, T. Matsukawa, F. Qi, and H. Minamide. Development of an ultra-widely tunable dfg-thz source with switching between organic nonlinear crystals pumped with a dual-wavelength bbo optical parametric oscillator. *Optics Express*, 20(23) :25850–25857, 2012.

[25] M. Venkatesh, K. Thirupugalmani, K.S. Rao, S. Brahadeeswaran, and A.K. Chaudhary. Generation of efficient thz radiation by optical rectification in dast crystal using tunable femtosecond laser pulses. *Indian Journal of Physics*, 91 :319–326, 2017.

[26] T. Taniuchi and H. Nakanishi. Collinear phase-matched terahertz-wave generation in gap crystal using a dual-wavelength optical parametric oscillator. *Journal of applied physics*, 95(12) :7588–7591, 2004.

[27] A. Brenier. Thz generation from dfg in a noncollinear phase-matched gap crystal pumped with a compact diode-pumped two-frequency liyf 4 : Nd laser. *Applied Physics B*, 124 :1–7, 2018.

[28] J.R. Danielson, A.D. Jameson, J.L. Tomaino, H. Hui, J.D. Wetzel, Y.S. Lee, and K.L. Vodopyanov. Intense narrow band terahertz generation via type-ii difference-frequency generation in znte using chirped optical pulses. *Journal of Applied Physics*, 104(3) :033111, 2008.

[29] P. Liu, X. Zhang, C. Yan, D. Xu, Y. Li, W. Shi, G. Zhang, X. Zhang, J. Yao, and Y. Wu. Widely tunable and monochromatic terahertz difference frequency generation with organic crystal 2-(3-(4-hydroxystyryl)-5, 5-dime-thylcyclohex-2-enylidene) malononitrile. *Applied Physics Letters*, 108(1) :011104, 2016.

[30] C. Bernerd. *Génération d'ondes TeraHertz par Différence de Fréquence*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2018.

[31] C. Bernerd, P. Segonds, J. Debray, J.F. Roux, E. Hérault, J.L. Coutaz, I. Shoji, H. Minamide, H. Ito, D. Lupinski, et al. Evaluation of eight nonlinear crystals for phase-matched terahertz second-order difference-frequency generation at room temperature. *Optical Materials Express*, 10(2) :561–576, 2020.

[32] T. Remark, P. Segonds, A. Peña, B. Menaert, J. Debray, D. Jegouso, M.C. Pujol, and B. Boulanger. Linear and nonlinear optical properties of the piezoelectric crystal α-geo2. *Optical Materials Express*, 11(10) :3520–3527, 2021.

[33] T. Remark, P. Segonds, J. Debray, D. Jegouso, E.G. Víllora, K. Shimamura, and B. Boulanger. Linear and nonlinear optical properties of the langasite crystal ca3taal3si2o14. *Optical Materials Express*, 13(7) :2053–2060, 2023.

[34] N. Bloembergen. *Encounters In Nonlinear Optics : Selected Papers of Nicolaas Bloembergen*. World Scientific, 1996.

[35] M. Born and E. Wolf. *Principles of optics Fifth edition*. Pergamon Press, 1975.

[36] J.F. Nye et al. *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*. Oxford university press, 1985.

[37] B. Boulanger and J. Zyss. Nonlinear optical properties. *International Tables for Crystallography*, pages 178–219, 2006.

[38] J.Q. Yao and T.S. Fahlen. Calculations of optimum phase match parameters for the biaxial crystal ktiopo4. *Journal of applied physics*, 55(1) :65–68, 1984.

[39] A. Yariv and P. Yeh. *Optical waves in crystals*, volume 5. Wiley New York, 1984.

[40] D.A. Kleinman. Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, 126(6) :1977, 1962.

[41] R.C. Miller. Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals. *Applied Physics Letters*, 5(1) :17–19, 1964.

[42] B. Boulanger and G. Marnier. Field factor calculation for the study of the relationships between all the three-wave nonlinear optical interactions in uniaxial and biaxial crystals. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 3(43) :8327, 1991.

[43] S.C. Mehendale and P.K. Gupta. Effect of double refraction on type ii phase matched second harmonic generation. *Optics communications*, 68(4) :301–304, 1988.

[44] J.J. Zondy. Comparative theory of walkoff-limited type-ii versus type-i second harmonic generation with gaussian beams. *Optics communications*, 81(6) :427–440, 1991.

[45] S. Zhang, Y. Zheng, H. Kong, J. Xin, E. Frantz, and T.R. Shrout. Characterization of high temperature piezoelectric crystals with an ordered langasite structure. *Journal of Applied Physics*, 105(11) :114107, 2009.

[46] J. Xin, Y. Zheng, H. Kong, and E. Shi. From ab initio forecast of piezoelectric properties to growth of piezoelectric single crystals. *Applied Physics Letters*, 93(25) :252901, 2008.

[47] J. Bohm, E. Chilla, C. Flannery, H.J. Fröhlich, T. Hauke, R.B. Heimann, M. Hengst, and U. Straube. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure : La3ga5sio14 (lgs), la3ga5.5nb0.5o14 (lgn) and la3ga5.5ta0.5o14 (lgt) 2. piezoelectric and elastic properties. *Journal of crystal growth*, 216(1-4) :293–298, 2000.

[48] J. Stade, L. Bohatỳ, M. Hengst, and R.B. Heimann. Electro-optic, piezoelectric and dielectric properties of langasite (la3ga5sio14), langanite (la3ga5.5nb0.5o14) and langataite (la3ga5.5ta0.5o14). *Crystal Research and Technology : Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 37(10) :1113–1120, 2002.

[49] X. Fu, E.G. Villora, Y. Matsushita, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Shimamura, and N. Ohashi. Influence of oxygen partial pressure during growth on optical and electrical properties of ca3taal3si2o14 single crystals. *Crystal Growth & Design*, 16(4) :2151–2156, 2016.

[50] X. Fu, E.G. Víllora, Y. Matsushita, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Shimamura, and N. Ohashi. Piezoelectric ca3taal3si2o14 (ctas) : High quality 2-in. single-crystal growth and electro-elastic properties from room to high (650 c) temperature. *Journal of Crystal Growth*, 501 :38–42, 2018.

[51] G. Marnier and B. Boulanger. The sphere method : a new technique in linear and non-linear crystalline optical studies. *Optics communications*, 72(3-4) :139–143, 1989.

[52] G.S. Settles. *Schlieren and shadowgraph techniques : visualizing phenomena in transparent media*. Springer Science & Business Media, 2001.

[53] E. Boursier, P. Segonds, B. Boulanger, C. Félix, J. Debray, D. Jegouso, B. Ménaert, D. Roshchupkin, and I. Shoji. Phase-matching directions, refined sellmeier equations, and second-order nonlinear coefficient of the infrared langatate crystal la3ga5.5ta0.5o14. *Optics letters*, 39(13) :4033–4036, 2014.

[54] D. Lu, T. Xu, H. Yu, Q. Fu, H. Zhang, P. Segonds, B. Boulanger, X. Zhang, and J. Wang. Acentric langanite la3ga5.5nb0.5o14 crystal : a new nonlinear crystal for the generation of mid-infrared parametric light. *Optics Express*, 24(16) :17603–17615, 2016.

[55] D.R. Skinner and R.E. Whitcher. Measurement of the radius of a high-power laser beam near the focus of a lens. *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, 5(3) :237, 1972.

[56] E. Hecht. *Optics*. Pearson Education India, 2012.

[57] A. Hildenbrand. *Etude de l'endommagement laser dans les cristaux non linéaires en régime nanoseconde*. PhD thesis, Université Paul Cézanne-Aix-Marseille III, 2008.

[58] P. Veber, M. Velazquez, and C. Philouze. Journées thématiques : "défauts dans les cristaux". 2021.

[59] B. Ménaert, J. Debray, J. Zaccaro, P. Segonds, and B. Boulanger. Bulk cylinders and spheres : from shaping to the use for linear and nonlinear optics. *Optical Materials Express*, 7(8) :3017–3022, 2017.

[60] P. Segonds, S. Joly, B. Boulanger, Y. Petit, C. Félix, B. Ménaert, and G. Aka. Laser and self-doubling properties of a nd :ycob crystal cut as a sphere and inserted in a cavity. *JOSA B*, 26(4) :750–753, 2009.

[61] B. Boulanger, J.P. Fève, G. Marnier, C. Bonnin, P. Villeval, and J.J. Zondy. Absolute measurement of quadratic nonlinearities from phase-matched second-harmonic generation in a single ktp crystal cut as a sphere. *JOSA B*, 14(6) :1380–1386, 1997.

[62] J.B. Baxter and G.W. Guglietta. Terahertz spectroscopy. *Analytical chemistry*, 83(12) :4342–4368, 2011.

[63] L. Duvillaret, F. Garet, and J.L. Coutaz. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy. *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, 2(3) :739–746, 1996.

[64] L. Duvillaret, F. Garet, and J.L. Coutaz. Highly precise determination of optical constants and sample thickness in terahertz time-domain spectroscopy. *Applied optics*, 38(2) :409–415, 1999.

[65] X. Fu, E.G. Víllora, Y. Matsushita, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Shimamura, and N. Ohashi. Resistivity and piezoelectric properties of ca3taga1.5al1.5si2o14 single crystals for high temperature sensors. *RSC Advances*, 7(89) :56697–56703, 2017.

[66] X. Fu, E.G. Víllora, Y. Matsushita, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Shimamura, and N. Ohashi. Lattice engineering by sr-substitution leads to high piezoelectric performance of (srxca1-x) 3taal3si2o14 single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 851 :156860, 2021.

[67] G.S. t Smith and P.B. Isaacs. The crystal structure of quartz-like geo2. *Acta Crystallographica*, 17(7) :842–846, 1964.

[68] W. Daniau, R. Salut, J.M. Friedt, A. Pena, J. Debray, B. Menaert, P. Armand, P. Papet, ICGM UMR5253 Montpellier, France A Penarier, et al. Experimental demonstration of surface acoustic wave propagation on α-geo2 for wireless, passive sensor design.

[69] P. Papet, M. Bah, A. Haidoux, B. Ruffle, B. Ménaert, A. Peña, J. Debray, and P. Armand. High temperature piezoelectric properties of flux-grown α-geo2 single crystal. *Journal of Applied Physics*, 126(14) :144102, 2019.

[70] D.V. Balitsky, V.S. Balitsky, Y.V. Pisarevsky, E. Philippot, O.Y. Silvestrova, and D.Y. Pushcharovsky. Growth of germanium dioxide single crystals with α-quartz structure and investigation of their crystal structure, optical, elastic, piezoelectric, dielectric and mechanical properties. In *Annales de Chimie Science des Matériaux*, volume 26, pages 183–192. Elsevier, 2001.

[71] A. Lignie, D. Granier, P. Armand, J. Haines, and P. Papet. Modulation of quartz-like geo2 structure by si substitution : An x-ray diffraction study of ge1-xsixo2 (0 x< 0.2) flux-grown single crystals. *Journal of Applied Crystallography*, 45(2) :272–278, 2012.

