

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

Effets non-linéaires de second ordre
dans les verres de silice

GODBOUT Nicolas
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE PHYSIQUE)
Mai 2000



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-53533-9

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Cette thèse intitulée :

Effets non-linéaires de second ordre
dans les verres de silice

présentée par : GODBOUT Nicolas

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor (Ph.D.)

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. MEUNIER Michel, Ph. D., président

Mme LACROIX Suzanne, D. Sc., membre et directrice de recherche

M. BURES Jacques, D. Sc., membre et codirecteur de recherche

M. VILLENEUVE Alain, Ph. D., membre

M. DIGONNET Michel, Ph. D., membre externe

Remerciements

Je tiens à remercier les nombreuses personnes qui ont contribué à ce projet : Arnaud SYMON pour les travaux initiaux sur les polissages ; René GHOSH pour les fibres effilées ; de nombreux stagiaires : Jean-Christophe MARUSIC, Devrim GUCLU, Delphine TOVI ; Chantal MAROIS, ayant travaillé sur le polissage et la polarisation externe durant tout son projet de maîtrise ; Emerson NERAT pour son travail assidu sur les mesures de courant ; Marc VERHAEGEN qui, alors qu'il rédigeait lui-même sa thèse, a été d'une aide inestimable ; l'équipe de l'Université de Lille : Pascal BERNAGE, Gilbert MARTINELLI, et particulièrement Yves QUIQUEMPOIS, avec qui la collaboration fut très fructueuse à tous les niveaux. Je remercie enfin mes directeurs de recherches : Jacques BURES et enfin Suzanne LACROIX, à qui je dois beaucoup.

Résumé

Les matériaux ayant la symétrie d'inversion ne peuvent pas avoir de susceptibilité électrique non-linéaire de deuxième ordre non nulle. Les verres de silice, étant amorphe et isotrope, ont cette symétrie et ne devraient pas montrer d'effets optiques non-linéaires de second ordre. Par contre, un bris de symétrie peut être induit par plusieurs techniques, dont le poling thermique. Ce procédé consiste à chauffer un échantillon de verre à des températures de l'ordre de 250–400 °C sous tension électrique de plusieurs kilovolts. Le travail décrit dans cette thèse se concentre sur l'effet du poling thermique.

La question à laquelle nous tentons de répondre est de savoir quels sont les mécanismes donnant lieu à la présence d'une susceptibilité d'ordre deux dans les verres de silice après poling thermique. Cette étude permet d'entrevoir les possibilités d'application des effets optiques non-linéaires découlant de cette susceptibilité. La présence de cette non-linéarité d'ordre deux, a priori absente dans les verres, doit provenir d'un ou des deux mécanismes suivants : une orientation d'entités dipolaires ayant une hyperpolarisabilité d'ordre deux ; ou la présence d'un champ électrique permanent qui, couplé à la susceptibilité $\chi^{(3)}$, crée un $\chi^{(2)}$ apparent.

À l'aide d'arguments théoriques basés sur l'optique non-linéaire et la structure des verres de silice, on arrive à la conclusion que le modèle d'orientation dipolaire a un potentiel beaucoup plus élevé quant à l'amplitude des éléments du tenseur $\chi^{(2)}$. Dans le cadre du modèle de champ statique, le champ de claquage du verre limite la susceptibilité $\chi^{(2)}$ à une valeur de l'ordre de 0,6 pm/V. Il est suggéré que la recherche de procédés d'induction de grands $\chi^{(2)}$ dans la silice se concentre sur les techniques pouvant réarranger les liens atomiques dans la matrice de silice.

La technique la plus informative sur les propriétés optiques non-linéaires d'ordre deux dans les verres est la mesure de franges de Maker dans des échantillons massifs. Cette technique consiste à mesurer l'efficacité de génération de second harmonique d'une source laser intense en fonction de l'angle de propagation dans le matériau. Ce

changement d'angle cause une variation de la longueur d'interaction, et des battements entre la pompe et son second harmonique sont visibles. L'analyse des franges de Maker permet d'extraire la norme de la transformée de Fourier de la distribution de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ en fonction de la profondeur dans l'échantillon. Les mesures sur des échantillons de verre InfrasilTM et SuprasilTM de 1 845 et 320 μm d'épaisseur respectivement montrent la présence d'une couche optiquement non-linéaire d'environ 9 μm et 23 μm respectivement, de susceptibilité $\chi^{(2)}$ de l'ordre de 0.07 pm/V et 0.02 pm/V respectivement, dans les conditions de poling utilisées. Une non-linéarité d'ordre deux plus faible, d'environ $2.5 \cdot 10^{-3}$ pm/V, est également visible dans les échantillons minces, dans notre cas : 320 μm de SuprasilTM. L'analyse des franges de Maker dans ces échantillons semble montrer que les susceptibilités $\chi^{(2)}$ de surface et de volume ont un signe différent, ce qui supporte le modèle du champ statique comme origine du $\chi^{(2)}$. On sait par la littérature que des cations, probablement des alcalins, dépeuplent une région près de l'anode et y concentrent le champ électrique.

Un modèle de migration ionique basé sur des arguments physiques simples prédit une déplétion complète de cations près de la surface anodique. Un modèle dynamique montre une dynamique simple lorsqu'un seul porteur est postulé. Le modèle prédit un courant de polarisation en $\text{sech}^2(t)$ et un courant de dépolarisation en $1/(a + bt)^2$. La présence de plusieurs espèces ioniques se déplaçant rend la dynamique de migration plus complexe. La concentration du champ électrique engendrée par le mouvement des ions les plus rapides cause le déplacement des ions de mobilité de plusieurs ordres de grandeur inférieure. Un empilement des ions plus lents se fait derrière le front de déplétion de l'ion plus rapide à l'anode. La mobilité peut également augmenter de façon exponentielle avec le champ électrique, permettant le déplacement d'entités ioniques très peu mobiles.

Une mesure des courants de polarisation et de dépolarisation dans les échantillons d'InfrasilTM et de SuprasilTM est effectuée. L'analyse de ces mesures permet d'estimer la concentration des ions mobiles. La concentration d'ions mobiles est estimée à $7,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à 300 °C dans le SuprasilTM, soit un facteur trois fois plus grand que la concentration totale d'alcalins spécifiée par le fabricant. Les propriétés optiques prédites des mesures de courant (épaisseur de couche active et susceptibilité $\chi^{(2)}$) concordent bien avec les résultats de franges de Maker. Les mesures de courant démontrent également le mouvement d'une grande quantité (de l'ordre de dix fois plus qu'à température moindre) d'ions peu mobiles dans les verres étudiés aux tem-

pératures de l'ordre de 350 °C. Ces ions ne sont pas identifiés. Certaines combinaisons électrode-matériau montrent des signes de migration à travers l'interface de contact. Cette migration contribue à la baisse du champ électrique maximal à la surface. Un changement de régime de migration est visible à 255 °C, près de la température de transformation paramorphique de la cristobalite. Un autre changement de régime est prévu à 573 °C, température de transformation du quartz. Il est possible que le poling thermique soit plus efficace à cette température élevée.

Dans le cadre du modèle $\chi^{(3)}$ -champ électrique, la dépendance en polarisation des effets de second ordre dépend directement de la symétrie du tenseur $\chi^{(3)}$. La symétrie de ce tenseur est démontrée différente pour les effets électro-optiques, mettant en jeu des champs électriques de fréquence radio ou nulle, que pour les effets paramétriques ne mettant en jeu que des champs de fréquence optique. Cette différence est due à l'effet électrostrictif, un effet de troisième ordre lent, de temps de réponse allant des nanosecondes aux millisecondes, selon la géométrie du dispositif. L'effet électrostrictif est la tendance des matériaux à se contracter sous l'effet d'un champ électrique. Son effet est d'augmenter l'indice de réfraction du matériau de façon biréfringente. Des résultats de mesures de l'effet électro-optique quadratique, un effet non-linéaire de troisième ordre, montrent que la susceptibilité $\chi^{(3)}(0, 0, \omega)$ a une amplitude plus grande que les valeurs rapportées pour $\chi^{(3)}(\omega, \omega, -\omega)$ mesurées par auto-modulation de phase, et que sa dépendance en polarisation est plus faible. L'addition de l'effet électrostrictif aux effets électroniques produit des prédictions qui concordent bien avec les mesures. L'électrostriction et l'effet piézoélectrique associé après poling peuvent être nuisibles jusqu'à des fréquences de modulation de plusieurs centaines de mégahertz. Aux fréquences typiques de télécommunication de plusieurs gigahertz, on s'attend à n'observer que les non-linéarités électroniques, virtuellement instantanées, mais d'amplitude plus faible.

Selon les résultats analysés dans cette thèse, la susceptibilité électrique d'ordre deux dans la silice après poling thermique provient de la création d'un champ électrique permanent causé par le déplacement de cations, couplé à la susceptibilité d'ordre trois toujours présente. Cette affirmation se base sur : la dépendance en polarisation de pompe de l'intensité du signal de franges de Maker ; les prédictions d'un modèle statique de migration ionique sur les épaisseurs optiquement actives et leur coefficient non-linéaire et leur confirmation par mesure optique ; la présence d'une non-linéarité de volume sur les échantillons minces et son signe apparemment contraire à

la non-linéarité de surface ; les courants de polarisation et de dépolarisation montrant seulement des signes de migration ionique.