[72] T.M. Glushkova, D.F. Kiselev, I.B. Makhina, M.M. Firsova, and A.P. Shtyrkova. Trigonal germanium dioxide : Its preparation and optical parameters. *Moscow Univ. Phys. Bull*, 47 :55–58, 1992.

[73] P. Hermet, G. Fraysse, A. Lignie, P. Armand, and P. Papet. Density functional theory predictions of the nonlinear optical properties in α-quartz-type germanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(15) :8692–8698, 2012.

[74] A. Peña, J. Debray, D. Balitsky, P. Villeval, P. Armand, P. Papet, P. Segonds, B. Boulanger, and B. Ménaert. Advances in the growth of alpha-geo2 crystals by top seeded solution growth. In *ICCGE-19*, 2019.

[75] H. Onodera, I. Awai, and J.I. Ikenoue. Refractive-index measurement of bulk materials : prism coupling method. *Applied optics*, 22(8) :1194–1197, 1983.

[76] P. Segonds. Polycopié de travaux pratiques master 2 sur l'optique non linéaire. 2019.

[77] V. Kemlin, D. Jegouso, J. Debray, P. Segonds, B. Boulanger, B. Menaert, H. Ishizuki, and T. Taira. Widely tunable optical parametric oscillator in a 5 mm thick 5% mgo : Ppln partial cylinder. *Optics Letters*, 38(6) :860–862, 2013.

[78] M. Fujiwara, M. Maruyama, M. Sugisaki, H. Takahashi, S.I. Aoshima, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto. Determination of the d-tensor components of a single crystal of n-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline. *Japanese journal of applied physics*, 46(4R) :1528, 2007.

[79] C. Bernerd, P. Segonds, J. Debray, T. Notake, M. Koyama, H. Minamide, H. Ito, and B. Boulanger. Quadratic nonlinear optical properties of the organic n-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline (bna) biaxial crystal. *Optics letters*, 43(8) :1818–1821, 2018.

[80] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, and S. Lin. New nonlinear-optical crystal : Lib3o5. *JOSA B*, 6(4) :616–621, 1989.

[81] P. Segonds, B. Boulanger, B. Ménaert, J. Zaccaro, J.P. Salvestrini, M.D. Fontana, R. Moncorgé, F. Porée, G. Gadret, J. Mangin, et al. Optical characterizations of yca4o(bo3)3 and nd :yca4o(bo3)3 crystals. *Optical Materials*, 29(8) :975–982, 2007.

[82] J. Luo, S.J. Fan, H.Q. Xie, K.C. Xiao, S.X. Qian, Z.W. Zhong, G.X. Qiang, R.Y. Sun, and J.Y. Xu. Thermal and nonlinear optical properties of ca4yo(bo3)3. *Crystal Research and Technology : Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 36(11) :1215–1221, 2001.

[83] M.J. Weber. *Handbook of optical materials*, volume 19. CRC press, 2002.

[84] A. Harasaki and K. Kato. New data on the nonlinear optical constant, phase-matching, and optical damage of aggas2. *Japanese journal of applied physics*, 36(2R) :700, 1997.

[85] R.L. Herbst and R.L. Byer. Singly resonant cdse infrared parametric oscillator. *Applied Physics Letters*, 21(5) :189–191, 1972.

[86] G. Zhang, X. Tao, H. Ruan, S. Wang, and Q. Shi. Growth of cdsip2 single crystals by self-seeding vertical bridgman method. *Journal of Crystal Growth*, 340(1) :197–201, 2012.

[87] A. Hildenbrand, C. Kieleck, A. Tyazhev, G. Marchev, G. Stöppler, M. Eichhorn, P. Schunemann, and V. Petrov. Laser damage studies of cdsip2 and zngep2 nonlinear crystals with nanosecond pulses at 1064 and 2090 nm. In *Nonlinear Frequency Generation and Conversion : Materials, Devices, and Applications XIII*, volume 8964, pages 162–169. SPIE, 2014.

[88] V. Kemlin, P. Brand, B. Boulanger, P. Segonds, P.G. Schunemann, K.T. Zawilski, B. Ménaert, and J. Debray. Phase-matching properties and refined sellmeier equations of the new nonlinear infrared crystal cdsip2. *Optics letters*, 36(10) :1800–1802, 2011.

[89] Y. Li, F. Liu, Y. Li, L. Chai, Q. Xing, M. Hu, and C. Wang. Experimental study on gap surface damage threshold induced by a high repetition rate femtosecond laser. *Applied Optics*, 50(13) :1958–1962, 2011.

[90] Y. Li, J. Huang, Z. Huang, G. Zhang, Y. Gao, and Y. Shi. Tunable and coherent terahertz source based on cdsip2 crystal via collinear difference frequency generation. *Optics Letters*, 47(10) :2378–2381, 2022.

[91] G. Mourou, C. Barry, and M. Perry. Ultrahigh-intensity lasers : Physics of the extreme on a tabletop. *Physics today*, 51(1) :22–28, 1998.

[92] J.F. Roux. Cours master 2 : Optoélectronique. 2019.

[93] F. Billard, A. Dubrouil, E. Hertz, S. Lecorné, E. Szmygel, O. Faucher, and P. Béjot. Boar : Biprism based optical autocorrelation with retrieval. *Review of Scientific Instruments*, 90(6) :063110, 2019.

[94] J. Moreau, F. Billard, P. Béjot, and E. Hertz. Spectral phase reconstruction of femtosecond laser pulse from interferometric autocorrelation and evolutionary algorithm. *Optics Communications*, 509 :127887, 2022.

[95] F. Simoens. Thz bolometer detectors. *Physics and Applications of Terahertz Radiation*, pages 35–75, 2014.

[96] H. Zhao, Y. Tan, T. Wu, G. Steinfeld, Y. Zhang, C. Zhang, L. Zhang, and M. Shalaby. Efficient broadband terahertz generation from organic crystal bna using near infrared pump. *Applied Physics Letters*, 114(24) :241101, 2019.

[97] C. Gollner, H. Lee, X. Jiaqi, C. Weber, E. Sollinger, V. Stummer, A. Baltuska, Y. Zhang, A. Pugzlys, and M. Shalaby. Efficient broadband terahertz generation in bna organic crystals at ytterbium laser wavelength. In *45th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, pages 1–2. IEEE, 2020.

[98] L. Duvillaret, S. Rialland, and J.L. Coutaz. Electro-optic sensors for electric field measurements. 1. theoretical comparison among different modulation techniques. *JOSA B*, 19(11) :2692–2703, 2002.

[99] D. Armand. *Application de la spectroscopie térahertz à la détection de substances sensibles*. PhD thesis, Grenoble, 2011.

[100] J. Xu, B. Globisch, C. Hofer, N. Lilienfein, T. Butler, N. Karpowicz, and I. Pupeza. Three-octave terahertz pulses from optical rectification of 20 fs, 1 μm, 78 mhz pulses in gap. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 51(15) :154002, 2018.

[101] L. Duvillaret, S. Rialland, and J.L. Coutaz. Electro-optic sensors for electric field measurements. 2. choice of the crystals and complete optimization of their orientation. *JOSA B*, 19(11) :2704–2715, 2002.

Annexes

Listes des publications et communications orales

Publications

Linear and nonlinear optical properties of the piezoelectric crystal $\alpha - GeO_2$
T. REMARK, P. SEGONDS, A. PEÑA, B. MENAERT, J. DEBRAY, D. JEGOUSO, C. PUJOL, B. BOULANGER, Optical Materials Express, Vol. 11, no. 10, 2021.

Linear and nonlinear optical properties of the Langasite crystal $Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$
T. REMARK, P. SEGONDS, J. DEBRAY, D. JEGOUSO, E.G. VÍLLORA, K. SHIMAMURA, B. BOULANGER, Optical Materials Express, Vol. 13, no. 7, 2023.

Communications orales

Evaluation des propriétés optiques linéaires et non linéaires du cristal uniaxe $\alpha - GeO_2$
T. REMARK, P. SEGONDS, A. PEÑA, B. MENAERT, J. DEBRAY, C. PUJOL, B. BOULANGER, OPTIQUE Dijon 2021, Session Orale 5 JNCO.

First Measurements of Nonlinear Second-Order Frequency Conversion Phase-Matching Conditions in the Uniaxial Crystal $\alpha - GeO_2$
T. REMARK, P. SEGONDS, A. PEÑA, B. MENAERT, J. DEBRAY, C. PUJOL, B. BOULANGER, Advanced Solid State Lasers 2021, Session Nonlinear Crystals Waveguides.

Communication par affiche

Emission d'un rayonnement THz dans un cristal non linéaire
T. REMARK, Doctoriales UGA 21 au 25 mars 2022, Autrans

Research Article | Vol. 13, No. 7 / 1 Jul 2023 / Optical Materials Express 2053

Optical Materials EXPRESS

Linear and nonlinear optical properties of the langasite crystal $Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$

THÉODORE REMARK,[1] PATRICIA SEGONDS,[1,3] JÉRÔME DEBRAY,[1] DAVID JEGOUSO,[1] ENCARNACIÓN G. VÍLLORA,[2] KIYOSHI SHIMAMURA,[2] AND BENOÎT BOULANGER[1,4]

[1] *Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, F-38000 Grenoble, France*
[2] *Research Center for Electronic and Optical Materials, National Institute for Materials Science (NIMS) 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan*
[3] *patricia.segonds@neel.cnrs.fr*
[4] *benoit.boulanger@neel.cnrs.fr*

Abstract: We have shown that the optical sign of the uniaxial langasite crystal $Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$ is positive. We also measured the phase-matching conditions of second-harmonic generation and sum-frequency generation up to 3.5 µm. Simultaneous fitting of these experimental data allowed us to report the Sellmeier equations of the ordinary and extraordinary principal refractive indices, and the magnitude of the nonlinear coefficient.

© 2023 Optica Publishing Group under the terms of the Optica Open Access Publishing Agreement

1. Introduction

Crystals from the large Langasite family with the general formula $A_3BC_3D_2O_{14}$ have been widely studied for their remarkable high temperature piezoelectric properties [1,2]. These crystals belong to the *32* trigonal point group. The orientation of the dielectric frame (*x, y, z*) with respect to the crystallographic frame (*a, b, c*) is fixed and identical in all these crystals: the *c*- axis corresponds to the *z*-axis and it is perpendicular to the *a*- and *b*-axes forming an angle $(a, b) = 120°$, the *a*-axis being along the *x*- axis and $(y, b) = 30°$ since the *y*-axis is perpendicular to the *x*-axis. These crystals can also exhibit second-order nonlinear optical properties since they belong to an acentric point group. Three of them have been studied in this context: $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ (LGT) [3], $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ (LGN) [4,5] and $La_3Ga_5SiO_{14}$ (LGS). The second-order electric susceptibility tensor $d^{(2)}$ has four non-zero coefficients linked by: $d_{xxx} = - d_{xyy} = - d_{yxy} = - d_{yyx}$ under Kleinmann assumption ; it is called d_{11} in the contracted notation. As all Langasite crystals are trigonal, they belong to the uniaxial optical class. They therefore have two principal refractive indices, *i.e.* n_o and n_e where *o* and *e* stand for "ordinary" and "extraordinary" respectively. LGT, LGN and LGS have all been reported as positive uniaxial crystals ($n_o < n_e$), but only LGT and LGN have provided birefringence phase-matching (BPM) conditions [3,4,5,6]: the measured data have been used to refine their Sellmeier equations describing the normal dispersion of their principal refractive indices, on the one hand, and to determine the magnitude of d_{11}, on the other.

In this paper, we have carried out the first linear and nonlinear optical properties of another Langasite crystal, *i.e.* $Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$ (CTAS), also known for its good piezoelectric properties [7,8]. We recorded its transparency range in polarized light and showed that its optical sign is positive. We also measured the BPM angles and conversion efficiencies of second-harmonic generation (SHG) and sum-frequency generation (SFG) up to 3.5 µm, and determined the Sellmeier equations of n_o and n_e as well as the magnitude of d_{11}. Finally, we estimated the optical damage threshold.

#496056 https://doi.org/10.1364/OME.496056
Journal © 2023 Received 22 May 2023; revised 12 Jun 2023; accepted 12 Jun 2023; published 21 Jun 2023

Optical Materials EXPRESS

2. Determination of the transmission spectrum and optical sign

CTAS crystals were successfully grown using the Czochralski method and were colourless when it was done under appropriate conditions [7,8]. Their congruence allowed the growth of several inches size crystals with a very good optical quality as shown in Fig. 1. All the measurements performed in the present paper used samples cut in the same bulk crystal.

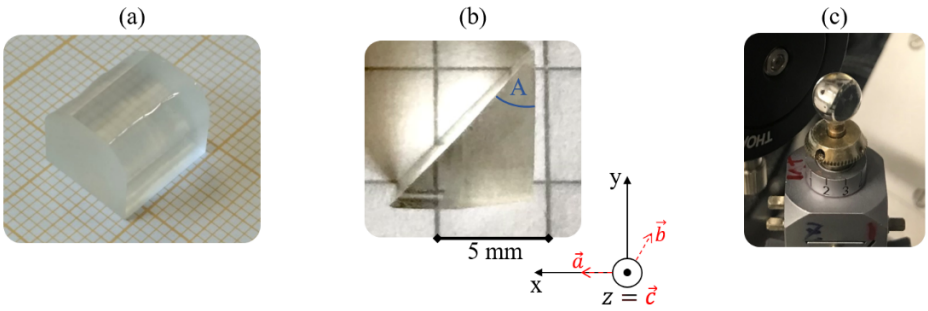

Fig. 1. (a) Bulk CTAS crystal grown by the Czochralski method, (b) CTAS oriented prism for the determination of the refractive indices, (c) CTAS sphere for the phase-matching measurements.

We recorded the transmission spectra of CTAS in polarized light by combining two commercial spectrometers: a Perkin-Elmer Lambda 900 working between 0.175 µm and 3 µm, and a Bruker FT-IR spectrometer that we used between 3 µm and 7 µm. In the former, the linear polarization of light was provided by a Glan-Taylor Polarizer that can be rotated perpendicular to the beam. For the second spectrometer, a rotating grid Polarizer had to be used. A 0.53 *mm* thick slab was shaped with two parallel faces of 0.5 cm by 1 cm. Both faces were oriented perpendicular to the y-axis, polished to optical quality but uncoated, as shown in the inset of Fig. 2. Since CTAS is a uniaxial crystal, the ordinary transmission was recorded with the linear polarization parallel to the x-axis; for the extraordinary transmission, the polarization was parallel to the z-axis. The ordinary and extraordinary recorded spectra are depicted in Fig. 2 without the Fresnel corrections.

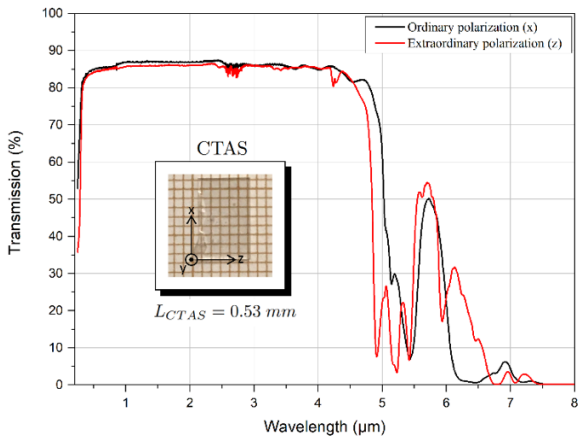

Fig. 2. Transmission spectra recorded in polarized light as a function of wavelength through a 0.53-mm-thick *y*-cut CTAS uncoated slab. The inset shows the crystal sample used for measurements.

Optical Materials EXPRESS

Figure 2 clearly shows that the transmission of CTAS is almost independent of polarization and close to 85% in the visible and infrared below 4.5 µm. At longer wavelengths, it falls to 5% at 5.5 µm and then rises to 50% around 5.7 µm. The transmission falls to zero around 6.5 µm when it is ordinary but above 6.8 µm when it is extraordinary. CTAS can therefore be considered transparent between 0.25 µm and 6 µm which corroborates the results of [7] where a 1-mm-thick slab was used. Further spectroscopic studies will be required to determine the origin of the ultra-violet (UV) and Infra-red (IR) cut-offs.

The prism method was used to determine the magnitude of the two principal refractive indices n_o and n_e of CTAS at the HeNe wavelength $\lambda = 0.6328$ µm, and then the resulting optical sign. The prism was shaped with 5 mm x 5 mm entrance and exit faces forming an angle $A = 46°27'$. Figure 1(b) shows a top view of the prism with the corresponding orientation of the crystallographic and dielectric frames. Both optical faces have been polished and uncoated. Using polychromatic X-rays diffraction in backscattered Laue geometry, the accuracy of all orientations is ± 0.5°. The center of the entrance face of the prism was positioned at the center of the rotating plate of a commercial goniometer, graduated over 360° with an angular accuracy of 1′. It was then possible to access to any direction in the *xy*-plane of CTAS. The beam deflected at the exit of the prism was tracked using a linear CCD array Caliens camera with 2048 pixels of a width of 14 µm. The camera was fixed on the mobile arm of the goniometer used for the observation in order to follow the position of the deflected beam and measure the corresponding deflection angle with the graduation. This angle between the incoming and outgoing beams of the prism, denoted by D, is expected to decrease and then increase when the prism is continuously rotated with respect to the normal incidence on the entrance face. A principal refractive index of CTAS is then determined when D reaches a minimum value, *i.e.* D_m, using the well known equation $n(\lambda) = sin\frac{D_m(\lambda)+A}{2}\left[sin\frac{A}{2}\right]^{-1}$ [9] : by orienting the linear polarization of the HeNe beam parallel to the z-axis, the excited refractive index is n_e, and with the linear polarization perpendicular to the z-axis, it is n_o, which led to the minimum deflection angles D_m equal to 38°20′ and 35°52′ respectively. Then it comes $n_e = 1.7097 \pm 0.0006$ and $n_o = 1.6690 \pm 0.0006$. This measurement shows that $n_o < n_e$, so that the optical sign of CTAS is positive.

3. Birefringence phase-matching angles and Sellmeier equations

We used the sphere method already validated for many studies [10] to measure the BPM directions of CTAS. A sphere of the crystal was shaped with a diameter $D = 8.45$ mm and an acylindricity accuracy $\Delta D/D$ of about 1%. It was polished to optical quality and stuck on the top of a goniometric head that is shown in Fig. 1(c). The CTAS sphere was stuck oriented along the x-axis with an accuracy of ± 0.5° using polychromatic X-rays diffraction in backscattered Laue geometry. Thus, when mounted at the center of an automatic Kappa circle, all directions of the dielectric *yz*-plane were accessible by using a horizontal rotation stage. The spherical coordinates corresponding to $\varphi = 90°$ and $0° \leq \theta \leq 90°$ could be read directly on the graduation, $\theta = 0°$ corresponding to the z-axis and $\theta = 90°$ to the y-axis. In this plane, Type I SFG($1/\lambda_1^e + 1/\lambda_2^e = 1/\lambda_3^o$) and Type I SHG ($1/\lambda_\omega^e + 1/\lambda_\omega^e = 1/\lambda_{2\omega}^o$) BPM conditions are allowed with a non-zero effective coefficient: the exponents o and e stand for the ordinary and extraordinary polarizations respectively, and $\lambda_1 \geq \lambda_2 > \lambda_3$. The corresponding effective coefficients are written [11]:

$$d_{eff}^{SFG}(\theta_{PM}, \lambda_3^0) = d_{11}(\lambda_3^0)cos[\theta_{PM} - \rho^e(\lambda_1^e, \theta_{PM})]cos[\theta_{PM} - \rho^e(\lambda_2^e, \theta_{PM})] \quad (1)$$

$$d_{eff}^{SHG}(\theta_{PM}, \lambda_{2\omega}^0) = d_{11}(\lambda_{2\omega}^o)cos^2[\theta_{PM} - \rho^e(\lambda_\omega, \theta_{PM})] \quad (2)$$

where $\rho^e(\lambda_i^e, \theta_{PM})$, with the subscript i = 1, 2 or ω, stand for the spatial walk-off angles at the phase-matching angle θ_{PM}.

Optical Materials EXPRESS

For SHG, the incoming beam was emitted by Light Conversion optical parametric source of 15 ps pulse width (FWHM) and 10 Hz repetition rate, tunable between 0.4 µm and 12 µm. For SFG, one of the two beams was emitted by a 10 ns pulse width (FWHM) and 10 Hz repetition rate Continuum Optical Parametric Oscillator (OPO) tunable between 0.4 µm and 2.2 µm, with the second beam being at 1.064 µm. Half-wave plates were inserted into each beam to independently control the orientation of their linear polarization. A 100-mm-focal length CAF_2 lens was placed at an appropriate distance from the entrance face of the sphere to ensure normal incidence and quasi-parallel propagation of all incoming beams along its diameter. This alignment was satisfactory when these conditions were maintained as the sphere was rotated. Low-Pass Filters and a Glan-Polarizer removed all incoming beams from the generated one after the sphere. The wavelengths λ_ω^e for Type I SHG, λ_1^e and $\lambda_2^e = 1.064\ \mu m$ for Type I SFG were controlled between 0.4 µm and 1.1 µm with an accuracy of ± 1 nm using a 650 Red Tide IDIL spectrometer, and between 1.1 µm and 1.7 µm with an accuracy of ± 3 nm using a NIRquest 512 Ocean Optics spectrometer. The value of longer wavelengths was determined by measuring the BPM generated wavelengths, *i.e.* $\lambda_{2\omega}^o = \lambda_\omega^e/2$ for Type I SHG, by using the energy conservation $1/\lambda_3^o = 1/\ \lambda_1^e + 1/\ \lambda_2^e$ after measuring λ_3^o in the case of Type I SFG. The BPM angles, θ_{PM}, were read directly on the Kappa circle with an accuracy of ± 0.5°. They correspond to a maximum value of the frequency conversion efficiency. A Hamamatsu amplified photodiode S2281-01 was used to record SHG or SFG energies generated below 1.1 µm. It was a Vigo infrared photoelectromagnetic detector (PEM) between 1.1 µm and 4 µm. The incident energies were measured with an OPHIR PE10 Joulemeter. We measured the tuning curve of Type I SHG shown in Fig. 3(a) for λ_ω^e ranging between 0.76 and 3.67 µm, and that of Type I SFG depicted in Fig. 3(b) for 0.7 $\mu m < \lambda_1^e < 2.3\ \mu m$ and $\lambda_2^e = 1.064\ \mu m$ as the incoming wavelengths.