Abstract

Materials possessing inversion symmetry can not have a non-zero second-order susceptibility tensor. Since silica glasses are amorphous and isotropic, they possess this symmetry and therefore do not exhibit second-order nonlinear optical effects. However, the symmetry can be broken by several processes. Thermal poling is such a process. It consists in applying a voltage differential of a few kilovolts across a glass sample while heating at temperatures of the order of 250–400°C.

The central question of this thesis is the determination of the mechanisms responsible for the second-order susceptibility in silica glasses after thermal poling. The presence of this nonlinearity, normally absent in glasses, arises through one of these mechanisms: the orientation of dipolar moieties possessing a second-order hyperpolarisability, or the build-up of a permanent electric field by charge motion which creates an apparent $\chi^{(2)}$ through the already present $\chi^{(3)}$.

The dipole orientation model has a bigger potential of generating high optical nonlinearities than the built-in field model. This conclusion is based on a study of the crystalline structures of silica. In the framework of the built-in electric field model, the breakdown field limits the susceptibility $\chi^{(2)}$ to approximately 0.6 pm/V. It is suggested that future research be aimed at identifying techniques to align atomic bonds in the silica network to maximize $\chi^{(2)}$ in glass.

The measurement of Maker fringes is the most informative technique for characterization of the optical properties of bulk poled samples. This technique consists in measuring the second-harmonic generation efficiency of an intense pump laser with respect to the internal propagating angle. Angle sweeping modifies the interaction length, resulting in fringes when this length is a multiple of the beat length between the pump and the signal. The Maker fringes can be renormalized to yield the amplitude of the Fourier transform of the distribution of $\chi^{(2)}(z)$ with respect to depth z in the sample. Measurements on InfrasilTM and SuprasilTM samples of thickness

1.845 and 320 μm respectively show an optically active layer of approximately 9 and 23 microns, with $\chi^{(2)}$ susceptibilities of approximately 0.07 pm/V and 0.02 pm/V respectively. A smaller nonlinearity of approx. $2.5 \cdot 10^{-3}$ pm/V is observed in the bulk of our 320 micron-thick SuprasilTM sample. The analysis of Maker fringes in a similar sample suggests that the sign of the surface and bulk $\chi^{(2)}$ -s is different, supporting the built-in field model as the origin of $\chi^{(2)}$. It is mentioned in literature that cations, probably alkaline ions, leave a depletion region near the anodic surface causing a greatly enhanced electric field in this region.

A steady-state ion migration model based on simple physical assumptions predicts a complete ion depletion near the anode surface. A dynamic model with one mobile species exhibits simple migration dynamics. The model predicts a polarization current varying in $\text{sech}^2(t)$ and a depolarization current like $1/(a + bt)^2$. The inclusion of a second mobile species in the model creates more complex dynamics. The increase of the electric field near the anode surface by the movement of a fast ion causes the movement of other ions, even those with mobility several orders of magnitude lower. The slower ions pile-up behind the depletion edge of the faster ion. It is shown that ion mobility can also increase exponentially with the local electric field, thereby allowing the movement of ions with low mobility.

Measurements of the polarization and depolarization current in InfrasilTM and SuprasilTM samples are undertaken. The analysis of the results permits the estimation of the concentration of mobile ions. This concentration is estimated at $7.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ at 300°C in SuprasilTM, which is three times as much as the total alkaline atoms concentration specified by the manufacturer. The predicted optical properties, such as the thickness of the active layer and its nonlinearity, correspond to those estimated with Maker fringes. The current measurements also demonstrate the presence of a high concentration (as much as ten times higher than at lower temperatures) of low-mobility ions in the studied glasses at 350°C. These ions are not identified. Certain electrode/glass material combinations exhibit signs of ion migration through the interface. This migration is detrimental to the establishment of high electric fields near the interface. A discontinuity in the activation energy of ion mobility is detected at a temperature of 255°C. This temperature is well correlated to that of the phase transformation of cristobalite. An other discontinuity is predicted at 573°C, the temperature of transformation α - to β -quartz. It is possible that poling at such high temperatures generates higher $\chi^{(2)}$ susceptibilities.

In the framework of the built-in electric field model, the polarization dependence of the second-order susceptibility tensor follows directly from that of the third-order tensor. The symmetry of $\chi^{(3)}$ is demonstrated to be different for electrooptic effects, where RF or DC fields are applied, to the symmetry for parametric effects, where only optical fields participate. This difference is attributed to the electrostrictive effect, a third-order effect with response times of the order of nanoseconds to milliseconds, dependent on sample geometry. The electrostrictive effect is the tendency of materials to contract under an applied electric field. This contraction results in an increased index of refraction due to the increased material density. It also typically induces optical birefringence. Measurements of the quadratic electrooptic effect, a third-order nonlinear effect, in optical fibres show that the susceptibility $\chi^{(3)}(0, 0, \omega)$ has a greater amplitude than the values for $\chi^{(3)}(\omega, \omega, -\omega)$ measured by self-phase modulation, and also has smaller polarization-dependence. The addition of the electrostrictive contribution to the electronic effects predict adequately the measured susceptibilities. Electrostriction and the associated piezo-electric effect can be detrimental in phase modulation applications for modulation frequencies up to a few hundred megaHertz. At modulation frequencies of several gigaHertz, typical of telecommunication systems, only the electronic contribution to the nonlinearities is expected to play a role.

Based on the results analyzed in this thesis, the second-order susceptibility of silica glasses after thermal poling results from the creation of a permanent built-in electric field caused by the movement of cations coupled to the pre-existing third-order nonlinearity. This claim is based on: the observed pump polarization dependence of Maker fringes, predictions of a steady-state ion migration model about the resulting optical properties and their confirmation by optical measurements; the presence of a bulk nonlinearity and its apparent opposite sign to the one of the surface; polarization and depolarization currents showing only signs of ion migration.

Table des matières

Remerciements	iv
Résumé	v
Abstract	ix
Table des matières	xii
Liste des tableaux	xv
Liste des figures	xvi
Liste des annexes	xx
Liste des sigles et abréviations	xxii
Liste des notations	xxiii
Introduction	1
1 Exploration de la silice	4
1.1 Deux modèles de l'origine du $\chi^{(2)}$	4
1.1.1 Modèle de rectification de $\chi^{(3)}$	4
1.1.2 Modèle d'orientation dipolaire	5
1.2 Propriétés optiques de la silice	5
1.3 Vue microscopique	7
1.3.1 Structure du quartz	7
1.3.2 Autres formes cristallines	10
1.3.3 Diffusion ionique	10

2	Techniques expérimentales	13
2.1	Poling thermique	13
2.2	Caractérisation	15
2.2.1	Franges de Maker	15
2.2.2	Effet électro-optique	18
2.2.3	Mesures de courant	28
3	Poling thermique	30
3.1	Résultats expérimentaux	31
3.1.1	Détermination de l'épaisseur de la couche active	33
3.1.2	Détermination de la valeur de $\chi^{(2)}$	35
3.1.3	Symétrie du tenseur $\chi^{(2)}$	37
3.2	Migration ionique	38
3.3	Modèle de migration ionique	40
3.3.1	Régime stationnaire	42
3.3.2	Dépendance en température du régime stationnaire	45
3.4	Scénario de polarisation	46
3.5	Signe de $\chi^{(2)}$	49
3.5.1	Information tirée du signe	49
3.5.2	Détermination expérimentale	50
3.5.3	Application sur les résultats expérimentaux	53
4	Mesures du courant de polarisation	58
4.1	Modèles	58
4.1.1	Mobilité ionique	59
4.1.2	Modèle de diffusion dynamique	62
4.1.3	Modèle de courant de (dé)polarisation	65
4.1.4	Modèle à deux porteurs	68
4.2	Résultats expérimentaux	72
4.2.1	Courants isothermes dans le Suprasil	72
4.2.2	Courants isothermes dans Infrasil n° 2	79
4.2.3	Courants isothermes dans Infrasil n° 1	82
4.2.4	Rampe de température sur l'Infrasil n° 2	85

5	Électrostriction	90
5.1	Symétries de $\chi^{(3)}$ dans les verres	91
5.1.1	Symétrie intrinsèque	91
5.1.2	Symétrie du matériau	92
5.1.3	Symétrie de Kleinmann	92
5.1.4	Symétrie résultante dans les verres	93
5.2	Résultats expérimentaux	94
5.2.1	Mesures de $\chi^{(3)}$ électro-optiques	94
5.2.2	Mesures de $\chi^{(3)}$ à fréquence optique	94
5.2.3	Mesures absolues dans des fibres à trous	95
5.2.4	Mesures dans des fibres optiques par détection synchrone	98
5.3	Théorie de l'électrostriction	101
5.3.1	Calcul macroscopique	101
5.3.2	Obtention du coefficient électrostrictif	105
5.3.3	Susceptibilité $\chi^{(3)}(0, 0, \omega)$ totale prédite	107
5.4	Conséquences sur les applications	109
	Conclusion	111

Liste des tableaux

1.1	Coefficients $\chi^{(2)}(\omega, \omega)$ non nuls de l' α -quartz.	7
1.2	Coefficients de diffusion de Na^+ à 400 °C.	11
3.1	Caractéristiques des échantillons testés.	31
3.2	Propriétés optiques des échantillons testés.	37
3.3	Paramètres de normalisation modifiés	56
4.1	Paramètres de la simulation de la figure 4.4.	63
4.2	Paramètres de la simulation de la figure 4.8.	68
4.3	Paramètres des échantillons utilisés pour les mesures de courant.	73
4.4	Paramètres tirés des courbes de dépolarisation du Suprasil.	76
4.5	Paramètres tirés des courbes de dépolarisation de l'Infrasil n° 2.	82
5.1	Valeurs numériques utilisées pour le calcul de $\chi^{(3)\text{ES}}$	108
A.1	Valeurs mesurées par un interféromètre de Mach-Zehnder par projection.	144

Liste des figures

1.1	Indice de réfraction de la silice en fonction de la longueur d'onde.	6
1.2	Spirale principale du α -quartz.	8
1.3	Trois mailles élémentaires de l' α -quartz.	9
1.4	Quelques mailles élémentaires de l' α -cristobalite.	11
2.1	Schéma de principe de la technique des franges de Maker.	16
2.2	Interféromètre utilisé pour la mesure de la différence de déphasage sur l'axe de polarisation parallèle et perpendiculaire à un champ électrique sinusoïdal appliqué.	20
2.3	Polarisation à la sortie du compensateur de polarisation pour la mesure de déphasage relatif.	20
2.4	Puissance sur chacune des deux sorties 1 et 2 de l'interféromètre en fonction du déphasage.	22
2.5	Interféromètre de Mach-Zehnder utilisé pour la mesure de petit déphasage corrélé à un champ électrique appliqué.	23
2.6	Exemple de signal expérimental mesuré avec l'IMZ.	24
2.7	Réponse $P(\phi)$ d'un interféromètre de Mach-Zehnder, et phase tirée du signal analytique obtenu du signal expérimental.	25
3.1	Signal de franges de Maker obtenu sur des verres d'Infrasil TM et de Suprasil TM après poling thermique.	32
3.2	Franges de Maker normalisées des verres Infrasil TM et Suprasil TM	34
3.3	Modèle de distribution de $\chi^{(2)}(z)$ étudié pour l'analyse des franges de Maker normalisées.	36
3.4	Modèle simple expliquant la concentration du champ électrique lors de la polarisation thermique dans une mince couche près de l'anode.	38

3.5	Profil théorique du potentiel électrique dans un isolant à conduction ionique pendant l'application d'une haute tension.	44
3.6	Distribution du champ électrique et du potentiel électrique dans un échantillon plan lors des différentes étapes d'un poling thermique. . .	47
3.7	Amplitude complexe de la petite modulation des franges de Maker normalisées pour des $\chi^{(2)}$ de surface et de volume de signe différent et de même signe.	51
3.8	Pour trois distributions de $\chi^{(2)}(z)$, leur transformée de Fourier multipliée par k^2 et la phase de la petite modulation avec signes différents et égaux de $\chi^{(2)}$ dans le volume et à la surface.	52
3.9	Analyse du signal des franges de Maker d'un échantillon ayant un $\chi^{(2)}$ de volume.	54
3.10	Comparaison du résultat de la figure 3.9a avec celui d'une mesure de franges de Maker dans l'air.	55
3.11	Phase de la petite modulation des données expérimentales de la figure 3.9 après modification de paramètres de normalisation selon le tableau 3.3.	56
4.1	Modèle unidimensionnel d'un ion alcalin emprisonné dans une matrice comportant de nombreuses cavités.	59
4.2	Rapport mobilité sur diffusion μ/D en fonction de $E\Delta z/2$ selon l'équation 4.2.	60
4.3	Coefficient de diffusion du sodium dans la silice de type I.	62
4.4	Évolution simulée de la distribution de champ électrique et de concentration ionique en fonction du temps.	63
4.5	Évolution simulée de la dépolarisation d'un échantillon avec un porteur de charge.	64
4.6	Champ électrique à la surface de l'échantillon simulé lors d'un cycle polarisation/dépolarisation.	65
4.7	Courant des électrodes simulé lors d'un cycle polarisation/dépolarisation.	67
4.8	Évolution du champ électrique et de la concentration ionique en présence de deux porteurs de charge.	69
4.9	Simulation de la dépolarisation avec deux porteurs de charge.	70

4.10	Champ électrique à la surface de l'échantillon lors du cycle simulé de polarisation/dépolarisation à deux porteurs.	71
4.11	Courant des électrodes simulé lors d'un cycle polarisation/dépolarisation.	71
4.12	Courants de polarisation et de dépolarisation mesurés sur un échantillon de Suprasil.	74
4.13	Courbe de dépolarisation du Suprasil à 300 °C, après polarisation avec 3 kV appliqués et lissage selon l'équation 4.14.	75
4.14	Graphique logarithmique de la mobilité ionique dans le Suprasil tirée du tableau 4.4.	77
4.15	Champ électrique de surface déduit de l'analyse de dépolarisation sur l'échantillon de Suprasil en fonction de la tension de poling pour trois températures.	78
4.16	Courants de polarisation (gauche) et de dépolarisation (droite) mesurés sur l'échantillon de Infrasil n° 2.	80
4.17	Exemples de lissage des courbes de dépolarisation mesurées sur l'Infrasil n° 2 pour deux températures.	81
4.18	Courant de polarisation et de dépolarisation dans l'échantillon d'Infrasil n° 1, à 300 et 350 °C.	83
4.19	Charge électrique de la cathode lors de la polarisation et de la dépolarisation de l'échantillon Infrasil n° 1 à 350 °C.	84
4.20	Courant de polarisation thermo-stimulé dans l'échantillon d'Infrasil n° 2.	85
4.21	Courant thermo-stimulé de polarisation dans un échantillon d'Infrasil normalisé pour l'analyse des énergies d'activation.	86
4.22	Courant thermo-stimulé de dépolarisation dans un échantillon d'Infrasil.	87
4.23	Courant thermo-stimulé de dépolarisation dans un échantillon d'Infrasil normalisé pour l'analyse des énergies d'activation.	88
5.1	Section d'une fibre à trous utilisée pour la mesure d'effet électro-optique et modèle équivalent utilisé pour la modélisation.	96
5.2	Préparation de la fibre à trous pour la mesure d'effet électro-optique.	96
5.3	Mesures du décalage spectral d'une résonance dans un interféromètre de Fabry-Pérot photo-inscrit directement sur une fibre à trous en fonction de la tension électrique appliquée.	97

5.4	Susceptibilités $\chi_{yyyy}^{(3)}(\Omega, \Omega, \omega)$ et $\chi_{xyyx}^{(3)}(\Omega, \Omega, \omega)$ mesurés dans la fibre en D en fonction de f	99
5.5	Signal détecté en $\cos \phi$, proportionnel à l'électroabsorption de la fibre en D.	99
5.6	Différence de susceptibilité $\chi_{yyyy}^{(3)}(\Omega, \Omega, \omega) - \chi_{xyyx}^{(3)}(\Omega, \Omega, \omega)$ mesurée dans la fibre en D en fonction de f	100
A.1	Profil longitudinal de $\Gamma(z)$, proportionnel à $\chi^{(2)}$, inscrit pour le quasi-accord de phase.	133
A.2	Pics secondaires causés par la modulation de phase d'un signal optique.	140
A.3	Géométrie de la propagation des ondes optiques lors de la mesure de franges de Maker.	145
B.1	Représentation graphique de $(y')^2$ de l'équation B.23.	154
B.2	Fonction $(y')^2$ pour trois cas selon le rapport $\beta / \ln(R)$	155
B.3	Grille de calcul utilisée pour la modélisation numérique de la diffusion ionique.	159

Liste des annexes

A	Théorie des effets non-linéaires dans les fibres	119
A.1	Conventions	119
A.2	Théorie des modes couplés	121
A.2.1	Représentation en modes idéaux	122
A.2.2	Représentation en modes locaux	123
A.2.3	Puissance totale	124
A.3	Polarisation non-linéaire	125
A.4	Effets de deuxième ordre	127
A.4.1	Effet électro-optique	127
A.4.2	Processus paramétriques	128
A.4.3	Génération de second harmonique	131
A.4.4	Génération de différence de fréquences	134
A.4.5	Effet de cascade	135
A.5	Effets de troisième ordre	137
A.5.1	Auto-modulation de phase	137
A.5.2	Effet électro-optique quadratique	139
A.6	Modèle troisième ordre/champ statique	139
A.7	Analyse détaillée de la mesure de coefficients électro-optiques	140
A.8	Franges de Maker	144
A.8.1	Polarisation $P \rightarrow P$	145
A.8.2	Polarisation $S \rightarrow P$	146
A.8.3	Transformée de Fourier de $\chi^{(2)}(z)$	146
B	Modèle de diffusion ionique	148
B.1	Régime stationnaire	149
B.2	Mobilités ioniques	157

B.3	Modèle numérique de conduction dynamique	158
B.3.1	Grille de calcul	159
B.3.2	Calcul de la conduction	159
B.3.3	Diffusion	161

Liste des sigles et abréviations

Sigle	Signification
AMP	auto-modulation de phase
CDTS	courant de dépolarisation thermo-stimulé
CPTS	courant de polarisation thermo-stimulé
EO	électro-optique
ES	électrostriction
FP	(interféromètre de) Fabry-Pérot
GDH	génération de différence de fréquences
GSF	génération de somme de fréquences
GSH	génération de second harmonique
GTH	génération de troisième harmonique
IMZ	interféromètre de Mach-Zehnder
ML	“mode-locked”. (laser) à blocage de mode
MLQS	“mode-locked” et “Q-switched” (laser)
MPC	modulation de phase croisée
Nd:YAG	laser : “Neodymium doped Yttrium Aluminum Garnet” ; typiquement $\lambda_0 = 1,064 \mu\text{m}$
OPO	oscillateur paramétrique optique
QAP	quasi-accord de phase
QS	“Q-switched”, (laser) Q-commuté
TF	transformée de Fourier
Ti:saphir	laser : saphir dopé au titane, typiquement ultra-bref ; $750\text{nm} < \lambda_0 < 1050\text{nm}$
UV	ultra-violet