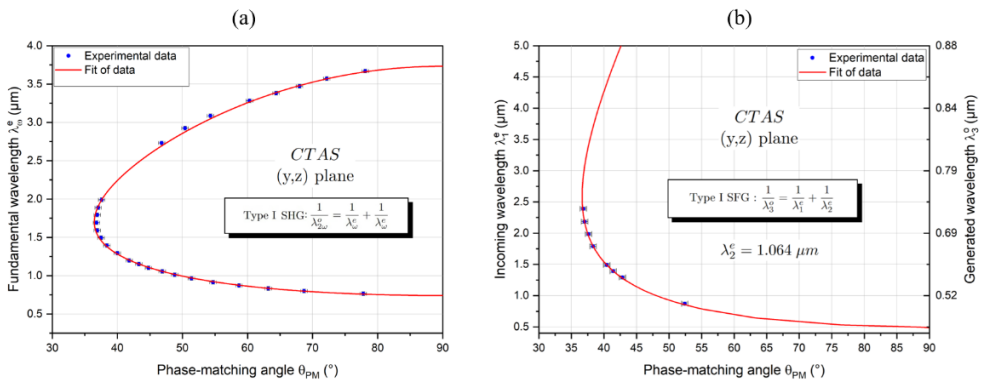

Fig. 3. Type I SHG (a) and SFG (b) tuning curves in the yz-plane of CTAS.

By simultaneously fitting the experimental data of Fig. 3(a) and Fig. 3(b) by a Levenberg-Marquardt algorithm combined with the absolute magnitudes of n_o and n_e at 0.6328 µm given above in section 2, we were able to determine the following dispersion equations of the two principal refractive indices of CTAS with a relative accuracy $\Delta n/n$ of 10^{-4}:

$$n_{o,e}^2(\lambda) = A_{o,e} + \frac{B_{o,e}}{\lambda^2 - C_{o,e}} - D_{o,e}\lambda^2 \tag{3}$$

The wavelength λ is expressed in micron and the magnitude of A_i, B_i, C_i and D_i are given in Table 1. Note that the coefficient C_i with the subscript $i = o$ or e, is associated with the UV cutoff while D_i stands for an infrared correction. The corresponding fitting curves are shown in Fig. 3.

Optical Materials EXPRESS

Table 1. Dispersion coefficients of the principal refractive indices n_o and n_e of CTAS

Dispersion coefficients	i ≡ o	i ≡ e
A_i	2.7410	2.8530
B_i	0.0185	0.0281
C_i	0.0218	0.0210
D_i	0.0084	0.0099

According to the spectral range of the measured phase-matching angles, Eq. (3) and the coefficients of Table 1 provide an accurate calculation of $n_o(\lambda)$ between 0.38 µm and 1.83 µm, and of $n_e(\lambda)$ between 0.76 µm and 3.66 µm.

4. Nonlinear coefficient and optical damage threshold

We used the magnitude of one nonlinear coefficient of KTP, *i.e.* $d_{24}^{KTP}(\lambda_{2\omega} = 0.66\ \mu m) = 2.37 \pm 0.17\ pm/V$, as a reference for determining the magnitude of the single nonlinear coefficient d_{11} of CTAS. The KTP slab was cut in the (x, z) plane at$\theta_{PM}^{KTP} = 58,5°$ for achieving type II BPM SHG ($1/\ \lambda_\omega^e + 1/\ \lambda_\omega^o = 1/\lambda_{2\omega}^o$) [10]. We then cut a CTAS slab at $\theta_{PM}^{CTAS} = 38.5°$ in the yz-plane in order to achieve Type I SHG for a fundamental wavelength equal to $\lambda_\omega = 1.32\ \mu m$.The thickness of both CTAS and KTP slabs was small, i.e. $L_{CTAS} = 0.50\ mm$ and $L_{KTP} = 0.50\ mm$, in order to have a negligible spatial walk-off attenuation. They were polished to optical quality and uncoated. The fundamental wavelength was provided by the tunable beam of the OPO described in section 3 which was focused in each slab successively with the same BK7 converging lens of focal length $f = 100\ mm$. CTAS and KTP slabs were stuck on the same goniometric head so that they could be translated perpendicular to the incoming beam when their BPM SHG conditions were studied. The knife method allowed us to determine that the beam waist *radius* was $w_0 = 160\ \pm 5\ \mu m$ inside the CTAS and KTP samples for wavelengths between 1.3 μm and 1.4 μm. This corresponds to a Rayleigh length of the order of $Z_R = 60 \pm 3\ mm$, which is much larger than the slabs thickness and then ensures a parallel beam propagation inside the crystals. The fundamental energy was measured by an Ophir PE10 Joulemeter and set at the low value of 20 μJ in order to avoid any optical damage in the samples and to perform the SHG in the undepleted pump approximation that was used for the data analysis. The fundamental energy was measured with an OPHIR PE10 Joulemeter. The SHG beam energy was measured with a Hamamatsu S2281-01large area amplified photodiode. By using a Glan Taylor polarizer in front of the detector, the fundamental beam was suppressed but for KTP two low pass filters were also required. It was also necessary to use an optical density $D = 10^{-3}$ for KTP in order to have a SHG energy of the same order of magnitude as for CTAS on the photodiode. To observe BPM conditions, the fundamental energy $\varepsilon(\lambda_\omega, 0)$ at the entrance of each slab and the generated energy $\varepsilon(\lambda_{2\omega},\ L)$ on the photodiode were recorded simultaneously for λ_ω ranging between 1.1 and 1.7 µm by an incremental step of 5-10 nm. We determined the *ratio* $\zeta^i = \frac{\varepsilon_i(\lambda_{2\omega}, L)}{\varepsilon_i^2(\lambda_\omega, 0)}$ normalized to its maximal value, i standing for CTAS and KTP. This *ratio* was considered because it is directly proportional to the square value of the associated effective coefficient given by Eq. (2). It is depicted normalized to its maximal value for CTAS in Fig. 4.

Figure 4 shows that the BPM wavelength is $\lambda_\omega^{CTAS} = 1.36\ \mu m$, which is close to the expected value of $\lambda_\omega^{KTP} = 1.32\ \mu m$. The wavelength acceptance is found at $L_{CTAS}\delta\lambda_\omega^{EXP} = 96.5\ mm.nm$. Figure 4 also shows the very good agreement with the calculation using Eq. (2) and (3), which demonstrates the validity of our dispersion equations. It should be noted that the high value of the spectral acceptance and the rise to the right of the calculation shown in Fig. 4 can be explained

Optical Materials EXPRESS

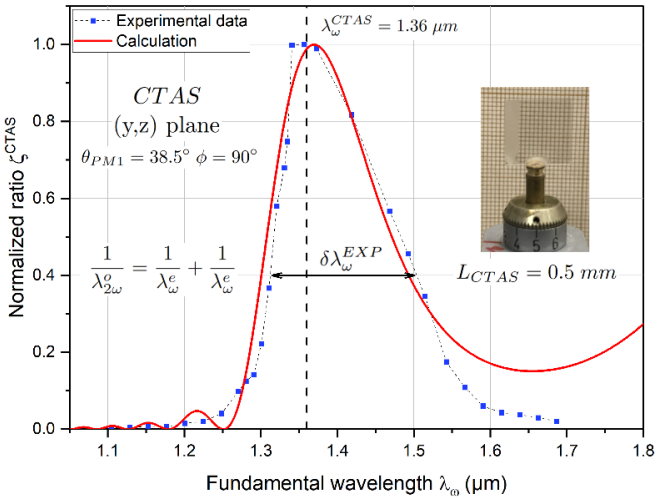

Fig. 4. Measured and calculated normalized ratio ζ^{CTAS} as a function of fundamental wavelength, in the yz-plane of CTAS for Type I SHG. The 0.5 mm-thick slab used is shown in inset.

by the fact that two very close BPM wavelengths are expected for $\theta_{PM}^{CTAS} = 38.5°$ as shown by Fig. 3(a). The comparison between BPM SHG in CTAS and KTP allowed us to express their associated effective coefficients d_{eff}^{CTAS} and d_{eff}^{CTAS} as follows [11]:

$$(d_{eff}^{CTAS})^2 = (d_{eff}^{KTP})^2 \frac{\mathcal{A}^{KTP}}{\mathcal{A}^{CTAS}} \left(\frac{\lambda_\omega^{CTAS}}{\lambda_\omega^{KTP}}\right)^2 \frac{G^{KTP}}{G^{CTAS}} \frac{L_{KTP}^2}{L_{CTAS}^2} \frac{\zeta^{CTAS}}{\zeta^{KTP}} \tag{4}$$

G corresponds to the spatial walk-off attenuation coefficient: $G^{CTAS} = 0.9997$ and $G^{KTP} = 0.9923$. They were calculated from a beam radius of 160 µm and walk-off angles of 1.14° and 2.57° respectively, and crystal lengths of 0.53 mm and 0.50 mm. The coefficients $\mathcal{A}$ are calculated from the Fresnel coefficients and principle refractive indices as in [4]: $\mathcal{A}^{CTAS} = 0.2760$ and $\mathcal{A}^{KTP} = 0.1422$. We found $|d_{11}^{CTAS}(\lambda_{2\omega} = 0.68\ \mu m)| = 0.29 \pm 0.09\ pm/V$. This coefficient is eight times lower than d_{24} of KTP. Applying Miller's rule [12], it comes $|d_{11}^{CTAS}(\lambda_{2\omega} = 0.532\ \mu m)| = 0.30 \pm 0.09\ pm/V$.

The optical damage threshold was investigated under the same conditions at the entrance surface of the previous CTAS and KTP slabs. The protocol was the same as that used previously for the LGT and LGN study [3,4]. The incident beam was provided by a 10-ns pulse duration Nd:YAG Continuum laser at λ=1.064 µm with a repetition rate of 10 Hz. It was focused on the slabs with a lens of focal length f = 200 mm leading to a waist *radius* $w_0 = 64 \pm 5\ \mu m$ measured by the knife method. The corresponding Rayleigh length is $Z_R = 12 \pm 2\ mm$, which is much larger than the thickness of the samples. The incident energy was continuously monitored with the combination of a half-wave plate and a Glan Taylor prism and finally measured over 500 pulses by an OPHIR PE10 Joulemeter. It should be noted that at λ=1.064 µm, both slabs are out of any phase-matching condition according to their orientation. The optical damage threshold was determined from the observation of the early-stage of damage using a CCD camera. The energy was increased by 250 µJ between two successive shots. For CTAS, we found an energy of optical damage threshold $\varepsilon_{Th}^{CTAS} = 3017 \pm 5\mu J$, which corresponds to an intensity of $3.7 \pm 0.6\ GW/cm^2$. It is slightly lower than for KTP for which it comes: $\varepsilon_{Th}^{KTP} = 3751 \pm 5$ µJ, corresponding to an intensity of $4.7 \pm 0.7\ GW/cm^2$.