Liste des notations

Symbole	Signification	Valeur ^a
a	amplitude complexe d'un mode	
A_{eff}	aire effective d'une interaction non-linéaire	
c	célérité de la lumière dans le vide	299 792 458 m.s
D	constante de diffusion	
$D_{ij\dots}$	facteur de dégénérescence	(A.33)
$\mathcal{D}$	vecteur déplacement dans le domaine du temps	
e	valeur absolue de la charge électronique élémentaire	$1.602\,177\,33 \cdot 10^{-19}\text{ C}$
$\vec{e}$	profil transverse d'un champ électrique $\vec{E}$	
$\hat{e}$	profil transverse normalisé d'un champ $\vec{E}$	
$\vec{E}$	champ électrique dans le domaine des fréquences	(A.1)
$\tilde{E}$	champ électrique dans le domaine du temps	
$\mathcal{F}$	transformée de Fourier	
$\vec{h}$	profil transverse d'un champ magnétique $\vec{H}$	
$\hat{h}$	profil transverse normalisé d'un champ $\vec{H}$	
$\vec{H}$	champ magnétique dans le domaine des fréquences	
$\tilde{H}$	champ magnétique dans le domaine du temps	
i	nombre imaginaire pur	$\sqrt{-1}$
$\Im$	partie imaginaire	
I	intensité optique	

suite à la prochaine page

^aLes numéros d'équations sont données entre parenthèses. La valeur numérique est donnée pour les constantes.

Liste des notations (*suite*)

Symbole	Signification	Valeur
i, j, k, l	indices d'un vecteur ou tenseur	x, y ou z
k	nombre d'onde d'une onde plane	
Δk	désaccord pour des ondes planes : équivalent du $\Delta\beta$ dans un guide d'onde	(A.45)
k_0	nombre d'onde dans le vide	$2\pi/\lambda_0$
k_B	constante de Boltzmann	$1,380\,658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}$
L_{NL}	longueur non-linéaire (d'auto-modulation de phase)	(A.86)
L_b	longueur de battement entre des ondes	(A.56)
L_D	longueur de Debye	(3.16)
n	concentration de charges négatives	
n_{ij}	indice de réfraction, tenseur d'ordre 2 (scalaire si les indices sont omis)	
N	indice effectif d'un mode dans un guide d'onde	
p	concentration de charges positives	
$\vec{P}^{(n)}$	polarisation d'ordre n dans le domaine des fréquences (exemple pour l'ordre 2)	(A.31)
$\vec{P}$	polarisation dans le domaine du temps	
P	puissance optique	(A.21)
$\bar{P}$	puissance optique moyenne	figure 2.4
$\tilde{P}$	partie modulée de la puissance optique	(2.4)
P	(polarisation) dans le plan d'incidence	
$\Re$	partie réelle	
S	(polarisation) parallèle à la surface ($\perp$ au plan d'incidence)	
U	énergie potentielle d'un système	
V	volume	
V_0	potentiel électrique	
z	axe de propagation d'une onde dans un guide d'onde	

suite à la prochaine page

Liste des notations (*suite*)

Symbole	Signification	Valeur
β	nombre d'onde effectif dans un guide d'onde ; projection du vecteur d'onde sur z	
$\Delta\beta$	désaccord dans un guide d'onde	(A.45)
$\chi^{(n)}$	susceptibilité électrique d'ordre n (tenseur d'ordre $n + 1$)	(A.30)
$\chi_{\text{eff}}^{(2)}$	$\chi^{(2)}$ effectif d'une interaction	
ϵ_0	permittivité du vide	$8,854\,19 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
ϵ_r	permittivité relative	
ε	élongation relative	
γ^{ES}	constante électrostrictive	(5.23)
Γ_{plane}	coefficient non-linéaire de deuxième ordre pour des ondes planes	(A.46)
Γ_{guide}	coefficient non-linéaire de deuxième ordre pour des ondes guidées	(A.47)
λ	longueur d'onde	
λ_0	longueur d'onde dans le vide	
μ_0	perméabilité du vide	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$
μ	mobilité d'une particule chargée	
ν	fréquence optique	
ϕ	phase d'un signal	
ψ	profil transverse d'un mode scalaire, identifié au champ électrique	
$\hat{\psi}$	champ scalaire normalisé	(A.25)
ω	pulsation optique	$2\pi\nu$

Introduction

La recherche dans le domaine des non-linéarités de second ordre dans les fibres de verre de silice a beaucoup en commun avec le domaine de la photosensibilité, comme en témoigne l'organisation des conférences BGPP¹ descendantes directes d'une conférence organisée à Québec en 1991². La découverte initiale s'est faite essentiellement de la même façon, par la propagation de lumière laser intense pendant une longue période dans une fibre optique. Un laser argon continu a créé le premier réseau de Bragg dans une fibre optique en 1978 [2,3] ; un laser Nd:YAG pulsé de puissance crête très grande a créé le premier doubleur de fréquence tout-fibre efficace en 1986 [4]. Dans les deux cas, les mécanismes microscopiques mis en jeu sont mal connus. Les deux effets peuvent être induits à l'aide d'irradiation ultra-violette. Les deux semblent avoir plusieurs régimes de stabilité à long terme, dépendant du procédé de préparation. Les deux ont également un énorme potentiel technologique, permettant la réalisation de dispositifs tout-fibre pouvant changer de façon fondamentale la façon dont les réseaux de télécommunication sont construits. Ce potentiel est en pleine réalisation pour la photosensibilité, mais reste encore à explorer pour les non-linéarités de second ordre [5]. C'est ce que nous tentons de faire dans ce travail.

Le but technologique de la recherche sur les non-linéarités d'ordre deux dans les verres est d'augmenter la susceptibilité $\chi^{(2)}$ afin d'appliquer à de nouveaux dispositifs avec une efficacité raisonnable. Un seuil minimal important à franchir est un coefficient $\chi^{(2)}$ de 1 pm/V. À partir de la théorie présentée en annexe, on trouve qu'un tel coefficient dans une fibre optique d'aire effective de $10 \mu\text{m}^2$, en supposant un quasi-accord de phase demi-période parfait, donne une efficacité de conversion de second harmonique de 0,1 %/W·cm². Ceci veut dire qu'un dispositif de 5 cm de long demande

¹"Bragg Gratings, Photosensitivity and Poling in Glass Fibers and Waveguides : Applications and Fundamentals"

²International Workshop on Photoinduced Self-Organization Effects in Optical Fiber

20 W de puissance pompe pour obtenir 50 % de conversion. L'efficacité de conversion variant comme le carré de $\chi^{(2)}$, un coefficient de 5 pm/V permet une conversion efficace avec moins de 1 W de pompe. Un tel coefficient dans une fibre optique ouvrirait une foule de possibilités d'applications.

Les verres, étant des matériaux amorphes, sont isotropes et par conséquent ne devraient pas avoir de propriétés optiques non-linéaires de second ordre. Ces propriétés demandent l'absence de symétrie d'inversion dans le matériau. C'est pourquoi l'observation de l'apparition spontanée d'un second harmonique dans une fibre fut une grande surprise. D'autres méthodes ont ensuite été suggérées pour briser cette symétrie : le *poling*³ thermique [6–10], l'application de plusieurs kilovolts à haute température, typiquement 250–300 °C : ou le *poling UV* [11, 12], où l'irradiation avec un laser excimère ArF (193 nm) remplace la haute température.

Il a été découvert que le *poling* thermique induit une non-linéarité de second ordre seulement sur une couche de quelques micromètres d'épaisseur à la surface anodique [6, 7]. Il a alors été proposé que la migration d'ions alcalins, tels que sodium et potassium, pouvait expliquer cette observation [13]. Cette explication est confirmée par des études de profil de concentration ionique [14]. Quelques questions se posent alors : Est-ce le seul mécanisme responsable de l'apparition du $\chi^{(2)}$? Quelles sont les températures et tensions optimales pour le maximiser ? Peut-on modéliser précisément ce qui se passe dans l'échantillon ? Il reste également à savoir comment la migration d'ions se traduit en non-linéarité de second ordre induite. On peut envisager deux familles de modèles pour répondre à ces questions. Ils sont présentés dans le prochain chapitre.

Afin de faciliter la lecture du texte et de faire ressortir les idées importantes, la théorie est donnée en annexe. Elle est présentée sous forme d'une série de preuves de résultats mathématiques. L'interprétation physique de ces résultats est approfondie au besoin dans le texte. Le lecteur non familier avec la théorie pourra consulter l'annexe pour absorber la signification des symboles utilisés, tandis que le lecteur familier y trouvera les conventions précises et formelles. Le chapitre 1 présente une courte exploration du verre au niveau microscopique et les modèles proposés pour expliquer la présence d'une susceptibilité $\chi^{(2)}$. Le chapitre 2 est consacré aux techniques expéri-

³La traduction française la plus proche de "poling" est "polarisation". Malheureusement, ce mot décrit également le vecteur polarisation, et l'état de polarisation de la lumière. Pour éviter les ambiguïtés provenant de l'utilisation des trois sens de polarisation, le terme *poling* est utilisé. Le verbe "poler" est également utilisé pour décrire l'action de faire du *poling*.

mentales. Il contient une description des différents montages et techniques de mesures utilisés. Ensuite suivent les théories, modèles ou idées développés au cours du travail de thèse. Sont présentés dans l'ordre : une analyse de résultats de poling thermique des échantillons plans (chapitre 3), des résultats expérimentaux de mesure de courant de poling (chapitre 4), une observation d'effets électrostrictifs dans les fibres et leurs influence sur notre sujet d'étude (chapitre 5).

Chapitre 1

Exploration de la silice

La question centrale à laquelle on tente de répondre dans cette thèse est l'origine de la susceptibilité de deuxième ordre dans la silice, de façon à pouvoir modifier les procédés pour optimiser les effets, en vue d'applications pratiques. La première section de ce chapitre présente les deux familles de modèles pouvant expliquer cette origine. Ensuite, d'autres informations sur les propriétés optiques et la structure microscopique de la silice sont données. Après une brève revue des propriétés optiques linéaires, une vue microscopique de ce verre est abordée, dans le but d'en tirer une idée intuitive des dipôles potentiellement sources d'une susceptibilité $\chi^{(2)}$ et du mécanisme de migration ionique. Ces informations serviront à l'interprétation de certains résultats présentés dans les chapitres suivants.

1.1 Deux modèles de l'origine du $\chi^{(2)}$

1.1.1 Modèle de rectification de $\chi^{(3)}$

Ce modèle a été proposé par STOLEN [15,16] pour expliquer l'apparition spontanée de $\chi^{(2)}$ dans les fibres optiques. La symétrie est brisée par la présence d'un champ électrique statique, figé dans le matériau. On pourrait dire que ce modèle est basé sur une influence *externe*, c.-à-d. que le coefficient $\chi^{(2)}$ apparaît dans une certaine région du matériau par la présence de charges électriques localisées ailleurs. Dans le cadre de ce modèle, on peut évaluer numériquement la valeur du $\chi^{(2)}$ par

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = 3\chi_{ijkx}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, 0)E_x^0 \quad (1.1)$$

où E_x^0 est le champ statique selon l'axe x dans la région considérée, et $\chi_{ijkx}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, 0)$ est la composante d'indice $ijkx$ du tenseur de susceptibilité de troisième ordre aux fréquences ω_1 et ω_2 . La démonstration se trouve en annexe, section A.6.

Ce modèle prédit une valeur maximale de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ que peut montrer la silice pure. Le champ électrique en tout point dans le matériau est limité par le champ de rupture diélectrique, évalué dans la silice à 10^9 V/m. On peut évaluer¹ l'amplitude maximale des éléments du tenseur $\chi^{(3)}$ de l'équation 1.1 à environ $2 \cdot 10^{-22}$ m²/V². On en déduit donc une susceptibilité maximale de l'ordre de

$$\chi^{(2)} = 0,6 \text{ pm/V}$$

dans le cadre de ce modèle.

1.1.2 Modèle d'orientation dipolaire

L'autre possibilité est que la susceptibilité $\chi^{(2)}$ du matériau provient d'une modification *locale*, au niveau microscopique, avec un réarrangement des atomes tel que la symétrie soit localement brisée. Dans la silice, les atomes sont déjà désordonnés, et on peut présenter l'argument qu'au niveau microscopique la symétrie est inexistante a priori. Ce modèle stipule qu'une espèce dipolaire est *statistiquement* alignée selon un sens donné. L'amplitude maximale de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ est alors limitée par la population de ce défaut dipolaire et de son hyperpolarisabilité² d'ordre 2.

1.2 Propriétés optiques de la silice

La silice constitue un des matériaux synthétisés avec le moins d'impuretés. Les fibres optiques modernes transmettent la lumière à une longueur d'onde d'environ $1,55 \mu\text{m}$ avec une perte de seulement 0,2 dB/km, soit une moitié de la puissance par quinzaine de kilomètres. Cette transmission est essentiellement limitée par des processus physiques fondamentaux : la diffusion Rayleigh pour les petites longueurs d'onde et les modes de vibrations pour les grandes longueurs d'ondes (plusieurs micromètres). Le minimum absolu d'atténuation optique est autour de 1550 nm, c'est

¹Le chapitre 5 contient une discussion d'une méthode permettant de faire cette évaluation.

²La polarisabilité et l'*hyperpolarisabilité* d'ordre 2, 3 et plus sont les équivalents microscopiques des susceptibilités macroscopiques d'ordre 1, 2, 3, etc.

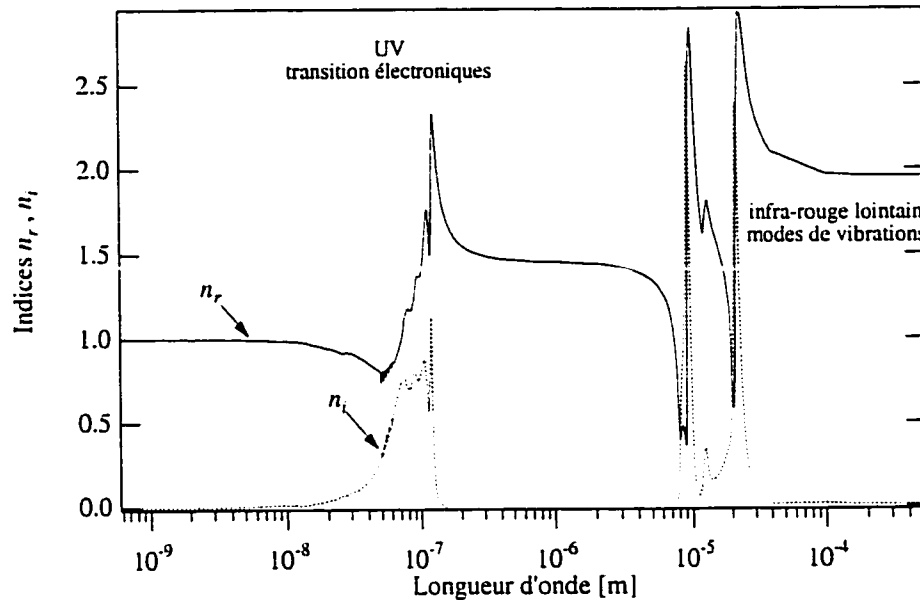


FIG. 1.1 – Indice de réfraction de la silice en fonction de la longueur d'onde [17]. Le trait plein représente la partie réelle, le trait tireté la partie imaginaire.

la fenêtre de télécommunication optique. Il est donc sous-entendu que la longueur d'onde d'opération de dispositifs développés pour les communications optiques sera, du moins initialement, dans cette région.

La figure 1.1 montre l'indice de réfraction complexe de la silice en fonction de la longueur d'onde, des fréquences radio aux rayons X. On y voit deux zones de forte absorption : dans l'ultraviolet, correspondant aux transitions électroniques de la bande de valence à la bande de conduction ; et dans l'infrarouge lointain, due aux modes de vibration de la matrice de SiO_2 . La bande dans l'ultraviolet nous donne une estimation de la bande interdite de 9,5 eV. D'une façon générale, les propriétés optiques dans une zone de transparence sont dues à des interactions avec les effets ayant un temps de réponse plus court. Tous les effets optiques dans la silice sont donc purement électroniques³. La présence de fortes absorptions dans l'infrarouge sont signes d'un matériau mettant en jeu des atomes de charges électriques nettes très différentes. Les liaisons oxygène-silicium, bien qu'étant de caractère dominant covalent, ont donc une forte composante ionique [18]. La différence d'électronégativité de Pauling de

³À l'exception, bien sûr, des interactions non-linéaires mettant en jeu un phonon, telles que l'effet Raman (phonon optique), et l'effet Brillouin (phonon acoustique) dont la force médiatrice est l'électrostriction.

TAB. 1.1 – Coefficients $\chi^{(2)}(\omega, \omega)$ non nuls de l' α -quartz [20, Tab. 1.5.3].

$\chi_{xxx}^{(2)}$	0,80 pm/V
$\chi_{xxy}^{(2)} = \chi_{xyx}^{(2)}$	0,008 pm/V

1,55 entre l'oxygène est le silicium confère à la liaison un caractère ionique de 45 %. Ceci a comme conséquence, en plus des raies infrarouges, une certaine sensibilité à des champs électriques radio-fréquence ou statiques, qui font déplacer alors les atomes dans des directions opposées, et déforment la matrice de silice. Ceci a des conséquences importantes sur les propriétés et applications des effets non-linéaires, comme nous le verrons en particulier dans le chapitre 5 sur l'électrostriction.

1.3 Vue microscopique

1.3.1 Structure du quartz

Il est instructif d'étudier les formes cristallines de SiO_2 afin de se faire une idée de sa forme amorphe. Le quartz est une forme cristalline particulièrement intéressante. Il a toutes les propriétés optiques spéciales imaginables. Son manque de centre de symétrie assure la présence d'un $\chi^{(2)}$ et de propriétés piézoélectriques. Il a de plus une activité optique, due à une structure en spirale de tétraèdres Si + 4O, montrée à la figure 1.2 [19]. Le quartz montre également une transition paramorphique⁴ à 573 °C, le β -quartz étant la forme à plus haute température. La symétrie du cristal de quartz augmente alors, gagnant un centre d'inversion, ce qui implique la perte du $\chi^{(2)}$.