Optical Materials EXPRESS

5. Conclusion

The linear and nonlinear optical properties of the new $Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$ (CTAS) crystal have been studied for the first time to the best of our knowledge. We measured the transmission spectra in polarized light and the optical damage threshold, and we determined the wavelength dispersion of the two principal refractive indices from direct measurements of BPM conditions. All these data are summarized in Table 2 where they are compared to LGT and LGN which are Langasite crystals also exhibiting nonlinear optical properties. The non-linearity of CTAS is an order of magnitude lower than that of LGT and LGN. Such a difference can be explained once the crystallographic studies have been carried out, such as the measurement of charge density and the relative orientation of the chemical bonds in the unit cell. But CTAS allows SHG to be phase-matched at lower wavelengths, down to ultra-violet, which is a very good feature. The present work also inspires the optical study of CTGAS [13] and SCTAS [14] which belong to the same fully ordered Langasite family. It will also be very interesting to further study in more details $La_3SnGa_5O_{14}$ [15] and Yb:CNGS [16].

Table 2. Comparative table of optical properties of LGT, LGN and CTAS crystals

Crystal	LGT [3]	LGN [4]	CTAS [Present work]
Birefringence $\Delta n = n_e - n_o$ @1.064 µm	0.0251	0.0296	0.0355
Transparency range (µm)	0.3-6.5	0.28-7.4	0.25-6
SHG fundamental wavelength range (µm)	1.3-3.3	1.3-3.6	0.7-3.8
d_{11} (pm/V) @0.532 µm	2.5 ± 0.4	3.0 ± 0.5	0.30 ± 0.09
Intensity damage threshold (GW/cm^2) @1.064 µm – 10 ns – 10 Hz	4.3 ± 0.4	2.8 ± 0.7	3.7 ± 0.6

Disclosures. The authors declare no conflicts of interest.

Data availability. Data underlying the results presented in this paper are not publicly available at this time but may be obtained from the authors upon reasonable request.

References

1. J. Stade, L. Bohatý, M. Hengst, and R. B. Heimann, "Electro-optic, piezoelectric and dielectric properties of Langasite ($La_3Ga_5SiO_{14}$), langanite ($La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$) and langataite ($La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$)," Cryst. Res. Technol. **37**(10), 1113–1120 (2002).
2. J. Bohm, E. Chilla, C. Flannery, H. J. Fröhlich, T. Hauke, R. B. Heimann, M. Hengst, and U. Straube, "Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure: $La_3Ga_5SiO_{14}$ (LGS), $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ (LGN) and $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ (LGT) II. Piezoelectric and elastic properties," J. Cryst. Growth **216**(1-4), 293–298 (2000).
3. E. Boursier, P. Segonds, B. Boulanger, C. Félix, J. Debray, D. Jegouso, B. Ménaert, D. Roshchupkin, and I. Shoji, "Phase-matching directions, refined Sellmeier equations, and second-order nonlinear coefficient of the infrared langatate crystal $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$," Opt. Lett. **39**(13), 4033–4036 (2014).
4. D. Lu, T. Xu, H. Yu, Q. Fu, H. Zhang, P. Segonds, B. Boulanger, X. Zhang, and J. Wang, "Acentric langanite $La_3Ga_{55}Nb_{0.5}O_{14}$ crystal: a new nonlinear crystal for the generation of mid-infrared parametric light," Opt. Express **24**(16), 17603–15 (2016).
5. Y. Wang, F. Liang, J. Wang, D. Lu, H. Yu, and H. Zhang, "Growth of a large-aperture mid-infrared nonlinear optical $La_3Nb_{0.5}Ga_{5.5}O_{14}$ crystal for optical parametric chirped-pulse amplification," CrystEngComm **23**(41), 7212–7218 (2021).
6. Y. Wang, F. Liang, D. Lu, H. Yu, and H. Zhang, "Birefringence dispersion management of Langasite nonlinear crystals for the improvement of mid-infrared amplification," Cryst. Growth Des. **23**(1), 620–628 (2023).
7. X. Fu, E. G. Víllora, Y. Matsushita, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Shimamura, and N. Ohashi, "Influence of oxygen partial pressure during growth on optical and electrical properties of $Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$ single crystals," Cryst. Growth Des. **16**(4), 2151–2156 (2016).
8. X. Fu, E. G. Víllora, Y. Matsushita, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Shimamura, and N. Ohashi, "Piezoelectric $Ca_3TaAl_3Si_2O_{14}$ (CTAS): High quality 2-in. single-crystal growth and electro-elastic properties from room to high (650 °C) temperature," J. Cryst. Growth **501**, 38–42 (2018).
9. E. Hecht, "*Optics*," 5 ed. Pearson Education, Inc, Boston, 2017.

Optical Materials EXPRESS

10. B. Boulanger, J. P. Fève, G. Marnier, C. Bonnin, P. Villeval, and J. J. Zondy, "Absolute measurement of quadratic nonlinearities from phase-matched second-harmonic generation in a single KTP crystal cut as a sphere," J. Opt. Soc. Am. B **14**(6), 1380–1386 (1997).
11. B. Boulanger and J. Zyss, "Nonlinear optical properties," in *International Tables for Crystallography* (Wiley, 2006), pp. 178–219.
12. R. C. Miller, "Optical second harmonic generation in piezoelectic crystals," Appl. Phys. Lett. **5**(1), 17–19 (1964).
13. X. Fu, E. G. Víllora, Y. Matsushita, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Shimamura, and N. Ohashi, "Resistivity and piezoelectric properties of $Ca_3TaGa_{1.5}Al_{1.5}Si_2O_{14}$ single crystals for high temperature sensors," RSC Adv. **7**(89), 56697–56703 (2017).
14. X. Fu, E. G. Víllora, Y. Matsushita, Y. Kitanaka, Y. Noguchi, M. Miyayama, K. Shimamura, and N. Ohashi, "Lattice engineering by Sr-substitution leads to high piezoelectric performance of $(SrxCa1\text{-}x)_3TaAl_3Si_2O_{14}$ single crystals," J. Alloys Compd. **851**, 156860 (2021).
15. H. Lan, F. Liang, X. Jiang, C. Zhang, H. Yu, Z. Lin, H. Zhang, J. Wang, and Y. Wu, "Pushing nonlinear optical oxides into the mid-infrared spectral region beyond 10 μm: design, synthesis, and characterization of $La_3SnGa_5O_{14}$," J. Am. Chem. Soc. **140**(13), 4684–4690 (2018).
16. X. Zhang, Y. Zhou, J. Ren, D. Lu, H. Yu, Z. Wang, S. Guo, and X. Xu, "Growth, thermal and laser properties of a new self-frequency-doubling Yb:CNGS crystal," CrystEngComm **18**(28), 5338–5343 (2016).

Research Article | Vol. 11, No. 10 / 1 Oct 2021 / Optical Materials Express 3520

Optical Materials EXPRESS

Linear and nonlinear optical properties of the piezoelectric crystal α-GeO_2

THÉODORE REMARK,[1] PATRICIA SEGONDS,[1,3] ALEXANDRA PEÑA,[1] BERTRAND MENAERT,[1] JÉRÔME DEBRAY,[1] DAVID JEGOUSO,[1] MARIA CINTA PUJOL,[2] AND BENOÎT BOULANGER[1,4]

[1] *Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, F-38000 Grenoble, France*
[2] *Univ. Rovira and Virgili, Dept Quim Fis and Inorgan, Fis and Cristallog Mat and Nanomat FiCMA FiCNA EMaS, Campus Sescelades, E-43007, Tarragona, Spain*
[3] *patricia.segonds@neel.cnrs.fr*
[4] *benoit.boulanger@neel.cnrs.fr*

Abstract: We report the first measurements of phase-matching angles for second-harmonic generation, sum- and difference- frequency generations performed over the transparency range of the uniaxial α-GeO_2 crystal. A simultaneous fit of these data provided dispersion equations. The optical damage threshold and the magnitude of the nonlinear coefficient d_{11} are also determined. We found $|d_{11}^{GeO2}(0.67\ \mu m)| = 0.76\ \pm 0.09$ pm/V.

© 2021 Optical Society of America under the terms of the OSA Open Access Publishing Agreement

1. Introduction

There is still a great interest of finding new nonlinear crystals able to generate an optical parametric coherent radiation in the 3 - 5 µm band of transmission of the atmosphere. We identified α-GeO_2 as a serious candidate. This crystal is well known for its piezoelectric properties at high temperatures [1]. It crystallizes in the trigonal crystal class 32 with the space group $P3_121$ or $P3_221$, thus being iso-structural to the SiO_2 α-Quartz [2]. Then from the optical properties, it belongs to the uniaxial optical class, which potentially allows birefringence phase-matching to be achieved [3]. In point group 32 and using the contracted notation, there are 5 non-zero coefficients of the second-order electric susceptibility tensor that reduce to only 3 coefficients linked by the following equalities under Kleinman's assumption: $d_{11} = -d_{12} = -d_{26}$ [3].

Linear optical properties of α-GeO_2 crystals grown by a hydrothermal method had been investigated in the dielectric frame (x, y, z) [4]. Note that this orthonormal frame does not correspond to the crystallographic frame (**a**, **b**, **c**) where (**a**, **b**) = 120 °: the **c**-axis is collinear to z-axis, while the **a**-axis and **b**-axis are collinear to the x-axis, the y-axis being perpendicular to the x-axis. Then the (x,y) plane and (**a**, **b**) plane are coplanar. The optical transmission range was found between 0.21 µm and 6.5 µm using unpolarized light, with a maximal transmission coefficient of 80% in the visible range, and an absorption peak around 3 µm, due to incorporation of OH^- ions into the crystal. It was accompanied with several others between 5 µm and 6.5 µm [4,5]. Using the prism method, the ordinary and extraordinary principal refractive indices were measured at four wavelengths of the visible range, *i.e.* 0.436, 0.546, 0.578 and 0.632 µm, with a relative precision of the order of one percent. These data have shown that α-GeO_2 is a positive uniaxial crystal since $n_o(\lambda) < n_e(\lambda)$, and their fit provided preliminary dispersion equations, *i.e.* $n_{o,e}^2(\lambda) = 1 + B_{o,e}\lambda^2(\lambda^2 - C^2)^{-1}$ where C= 0.208 µm, $B_o = 1.64$ and $B_e = 1.76$, the subscripts o and e standing for the ordinary and extraordinary refractive indices respectively [4]. Recent calculations using the density functional theory (DFT) led to the prediction of the magnitude and sign of the unique non-zero nonlinear tensor coefficient, *i.e.* $d_{11} \simeq -1.5$ pm/V [6].