La figure 1.3 représente quelques mailles élémentaires de l' α -quartz, vues selon l'axe cristallographique c . Ce cristal doit son absence de centre d'inversion à basse température à un léger décalage de certains atomes de silicium. Pour comparaison, la valeur des coefficients $\chi^{(2)}$ non nuls est donnée au tableau 1.1. La polarisation non-linéaire est toujours selon l'axe optique x , correspondant à l'axe cristallographique $[1,1,0]$.

La présence d'un $\chi^{(2)}$ dans le quartz cristallin donne un indice de l'origine possible du $\chi^{(2)}$ dans les verres de silice. Une très légère déformation du cristal donne un

⁴Une transition *paramorphique* est une modification de la structure cristalline sans réarrangement de liaisons atomiques.

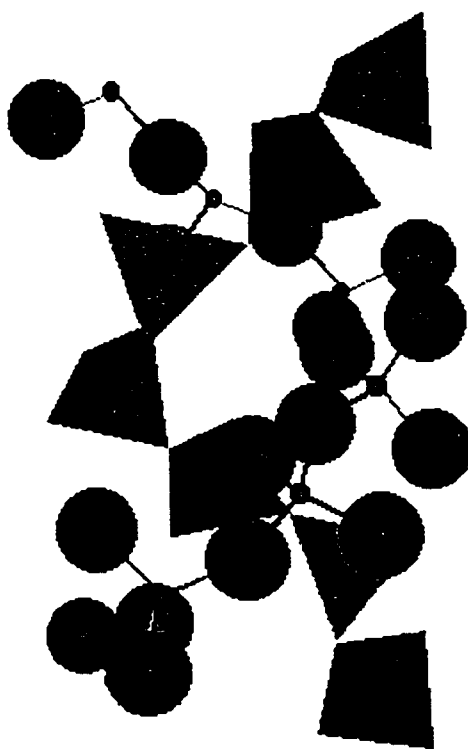


FIG. 1.2 – Spirale principale du α -quartz. Les gros atomes sont d'oxygène et les petits de silicium. Les rayons utilisés sont représentatifs des valeurs tabulées de rayons des ions O^{2-} et Si^{4+} respectivement. Une des deux spirales imbriquées est en représentation atomique, l'autre en représentation tétraédrique, les sommets représentant les atomes d'oxygène. Le cristal montré est lévogyre.

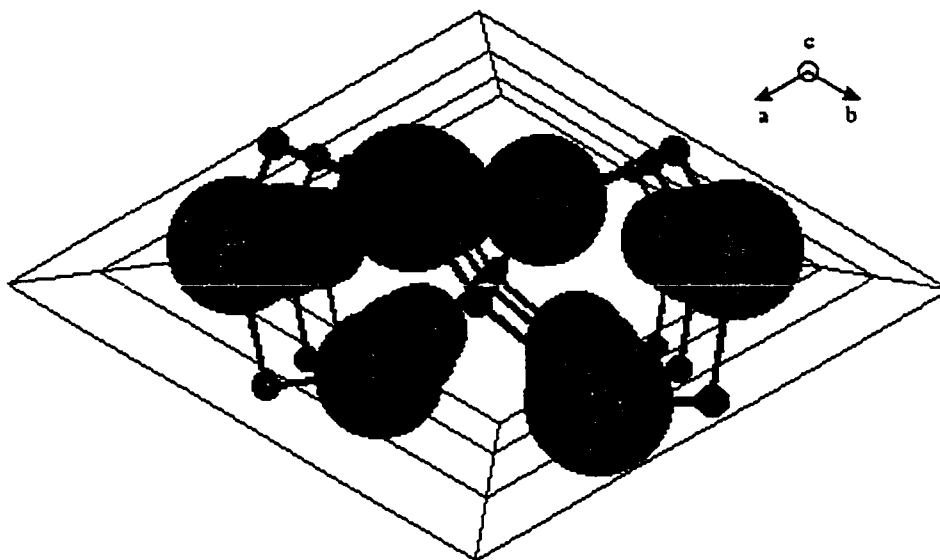


FIG. 1.3 - Trois mailles élémentaires de l' α -quartz, vues selon l'axe cristallographique c . Les atomes de silicium au centre de la maille sont légèrement décalés vers le haut, brisant la symétrie miroir haut-bas sur la figure. Cet atome est centré pour le β -quartz. L'axe c correspond à l'axe z optique. L'axe optique x , selon lequel $\chi_{xxx}^{(2)}$ est non-nul, correspond à l'axe cristallographique $[1,1,0]$, vertical sur la figure.

$\chi_{xxx}^{(2)}(\omega, \omega)$ très respectable de 0.8 pm/V. On trouve sur la figure 1.3 que les longueurs de liaison Si-O de l'atome de Si au centre de la maille sont de 1,613 3 Å en haut et de 1,605 3 Å en bas. On sait par analyse de diffraction de rayons X que dans les verres de silice, ces mêmes liaisons suivent une distribution d'environ 0,1 Å de largeur près de 1,62 Å [21]. Les déformations locales sont donc beaucoup plus importantes dans le verre que dans le cristal. Si la structure du verre est réarrangée de telle façon que, statistiquement, les liaisons longues pointent dans le sens opposé aux liaisons plus courtes, on peut s'attendre à des $\chi^{(2)}$ macroscopiques de plusieurs pm/V.

Ce mécanisme de variation de longueur de la liaison Si-O dans le verre semble le plus probable dans le cas où le modèle d'orientation dipolaire comme origine du $\chi^{(2)}$ est le bon. On sait, par les études sur la photosensibilité, que les verres contiennent de nombreux défauts, tels que liens pendants, lacunes, liaisons Si-Si, pouvant constituer des dipôles. Par contre, la concentration de ces défauts est très faible dans les verres de bonne qualité, en particulier ceux ayant une faible absorption dans l'UV, souvent utilisés dans les expériences de poling thermique. Il semble plus probable qu'un $\chi^{(2)}$ d'origine dipolaire, s'il existe, provienne de la matrice de silice elle-même que de

défauts ponctuels.

1.3.2 Autres formes cristallines

Il existe de nombreuses formes cristallines [22] de SiO_2 en plus du quartz : tridymite, cristobalite, kéatite, coésite, stishovite, etc. La tridymite et la cristobalite sont, en ordre croissant de température, les formes thermodynamiquement stables de SiO_2 cristallin, à partir d'environ 900 °C et 1475 °C respectivement, et sont les plus susceptibles de se former lors du processus de fabrication du verre. Ces cristaux sont métastables et observables à la température de la pièce. Ces deux cristaux subissent des transformations paramorphiques à des températures de quelques centaines de degrés. Les deux n'ont pas de centre d'inversion dans leur phase α , et ont donc alors une susceptibilité $\chi^{(2)}$ non nulle. Une transformation marquée est observée dans la cristobalite à environ 275 °C par des mesures de coefficient d'expansion thermique [23]. La structure de la cristobalite est montrée à la figure 1.4. Il a déjà été suggéré que la silice amorphe peut montrer localement des arrangements atomiques similaires aux arrangements cristallins [1]. On peut donc s'attendre à observer des caractéristiques des cristaux au niveau local. On a déjà observé des changements de pente de la dépendance thermique de la conductivité ionique attribués à des transformations paramorphiques localisées [1].

1.3.3 Diffusion ionique

La diffusion ionique est relativement aisée dans les verres de silice à cause de la structure ouverte entre les tétraèdres. Au niveau atomique, la silice est très poreuse, comme en témoigne sa densité de 2,20 g/cm³ comparativement à 2,60 g/cm³ pour le quartz. Même le quartz a un coefficient de diffusion ionique très élevé selon l'axe c dû à la présence d'une ouverture importante selon cet axe au centre de la spirale (voir figure 1.3). Le tableau 1.2 montre que cette ouverture linéaire donne au quartz un coefficient de diffusion [1] encore plus élevé selon l'axe c que dans la silice.

Résumé

Des deux modèles possibles pour expliquer l'origine de la susceptibilité de deuxième ordre dans les verres de silice, seule l'orientation dipolaire a le potentiel de générer

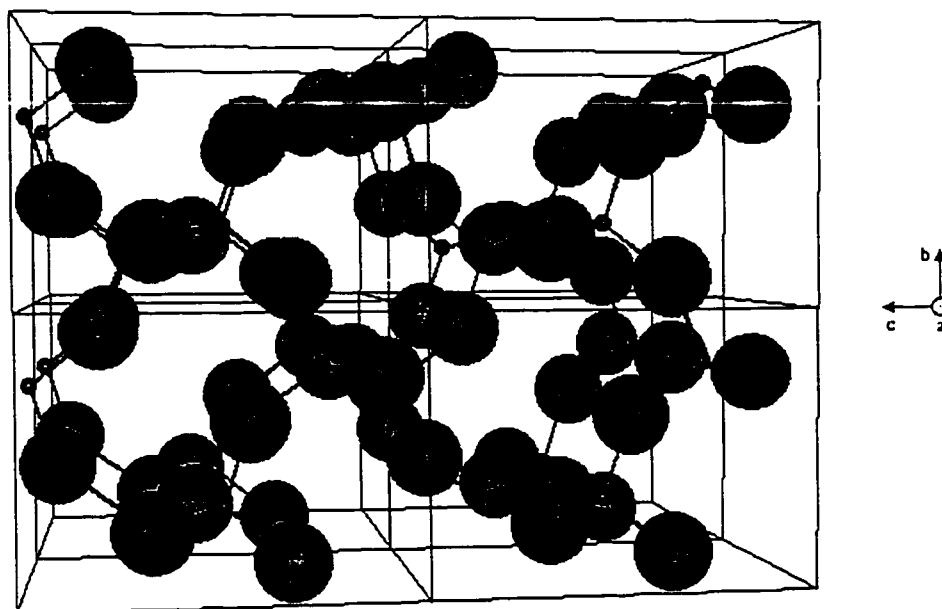


FIG. 1.4 - Quelques mailles élémentaires de l' α -cristobalite.