In the present paper, we report for the first time, to the best of our knowledge, direct measurements of phase-matching conditions for different nonlinear second-order frequency conversion processes. We used a α-GeO_2 crystal shaped as a cylinder in order to access any

#439099 https://doi.org/10.1364/OME.439099
Journal © 2021 Received 29 Jul 2021; revised 9 Sep 2021; accepted 9 Sep 2021; published 24 Sep 2021

Optical Materials EXPRESS

propagation direction in the plane of interest. The fit of all our data allowed us to obtain reliable dispersion equations of the ordinary and extraordinary principal refractive indices of this crystal. The magnitude of the unique nonlinear coefficient d_{11} of α-GeO_2 as well as the energy and intensity threshold damage in the picosecond and nanosecond regimes were also determined relatively to KTP by using oriented slabs.

2. Transparency range and optical damage threshold

We studied millimeter-size α-GeO_2 crystals of very good quality, grown by the Top Seeded Solution Growth (TSSG) method showing a high thermal stability [1,5].

Transmission spectra have been recorded in polarized light through a 0.78 mm-thick α-GeO_2 y-axis slab-oriented by X-rays SECASI goniometer working in $\theta-2\theta$ configuration. The two faces perpendicular to the y-axis are polished to optical quality and uncoated; the slab is shown in inset of Fig. 1. We used a Perkin-Elmer Lambda 900 spectrometer running from 0.2 µm to 3.0 µm, and a Bruker FT-IR in the 3–7 µm range. The linear polarization of the input beam was controlled and oriented using a Glan Taylor polarizer. The recorded spectra without correction of Fresnel losses are given in Fig. 1. It shows that the transmission of α-GeO_2 increases continuously from an ultra-violet edge below 0.22 µm that is highlighted in inset of Fig. 1. The transmission reaches up to 80% from 1 µm before decreasing from 4.5 µm down to zero at 6.3 µm corresponding to the infrared cutoff. Several absorption peaks are located between 5 µm and 6.5 µm, but nothing near 3 µm thanks to our growth method that prevents any incorporation of OH^- ions into the crystal.

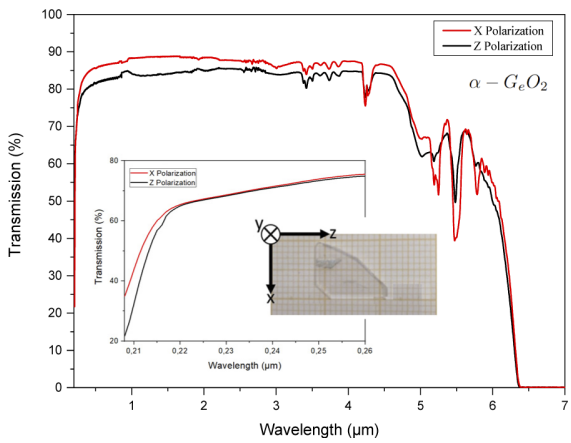

Fig. 1. : α-GeO_2 transmission spectra in polarized light recorded through a 0.78-mm-thick y-cut uncoated slab. The inset is a zoom of the Ultra-Violet edge. The picture shows the slab that was used for recording data.

Optical damage threshold was determined at λ=1.064 µm using a 0.47-mm-thick α-GeO_2 slab. It was cut oriented along the direction ($\theta = 57.6°$, $\varphi = 90°$), where θ and φ are the angles of spherical coordinates in the dielectric frame. The sample was polished to optical quality and uncoated. The nanosecond and picosecond regimes were considered thanks to two linearly polarized Nd:YAG lasers emitting FWHM pulse widths of $\tau^{nano} = 10$ ns and $\tau^{pico} = 15$ ps with a repetition rate of 10 Hz. Their energy was varied by inserting a half-wave plate followed by a Glan Taylor polarizer before the crystal, and it was controlled by a pyroelectric Ophir PE10 Joulemeter over an average of 500 pulses.

The incident beam was focused at normal incidence at the entrance surface of the α-GeO_2 slab by using a lens with a focal length ensuring a Rayleigh length greater than the sample thickness, and the resulting beam waist *radius* was determined by using the knife method.

Optical Materials EXPRESS

In the nanosecond regime, a focal length f ^{nano} of 200 mm provided a beam waist *radius* $w_o^{nano} = 60 \pm 5$ µm and a corresponding Rayleigh length $Z_R^{nano} = 11 \pm 2$ mm. In the picosecond regime, we had $f^{pico} = 400$ mm leading to $w_o^{pico} = 97 \pm 5$ µm and $Z_R^{pico} = 28 \pm 3$ mm.

The optical damage threshold was observed using a CCD camera, the goal being to detect early stage damage at the entrance surface of the slab after a continuous exposure to the laser beam for one minute at fixed energy. Between two exposures on the same area of the slab, the energy was continuously increased from 0 J in 250 µJ steps in the nanosecond regime, whereas 25 µJ steps were required in the picosecond regime. By increasing the energy step by step, we finally observed a damage on our slab. Then, the same protocol was repeated on a new area of the same slab starting from 0 J. We reproduced this protocol 5 times, in 5 different spots of the sample, and found an optical damage threshold $E_{GeO2}^{nano} = 1853 \pm 5$ µJ corresponding to a peak power density $P_{GeO2}^{nano} = 2.6 \pm 0.4$ GW/cm^2 in the nanosecond regime. It was reduced down to $E_{GeO2}^{pico} = 125 \pm 5$ µJ in the picosecond regime leading to $P_{GeO2}^{pico} = 45 \pm 6$ GW/cm^2. For comparison, we studied under the same conditions a 0.26-mm-thick KTP slab cut oriented at ($\theta = 58.5°$, $\varphi = 90°$) from Cristal Laser SA: we found $E_{KTP}^{nano} = 1515 \pm 5$ µJ ($P_{KTP}^{nano} = 2.1 \pm 0.4$ GW/cm^2) in the nanosecond regime and $E_{KTP}^{pico} = 154 \pm 5$ µJ ($P_{KTP}^{pico} = 55 \pm 7$ GW/cm^2) in the picosecond one. Thus, the optical damage threshold of α-GeO_2 and KTP are of the same order of magnitude.

3. Phase-matching conditions and dispersion equations

Regarding the crystal class of α-GeO_2, the following interactions can be investigated under phase-matching conditions with an associated non-zero effective coefficient in the (y, z) plane, *i.e.* Type I Sum-Frequency Generation (SFG : $1/\lambda_3^o = 1/\lambda_1^e + 1/\lambda_2^e$), Type I Second-Harmonic Generation (SHG : $1/\lambda_{2\omega}^o = 1/\lambda_\omega^e + 1/\lambda_\omega^e$) and Type II Difference-Frequency generation (DFG : $1/\lambda_1^e = 1/\lambda_3^o - 1/\lambda_2^e$), with $\lambda_1 \geq \lambda_2 > \lambda_3$ and where *o* and *e* stand for the ordinary and the extraordinary polarizations respectively. Note that for SFG, λ_1 and λ_2 are the incoming wavelengths and λ_3 is generated one; in the case of SHG, it comes $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_\omega$ and $\lambda_3 = \lambda_{2\omega} = \lambda_\omega/2$. For DFG, the incident wavelengths are λ_2 and λ_3, λ_1 being the generated one. Their phase-matching *loci* were directly determined in a α-GeO_2 crystal shaped as a cylinder, with the curved face polished to optical quality and a diameter of $D = 9.17 \pm 0.1$ mm, the acylindricity accuracy $\Delta D/D$ being of about 1% [7]. It is shown in inset of Fig. 2 where the bias face and the two black lines correspond respectively to a natural face and to the best volume of the crystal. The revolution axis of the cylinder was oriented collinear with the x-axis, with an accuracy better than 0.5° by using an X-Rays backscattered Laue method. Thus the (y, z) plane of interest can be scanned by rotating the cylinder on it-self when stuck on a goniometric head and placed at the center of an automatic Kappa circle. We already used this cylinder shape for the characterization of the nonlinear optical properties of other nonlinear crystals as BNA for example [8].

In the present case, we used different input beams emitted by a 15-ps-FWHM pulse duration and 10-Hz-repetition rate Light Conversion source that is tunable from 2.0 µm to 11.0 µm. The first stage is an Optical Parametric Generator (OPG) tunable between 0.4 µm and 2.2 µm that is pumped by the Third-Harmonic of a 1.064 µm Leopard Nd:YAG laser from Excel Technology. The second stage is based on a $AgGaS_2$ Difference-Frequency-Generator ($AgGaS_2$-DFG) pumped by both the OPG and part of the 1.064 µm beam. The pulsed source also provides a beam at 0.532 µm generated by the Second-Harmonic of 1.064 µm. Achromatic half wave-plates allowed us to adjust the orientation of the linear polarization of all these beams independently, and their energy was controlled by using an OPHIR PE10 Joulemeter.

The fundamental wavelength used for SHG was provided by the OPG up to 2.2 µm and by the $AgGaS_2$-DFG up to the 6.5 µm, which corresponds to the Infrared cut-off of α-GeO_2. For SFG and DFG, the OPG beam and part of the 1.064 µm Nd:YAG beam were collinearly combined directly in the cylinder. We also used the 0.532 µm beam for SFG studies. The parallel

Optical Materials EXPRESS

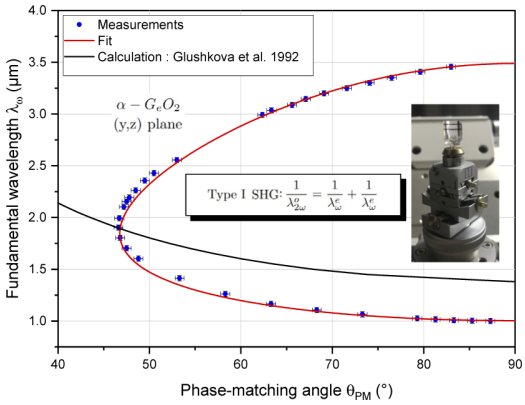

Fig. 2. Type I SHG turning curve in the (y, z) plane of the α-GeO_2. The measurements were performed using the α-GeO_2 cylinder shown in inset. The exponents "o" and "e" denote the ordinary and extraordinary polarizations, respectively.

propagation along the diameter of the α-GeO_2 cylinder of all incoming beams was insured for any orientation by using a 100-mm-focal length CaF_2 lens. The phase-matching angles θ_{PM} were directly read on the Kappa circle with an accuracy of ± 0.5 °.They correspond to the optima of energy conversion efficiency of SHG, SFG or DFG at the generated wavelengths. All wavelengths were controlled with an accuracy of ± 2 nm. We used three detectors: 650 Red Tide IDIL spectrometer below 1.1 µm, NIRquest 512 Ocean Optics spectrometer up to 1.7 µm, and Vigo infrared photoelectromagnetic detector (PEM) between 1 µm and 3 µm. Figures 2, 3 and 4 show the tuning curves obtained in the (y, z) plane of α-GeO_2 . In Fig. 2, corresponding to type I SHG, the fundamental wavelength λ^e_ω is given as a function of phase-matching angle θ_{PM}.