TAB. 1.2 - Coefficients de diffusion de Na^+ à 400 °C [1].

Matériau	$D \text{ [cm}^2/\text{s]}$
quartz $\perp c$	$2 \cdot 10^{-12}$
silice (type I)	$1 \cdot 10^{-9}$
quartz $\parallel c$	$1 \cdot 10^{-7}$

des valeurs élevées de $\chi^{(2)}$. La question centrale est donc de savoir quel modèle s'applique, pour des raisons scientifiques et technologiques. Une analyse de la structure de la silice amorphe, comparée à ses formes cristallines, laisse entrevoir la possibilité d'une origine dipolaire de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ associée à la matrice même de la silice. Le caractère partiellement ionique de la liaison Si-O sera pertinent pour l'analyse du comportement de la silice sous l'application d'un champ quasi-statique du chapitre 5. La diffusion ionique joue un rôle central dans le processus de poling thermique et de conduction électrique, traités aux chapitres 3 et 4.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Ce chapitre contient une description des techniques expérimentales utilisées lors de ce projet. Il existe trois façons connues d'induire une susceptibilité $\chi^{(2)}$ dans les verres : par GSH auto-induite, par poling thermique et par poling UV. Bien que des tests aient été effectués avec ces trois techniques durant le travail de recherche, seuls les résultats de poling thermique sont présentés, puisqu'ils sont les seuls à avoir donné des résultats probants et intéressants pour les applications. Les techniques expérimentales utilisées tombent dans deux catégories : le poling thermique et la caractérisation optique ou électrique.

2.1 Poling thermique

Le poling thermique consiste à augmenter la mobilité de défauts chargés dans le verre en augmentant sa température tout en appliquant un fort champ électrique. En abaissant la température tout en laissant le champ électrique appliqué, une polarisation permanente¹ $\mathcal{P}^{(0)}$ reste dans le matériau même après retrait du champ externe.

La difficulté majeure du procédé de poling des verres est l'application de tensions très élevées sur de petits échantillons sans claquage électrique dans les pièces constituant le support et dans l'air environnant. Le verre étant un des meilleurs isolants électriques, les matériaux constituant le montage doivent être choisis avec soin. La conductivité de l'air constitue un problème majeur. KAZANSKY [8] avait déjà remarqué que le poling dans le vide donne de bien meilleurs résultats. Un système à vide

¹Plus précisément, ayant un temps de vie long : heures, mois, années ou décennies.

spécialement conçu pour le poling thermique et UV a été utilisé pour les expériences décrites aux chapitres 3 et 4. Le système est constitué de :

- une cloche amovible, déposée sur un plan de travail sur lequel repose le support à échantillon ;
- deux fenêtres sur la cloche : une fenêtre latérale de verre "UV-grade", pour injection du faisceau d'un laser UV dans la cloche, et une fenêtre d'observation supérieure ;
- une pompe turbo, permettant d'atteindre un vide secondaire d'environ 10^{-6} Torr ;
- une pompe mécanique, pour faire le vide primaire et seconder la pompe turbo ;
- deux jauges de pression : une jauge Pirani mesurant la gamme 10^{-3} Torr-atm. et une jauge à cathode froide pour la gamme 10^{-8} - 10^{-2} Torr.
- quatre bornes sur le plan de travail : une borne haute tension, quatre bornes pour le courant des cartouches chauffantes, deux prises de thermocouple, une prise BNC faible bruit pour mesures de courant, une fibre optique multimode.

Le système permet donc le poling thermique et UV, ainsi que la mesure de conductivité des verres sous vide poussé. Le temps de pompage de la pression atmosphérique à 10^{-5} Torr est de l'ordre de la dizaine de minutes. L'expérience a quand même mis en évidence quelques défauts de ce design qui devraient être corrigés dans une version future éventuelle de ce montage :

- La position de la pompe turbo directement sous le plan de travail constitue le point faible du montage. Il est bien connu que le moindre flocon d'un matériau dur tombant sur une pompe turbo en opération peut détruire toutes les ailettes de la pompe. Un montage latéral de la pompe serait idéal.
- Pour éviter la contamination de la pompe par la poussière, les particules et l'huile de la pompe mécanique, un système de valves permettant de faire le vide primaire directement de la cloche à la pompe mécanique est généralement d'usage. Un système fonctionnant souvent devrait idéalement contenir deux pompes mécaniques, une pour laisser la pompe turbo continuellement sous vide, une deuxième pour effectuer le vide primaire.
- Plus de points d'ancrage de connecteurs sur la surface de travail.

Le support à échantillon utilisé dans le système à vide pour le poling des échantillons plans et des fibres a été conçu pour satisfaire les critères suivants :

- L'échantillon est chauffé par le haut et par le bas pour assurer un bon contrôle de sa température. La température des deux parties chauffantes est contrôlée

indépendamment.

- Afin de réduire le temps de chauffage et de refroidissement, les parties chauffantes sont faites de cuivre, de capacité thermique faible. Le volume de ces parties est le plus petit possible.
- Des isolants électriques sont placés de part et d'autre de l'électrode sous haute tension, de façon à éliminer les problèmes de claquage.
- L'électrode de masse est isolée électriquement du reste du montage pour permettre la mesure de courants durant le poling d'échantillons plans.

2.2 Caractérisation

On peut séparer les effets non-linéaires en deux familles : paramétriques, mettant en jeu des fréquences optiques ; et non-paramétriques, où des champs statiques ou de fréquence électrique sont en jeu. Le plus simple des processus paramétriques est la génération de second harmonique, associé à $\chi^{(2)}(\omega, \omega)$. Le plus simple des processus non-paramétriques est l'effet électro-optique, associé à $\chi^{(2)}(0, \omega)$. La mesure de ces deux quantités donne une information partielle sur $\chi^{(2)}$ et sa dispersion. La façon dont ces mesures sont effectuées dépend de la géométrie de l'échantillon. La GSH dans une fibre se fait de façon évidente, en injectant une pompe optique intense. Sur des échantillons plans, une technique particulière s'impose : la méthode des franges de Maker. Bien que la mesure du coefficient électro-optique soit possible sur des échantillons plans, elle est expérimentalement assez difficile et n'a pas été considérée dans le cadre de ce travail. Les prochaines sections expliquent en détail les trois techniques de mesures effectuées : franges de Maker, GSH et mesure électro-optique dans des fibres.

2.2.1 Franges de Maker

Le vecteur polarisation statique après poling d'un échantillon plan est selon un axe perpendiculaire à sa surface. Pour des raisons de symétrie, la polarisation électrique à fréquence double engendrée par la présence d'une pompe intense se fait selon ce même axe. Puisqu'il n'existe pas d'ondes électromagnétiques longitudinales, une pompe arrivant à incidence normale sur l'échantillon ne génère aucun signal de GSH. Il n'est pas possible de contourner le problème en injectant la pompe sur la tranche

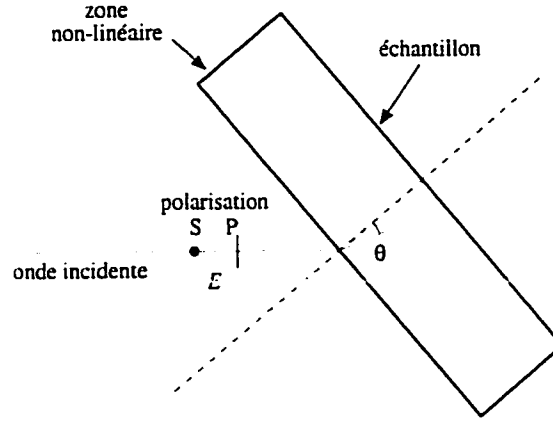


FIG. 2.1 – Schéma de principe de la technique des franges de Maker. La projection des champs électriques sur les éléments non nuls du tenseur $\chi^{(2)}$ et la longueur d'interaction changent selon l'angle d'incidence.

de l'échantillon pour plusieurs raisons : en général, la qualité de surface de la tranche est insuffisante ; la région intéressante se situe à quelques microns de la surface, où des effets de réflexion et de diffraction sont inévitables. La seule possibilité qui reste est d'envoyer la pompe à un angle d'incidence non nul sur la surface, comme le montre la figure 2.1. Le signal mesuré en fonction de l'angle d'incidence est en général oscillatoire. On appelle ce signal *franges de Maker*.