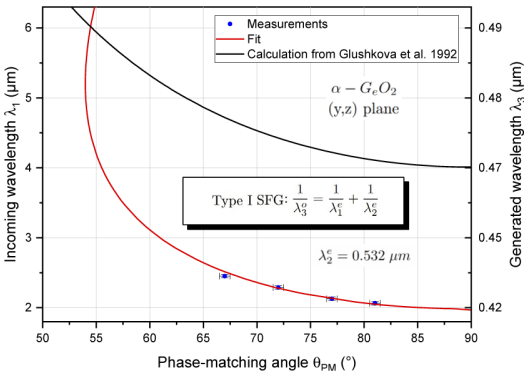

Fig. 3. Type I SFG in the (y, z) plane of α-GeO_2. The exponents "o" and "e" denote the ordinary and extraordinary polarizations, respectively.

The tuning curve of Type I SFG is shown in Fig. 3: λ^e_1 is the tunable incoming wavelength and λ^e_2 = 0.532 µm. In Fig. 4, λ^e_2 = 1.064 µm is one of the two incoming wavelengths: the lower part of the tuning curve corresponds to Type I SFG, where the other incoming wavelength λ^e_1 is below 2.5 µm and λ^o_3 is generated; the upper part describes Type II DFG, where λ^o_3 is the other incoming wavelength and λ^e_1 is generated. According to Fig. 4, it appears that birefringence phase-matching is allowed up to the infrared cutoff of α-GeO_2.

Optical Materials EXPRESS

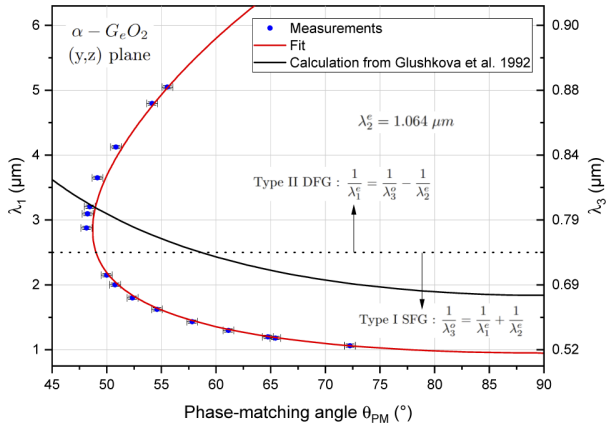

Fig. 4. Type I SFG and Type II DFG in the (y, z) plane of α-GeO_2. The exponents "o" and "e" denote the ordinary and extraordinary polarizations, respectively.

All our experimental data are in strong disagreement with the tuning curves calculated from the dispersion equations of Ref. [4]. We think that such a difference cannot be due to the growth technique, *i.e.* hydrothermal versus flux, but from the measurement it-self. Actually, in Ref. [4], the ordinary and extraordinary principal refractive indices were measured only at a few numbers of close wavelengths, *i.e.* 0.436, 0.546, 0.578 and 0.632 µm, on the one hand, and with a relative accuracy $\Delta n/n \approx 10^{-2}$ on the other hand. It is then impossible on this basis to perform a reliable calculation of phase-matching curve. At the opposite in our case, the refractive indices were determined from phase-matching data that are well spread in the transparency range and measured with an accuracy of ± 0.5°, which leads to a precision of better than 10^{-4}. In these conditions, it is then possible to calculate any phase-matching curve with an accuracy of ± 0.5°. Using an Levenberg-Marquardt algorithm encoded with Python, a simultaneous fit of all our measured phase-matching curves led to the determination of reliable dispersion equations of α-GeO_2 over its full transparency range. We also need the absolute magnitude of n_o and n_e at a given wavelength in order to fix the absolute magnitude of the dispersion equations: we took $n_o(\lambda = 0.6328\ \mu m) = 1.69550 \pm 4 \times 10^{-5}$ and $n_e(\lambda = 0.6328\ \mu m) = 1.72217 \pm 4 \times 10^{-5}$ determined by using a commercial refractometer Prism coupler Metricon.

Among different possible forms of equations, the best result was obtained with the following one:

$$n_i^2(\lambda) = A_i + \frac{B_i}{\lambda^2 - C_i} - D_i\lambda^2 \tag{1}$$

where λ is in µm and "i" stands to "o" and "e". The corresponding fitting parameters A_i, B_i, C_i and D_i are summarized in Table 1. The relative accuracy $\Delta n_i/n_i$ is better than 10^{-4}.

Table 1. Dispersion coefficients for the two principal refractive indices n_o and n_e of α-GeO_2.

Dispersion coefficients	A_i	B_i	C_i	D_i
i ≡ o	2.7970	0.0329	0.0005	0.0113
i ≡ e	2.9152	0.0197	0.0860	0.0119

The red continuous lines in Figs. 2 to 4 correspond to the phase-matching curves calculated with Eq. (1) and the coefficients of Table 1. According to the spectral range of our measurements, the description of the ordinary principal refractive index $n_o(\lambda)$ by Eq. (1) is valid from 0.42 µm to 1.73 µm, while it is from 0.532 µm to 5.05 µm for the extraordinary principal refractive n_e (λ).

Optical Materials EXPRESS

4. Nonlinear coefficient

The following step was to determine the magnitude of d_{11} that is the single nonlinear coefficient of α-GeO_2. According to Fig. 2, it can be obtained under type I-SHG ($1/\lambda^o_{2\omega} = 1/\lambda^e_\omega + 1/\lambda^e_\omega$) phase-matching conditions in the (y, z) plane at a given fundamental phase-matching wavelength λ^{PM1}_ω in a slab cut at the corresponding phase-matching angle θ_{PM1}. The corresponding effective coefficient is the following:

$$d^{GeO2}_{eff} = d_{11}(\lambda^{PM1}_{2\omega})cos^2[\theta_{PM1} - \rho^e(\theta_{PM1},\ \lambda^{PM1}_\omega)] \tag{2}$$

where ρ^e is the spatial walk-off angle at λ^{PM1}_ω and θ_{PM1}, $\lambda^{PM1}_{2\omega} = \lambda^{PM1}_\omega/2$ and d_{11} the coefficient to determine [3].

We performed a relative measurement of the magnitude of d_{11} by using KTP as a reference. Then we considered type II-SHG ($1/\lambda^o_{2\omega} = 1/\lambda^e_\omega + 1/\lambda^o_\omega$) in the (x, z) plane of KTP at a given fundamental phase-matching wavelength λ^{PM2}_ω in a slab cut at the corresponding phase-matching angle θ_{PM2}. The corresponding effective coefficient is expressed as [10]:

$$d^{KTP}_{eff} = d_{24}(\lambda^{PM2}_{2\omega})sin[\theta_{PM2} - \rho^e(\theta_{PM2},\ \lambda^{PM2}_\omega)] \tag{3}$$

were d_{24} is the excited nonlinear coefficient and ρ^e the spatial walk-off angle in the considered wavelength and direction.

Among all possibilities, we chose $\lambda^{PM1}_\omega = 1.34$ µm and $\lambda^{PM2}_\omega = 1.32$ µm in order to get rid of the setup spectral response. In this condition, the phase-matching parameters are the following: $\theta_{PM1} = 53.5°$, $\rho^e(\theta_{PM1},\ \lambda^{PM1}_\omega) = 1.07°$ for α-GeO_2 according to the present work; $\theta_{PM2} = 58.5°$, $\rho^e(\theta_{PM2},\ \lambda^{PM2}_\omega) = 2.57°$ and $d_{24}(\lambda^{PM2}_{2\omega} = 0.66\ \mu m) = 2.37\ \pm 0.17$ pm/V for KTP [9].

The fundamental wavelength was provided by a 10 ns (FWHM) and 10 Hz repetition rate pulsed Continuum OPO tunable between 0.4 µm and 2.2 µm. The fundamental beam was focused successively at normal incidence on the α-GeO_2 and KTP slabs stuck side-by-side on the same goniometric head. By using a focal length of 100 mm, we got a beam waist radius of 156 ± 5 µm inside the two crystals at λ^{PM1}_ω and λ^{PM2}_ω. The corresponding Rayleigh length is 57 ± 5 mm, which is much higher than the thicknesses of the two slabs, *i.e.*: L_{GeO2} = 490 µm and L_{KTP} = 500 µm. Thus, the propagation in the two crystals can be considered as parallel. The spatial walk-off attenuation is weak on such thin samples. However, we took it into account in the following calculations of SHG conversion efficiency in both GeO_2 and KTP crystals. The fundamental energy was controlled with an Ophir PE10 Joulemeter and set around 17 μJ to remain in the undepleted pump approximation. The Second-Harmonic (SH) generated energy was measured with an amplified photodiode Hamamatsu S2281-01 after removing the fundamental beam by using a Glan Taylor polarizer. It was necessary to add a filter and an optical density of 10^{-1} for KTP in order to remove the fundamental beam and record the SH energy ε^{KTP} of KTP with the same order of magnitude than that of α-GeO_2, *i.e.* ε^{GeO2}, due to a higher SHG conversion efficiency in KTP.

Before to describe the comparison between the two crystals, Fig. 5 shows the SH energy normalized to its maximal value. It was measured in α-GeO_2 as a function of the fundamental wavelength λ_ω around λ^{PM1}_ω.

Figure 5 shows a perfect agreement between the calculated and measured phase-matching fundamental wavelength, of α-GeO_2, *i.e.* $\lambda^{PM1}_\omega = 1.34$ µm. The measured full width of the phase-matching peak at $[sinc(\pi/2)]^2 = 0.405$ of its maximum is $\delta\lambda\omega = 93\ nm$, which is higher than the calculation using Eq. (1), *i.e.* $\delta\lambda\omega = 73\ nm$. The enlargement of the wavelength acceptance can be due to the fact that the effective interaction length is smaller than the geometric one due to some defects in the crystal. Such an agreement indicates a parallel beam propagation, which is favorable for the measurement of the nonlinear coefficient described hereafter. These conditions were also valid for the slab of KTP.

Optical Materials EXPRESS

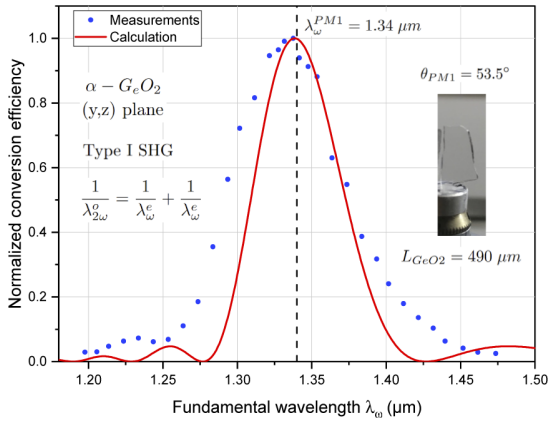

Fig. 5. Normalized Second-Harmonic energy as a function of the fundamental wavelength in the (y, z) plane of α-GeO_2. In inset a picture of the slab that was used.

The comparison between the generated SH energies ε^{GeO2} and ε^{KTP} allowed us to express the effective coefficient d_{eff}^{GeO2} as a function of d_{eff}^{KTP}, *i.e.*:

$$(d_{eff}^{GeO2})^2 = (d_{eff}^{KTP})^2 \frac{\mathcal{A}^{KTP}}{\mathcal{A}^{GeO2}} \frac{\varepsilon^{GeO2}}{\varepsilon^{KTP}} \frac{G^{KTP}}{G^{GeO2}} \frac{L_{KTP}^2}{L_{GeO2}^2} \tag{4}$$

with

$$\mathcal{A}^{GeO2} = \frac{1}{(\lambda_\omega^{PM1})^2} \frac{T_o(\lambda_{2\omega}^{PM1})}{n_o(\lambda_{2\omega}^{PM1})} \left[\frac{T_e(\theta_{PM1},\lambda_\omega^{PM1})}{n_e(\theta_{PM1},\lambda_\omega^{PM1})}\right]^2 \tag{5}$$

And

$$\mathcal{A}^{KTP} = \frac{1}{(\lambda_\omega^{PM2})^2} \frac{T_o(\lambda_{2\omega}^{PM2})}{n_o(\lambda_{2\omega}^{PM2})} \frac{T_o(\lambda_\omega^{PM2})}{n_o(\lambda_\omega^{PM2})} \frac{T_e(\theta_{PM2},\lambda_\omega^{PM2})}{n_e(\theta_{PM2},\lambda_\omega^{PM2})} \tag{6}$$

where T_o and T_e are the ordinary and extraordinary Fresnel transmission coefficients, and G the spatial walk-off attenuation [3].

Using Eq. (1) and Tab.1 for α-GeO_2 and Ref. [9] for KTP, it comes: $\mathcal{A}^{KTP} = 0.1422$, $\mathcal{A}^{GeO2} = 0.2521$, $G^{KTP} = 0.9923$ and $G^{GeO2} = 0.9995$. Then by combining Eqs. (4–6) with Eqs. (2,3), it has been possible to determine the absolute magnitude of the nonlinear coefficient of α-GeO_2, *i.e.*: $|d_{11}^{GeO2}(0.67\ \mu m)| = 0.76 \pm 0.09$ pm/V. After applying Miller's rule [10], it comes a Miller index of $\delta_{11} = 0.25$ pm/V, which leads to $|d_{11}^{GeO2}(0.532\ \mu m)| = 0.79 \pm 0.09$ pm/V. Note that it is two times smaller than the calculated value given in Ref. [4] where the wavelength dependence was not given, and three times smaller than d_{24} of KTP at 0.532 microns.

5. Conclusion

We determined the full transmission spectra in polarized light, and reported the first direct measurements of SHG, SFG and DFG phase-matching tuning curves of the positive uniaxial α-GeO_2 crystal. We also determined reliable dispersion equations for the ordinary and extraordinary principal refractive indices that are valid over the full transparency range of the crystal. From phase-matched SHG measurements, we found a nonlinear coefficient of α-GeO_2 three times smaller than that of KTP, their optical damage thresholds being comparable.

Using our dispersion equations, we found that α-GeO_2 can generate by optical parametric generation (OPG) a super continuum between 1.2 µm and 3.0 µm when pumped by a Ti:Sapphire laser at 0.86 µm and cut at $\theta = 48.3°$, as shown in Fig. 6.

All these indicators put α-GeO_2 as a new promising nonlinear crystal able to generate an optical parametric coherent radiation in the near- and mid-infrared.

Optical Materials EXPRESS

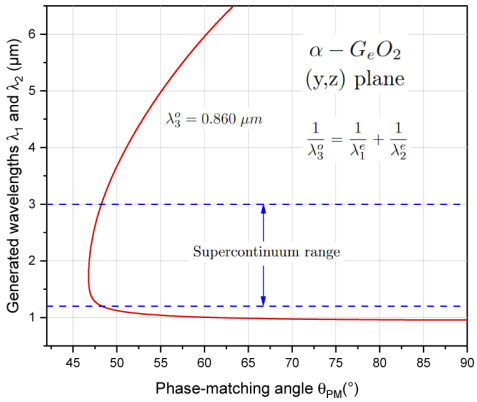

Fig. 6. Calculated super continuum by type II OPG phase-matched in the (y, z) plane of α-GeO_2 with a pump wavelength λ_3 of 0.86 µm. λ_1 and λ_2 are the wavelengths of the generated beams.

Funding. Agence Nationale de la Recherche (ANR-14-CE07-0017-1).

Disclosures. The authors declare no conflicts of interest.

Data availability. Data underlying the results presented in this paper are not publicly available at this time but may be obtained from the authors upon reasonable request.

References

1. P. Papet, M. Bah, A. Haidoux, B. Ruffle, B. Ménaert, A. Peña, J. Debray, and P. Armand, "High temperature piezoelectric properties of flux-grown α-GeO_2 single crystal," J. Appl. Phys. **126**(14), 144102 (2019).
2. G. S. Smith and P. B. Isaacs, "The crystal structure of quartz-like GeO_2," Acta Cryst. **17**(7), 842–846 (1964).
3. B. Boulanger and J. Zyss, "Nonlinear optical properties: international tables for crystallography," Vol. D, Chapter **1.7**, 178–219 (2006).
4. T. M. Glushkova, D. F. Kiselev, I. B. Makhina, M. M. Firsova, and A. P. Shtyrkova, "Trigonal germanium dioxide: Its preparation and optical parameters," Moscow Univ. Phys. Bull. **47**, 55–58 (1992).
5. A. Ligne, B. Ménaert, P. Armand, A. Peña, J. Debray, and P. Papet, "Top seeded solution growth and structural characterizations of alpha-quartz-like structure GeO_2," Cryst. Growth & Design **13**(10), 4220–4225 (2013).
6. P. Hermet, G. Fraysse, A. Lignie, P. Armand, and P. Papet, "Density functional theory predictions of the nonlinear optical properties in α-Quartz-type germanium dioxide," J. Phys. Chem. C **116**(15), 8692–8698 (2012).
7. B. Ménaert, J. Debray, J. Zaccaro, P. Segonds, and B. Boulanger, "Shaping and use of crystals as spheres and cylinders for linear and nonlinear optics," Opt. Mat. Express **7**(8), 3017–3022 (2017).
8. C. Bernerd, P. Segonds, J. Debray, T. Notake, M. Koyama, H. Minamide, and B. Boulanger, "Quadratic nonlinear optical properties of the organic N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline (BNA) biaxial crystal," Opt. Lett. **43**(8), 1818–1821 (2018).
9. B. Boulanger, J. P. Fève, G. Marnier, C. Bonnin, P. Villeval, and J. J. Zondy, "Absolute measurement of quadratic nonlinearities from phase-matched second-harmonic generation in a single KTP crystal cut as a sphere," J. Opt. Soc. Am. B **14**(6), 1380–1386 (1997).
10. R. C. Miller, "Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals," Appl. Phys. Lett. **5**(1), 17–19 (1964).

Evaluation de cristaux non linéaires pour la génération d'ondes THz par différence de fréquences en conditions d'accord de phase

L'émission énergétique d'une onde électromagnétique TéraHertz (THz), qui correspond à des longueurs d'onde comprises typiquement entre 15 µm et 3000 µm, est intéressante pour de nombreuses applications dans les domaines de l'imagerie ou la spectroscopie. La stratégie que nous avons choisie est de générer l'onde THz à partir du processus non linéaire de Génération de Différence de Fréquences (DFG) ou de rectification optique (OR) à l'aide de cristaux biréfringents pompés dans le visible ou l'infra-rouge. Le but est de pouvoir atteindre l'accord de phase de façon à maximiser le rendement de conversion. Nous nous sommes intéressés à huit cristaux identifiés lors de précédents travaux : BNA, LBO, YCOB, AGS, CdSe, CSP, ZnO et GaP obtenus dans le cadre de collaborations internationales. Nous avons également considéré deux nouveaux cristaux : CTAS, dont les propriétés optiques ont été caractérisées pour la première fois dans ses domaines de transparence ultraviolet-infrarouge et THz; ainsi que GeO2 dont il manquait les propriétés optiques linéaires et non linéaires dans le domaine de transparence ultraviolet-infrarouge.
L'approche a été d'abord théorique, avec les calculs de conditions d'accord de phase. Ils ont pu être réalisés en exploitant la surface des indices des cristaux qui dépend de la classe optique et d'équations décrivant la variation des indices de réfraction principaux en fonction de la longueur d'onde. Dans le domaine de transparence ultraviolet-infrarouge, ces équations proviennent de l'interpolation de données expérimentales d'angles d'accord de phase ou de données de la littérature. Dans le domaine THz, c'est la technique de spectroscopie résolue en temps (TDS) qui a été utilisée. L'approche a été ensuite expérimentale avec la mise en place d'un montage pour pouvoir générer du THz dans les dix cristaux non linéaires sélectionnés. Une source femtoseconde commerciale accordable continument entre 0,48 microns et 2,6 microns a été utilisée pour les deux longueurs d'onde incidentes de la DFG ou de l'OR. Des composants optiques ont permis le transport et la focalisation du faisceau THz dans un bolomètre pour quantifier l'énergie générée. Le besoin d'une détection adaptée pour enregistrer le spectre de l'onde THz a été discuté : nous avons ciblé la transformée de Fourier de la corrélation entre une impulsion sonde émise par la source femtoseconde et l'impulsion THz de durée picoseconde, le champ électrique de cette dernière induisant un effet électro-optique dans un cristal de ZnTe.

Evaluation of non-linear crystals for the generation of THz waves by frequency difference under phase matching conditions

Energetic emission of a Terahertz (THz) electromagnetic wave, corresponding to wavelengths typically ranging between 15 µm and 3000 µm, is attractive for many applications in the fields of imaging and spectroscopy. Our strategy is to generate THz waves from Difference Frequency Generation (DFG) or Optical Rectification (OR) that are nonlinear processes, by using birefringent crystals pumped in the visible or the infrared range. The aim is to achieve phase-matching conditions to maximize the conversion efficiency. We studied eight crystals identified in previous works: BNA, LBO, YCOB, AGS, CdSe, CSP, ZnO and GaP that were obtained thanks to international collaborations. We also considered two new crystals: CTAS, whose optical properties were characterized for the first time in its ultraviolet-infrared and THz transparency domains; and GeO2, whose linear and nonlinear optical properties were missing in the ultraviolet-infrared transparency domain.
The approach was at first theoretical, with calculations of phase-matching conditions. This was achieved by exploiting the index surface of crystals, which depends on their optical class, and equations describing the variation of the principal refractive indices as a function of wavelength. In the ultraviolet-infrared transparency range, these equations are derived from the interpolation of directly measured phase-matching angles or from literature. In THz range, the time-resolved spectroscopy (TDS) technique was used. Then, the approach was experimental, with a setup implemented to generate THz in the ten selected nonlinear crystals. A commercial femtosecond source continuously tunable between 0.48 microns and 2.6 microns was used for the two incident wavelengths of DFG or OR. Optical components were used to transport and focus the THz beam in a bolometer to quantify the energy generated. The need for a suitable detection able to record the spectrum of the THz wave was discussed: we targeted the Fourier transform of the correlation between a probe pulse emitted by the femtosecond source and the THz pulse of picosecond duration, the latter's electric field inducing an electro-optical effect in a ZnTe crystal.