L'analyse du signal des franges de Maker devient rapidement assez complexe. On peut dire pour résumer qu'en supposant certaines symétries raisonnables pour le tenseur de susceptibilité $\chi^{(2)}$, on obtient les résultats suivants :

$$I_{2\omega} = \frac{\omega^2}{2n_{2\omega}^2 n_{2\omega} c^2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \tan^2 \theta \left| \int_0^L \chi_{\text{eff}}^{(2)}(z) \exp\left(\frac{i\Delta k z}{\cos \theta}\right) dz \right|^2 I_{\omega}^2 \quad (2.1)$$

où θ est l'angle de propagation *interne*, L l'épaisseur de l'échantillon, Δk le désaccord². La valeur de la susceptibilité effective d'ordre 2 est donnée par

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)}(z) = \chi_{zyy}^{(2)}(z) \quad (2.2)$$

²La liste des notations (page xxiii) indique à quel endroit dans la thèse un symbole donné est défini.

pour une conversion pompe polarisée S à signal polarisé P³, et

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)}(z) = \chi_{zzz}^{(2)}(z) \quad (2.3)$$

pour une conversion pompe P à signal P. À cause de la symétrie du matériau polarisé, il ne devrait pas y avoir de signal polarisé S.

La pompe optique utilisée provient d'un laser Nd:YAG de marque Excel/Quantronix ayant les caractéristiques suivantes :

- longueur d'onde $\lambda_0 = 1,064 \mu\text{m}$;
- opération Q-commutée ("Q-switched") avec des largeurs d'impulsion de 200 ns, taux de répétition 1 kHz ;
- opération simultanée en blocage de modes ("mode-locked"), largeur d'impulsion de 100 ps, taux de répétition 100 MHz ;
- environ 25 % de la puissance moyenne en sortie n'est pas contenue dans les impulsions de Q-commutation : le laser doit "pré-laser" à faible puissance avant une impulsion de Q-commutation pour permettre un blocage de modes adéquat ;
- opération en mode TEM₀₀, mais avec une qualité de faisceau médiocre.

L'opération en Q-commutation et en blocage de modes simultanément permet d'obtenir des puissances crêtes d'environ 500 kW, pour une puissance moyenne maximale de 1,5 W. Afin de faire l'interprétation des résultats, il est nécessaires de connaître également le profil transverse du faisceau dans l'échantillon pour en tirer l'aire effective, reliant les puissances mesurées aux intensités de l'équation 2.1. Cette aire effective est évaluée à l'aide de l'équation A.50, donc en supposant que le profil est gaussien. La largeur de la gaussienne a été évaluée au point de focalisation du faisceau après une lentille de 10 cm de focale, soit à l'endroit où est placé l'échantillon, en mesurant la puissance couplée dans une fibre optique monomode (diamètre du cœur de 9 μm) en fonction de sa position. On a obtenu de cette mesure un paramètre $w = 35 \mu\text{m}$, donc une aire effective de 3 850 μm^2 .

Le signal généré a une puissance de l'ordre de quelques nanoWatts, et est superposé à la pompe de plusieurs centaines de milliWatts. Le signal est détecté à l'aide du montage suivant :

- une lentille de 10 cm de focale pour rendre parallèle le faisceau divergent sortant

³La notation des polarisations S et P est adoptée dans cette thèse. Elles correspondent respectivement à transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM). Voir figure 2.1 pour une représentation graphique.

de l'échantillon ;

- une séparatrice harmonique, transmettant la lumière à $1,064 \mu\text{m}$ (transmission $> 85 \%$), et réfléchissant la lumière à 532 nm (réflexion $> 95 \%$) ;
- deux filtre à verres colorés, de densité optique > 7 à $1,064 \mu\text{m}$, absorbant la fraction de pompe réfléchie ;
- une photodiode à silicium de marque Newport, de sensibilité $0,3 \text{ pW}$, pour mesurer la puissance moyenne du signal ;
- une thermopile de marque Ophir, pour mesurer la puissance moyenne de pompe ;
- une cage métallique fermée contenant l'ensemble : séparatrice harmonique, filtres colorés et photodiode ; pour éliminer la détection de lumière parasite.

Le système complet a une isolation de plus de 150 dB de la pompe par rapport au signal que l'on veut mesurer.

L'équation 2.1 fait référence aux variables à l'intérieur du matériau. Les corrections à ajouter pour relier ces quantités aux valeurs mesurées sont dues à des effets linéaires triviaux : coefficients de réflexion et de réfraction. On peut remarquer que l'angle de propagation interne est borné par le haut par l'angle critique, qui vaut dans le verre environ 44° . On trouve dans la littérature des données pour des angles plus grands. Des prismes sont pressés contre la surface pour augmenter l'angle interne [24]. On obtient des résultats encore meilleurs en utilisant des lentilles hémisphériques ou hémicylindriques placées de part et d'autre de l'échantillon pour permettre de très grands angles internes sans translation du faisceau sur la surface étudiée [25]. Certains résultats présentés dans cette thèse ont été effectués avec des lentilles hémisphériques.

2.2.2 Effet électro-optique

L'effet électro-optique (EO) occasionne un changement d'indice de réfraction d'un matériau en fonction d'un champ électrique appliqué. Après création d'un $\chi^{(2)}$ dans un verre, on s'attend à observer un effet EO linéaire avec le champ appliqué. Le changement d'indice est généralement biréfringent, c.-à-d. que la lumière polarisée dans l'axe du champ appliqué ne voit pas le même changement d'indice que la lumière polarisée perpendiculairement⁴. Ce changement d'indice occasionne un changement de phase accumulée lors de la propagation dans le matériau. Il est possible de mesurer

⁴Ceci suppose que le champ est appliqué sur un axe propre du matériau ou du guide d'onde, et que la polarisation externe s'est aussi faite sur un axe propre. Sinon, la polarisation de la lumière devient généralement elliptique.

le changement de phase *absolue* sur chaque axe en plaçant l'échantillon dans une branche d'un interféromètre de Mach-Zehnder. L'autre branche sert de référence pour la détermination de la phase. Il est également possible de mesurer le changement de phase *relatif*, en comparant la *différence* de changement de phase sur l'axe parallèle et perpendiculaire au champ appliqué.

Le matériel utilisé comprend :

- une source laser : HeNe à 633 nm ou Nd:YAG à 1064 nm. le laser HeNe a été utilisé à cause de sa plus grande stabilité et cohérence ;
- un isolateur optique, avec lame demi-onde intégrée pour fixer l'axe de polarisation ;
- deux systèmes de couplage dans une fibre ;
- deux détecteurs rapides (ns) au silicium ;
- un générateur d'onde 100 Hz-100 kHz. haute tension 200 V crête ;
- un oscilloscope ;
- un système de détection synchrone analogique à deux phases de marque Stanford Research Systems, modèle SR530.

Pour la mesure de changement de phase absolue, il faut une branche de référence pour déterminer la phase :

- deux séparatrices 50 % ;
- deux miroirs, dont un peut se déplacer sur une vingtaine de micromètres à l'aide d'un actuateur piézoélectrique ;

Pour la mesure de changement de phase relatif :

- un compensateur de polarisation (compensateur de Berek) ;
- un cube séparateur de polarisation.

2.2.2.1 Mesure de la phase relative

La mesure de phase relative se fait par interférence entre la lumière guidée parallèlement à l'axe d'application du champ électrique et la lumière guidée perpendiculairement. La figure 2.2 montre l'état de polarisation entre les différents éléments d'optique du montage. On injecte d'abord la lumière polarisée linéairement à 45° pour avoir la même amplitude sur chacun des axes. La fibre étant généralement biréfringente⁵, la sortie est polarisée elliptiquement. Un compensateur de polarisation est

⁵ Les fibres utilisées sont biréfringentes par design, comme les fibres en D, ou bien par stress dû au polissage et à l'application d'une électrode.

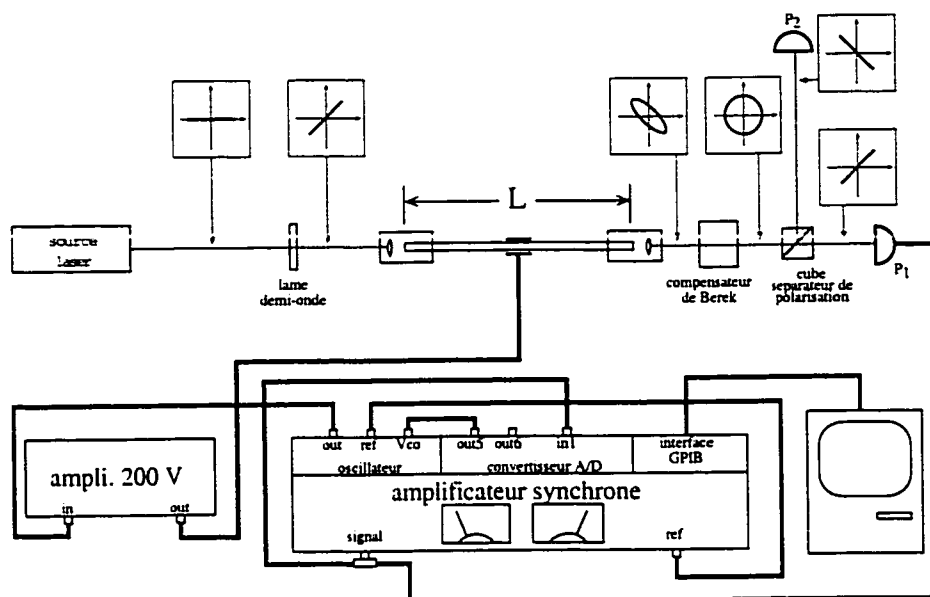


FIG. 2.2 – Interféromètre utilisé pour la mesure de la différence de déphasage sur l'axe de polarisation parallèle et perpendiculaire à un champ électrique sinusoïdal appliqué. Une petite différence de déphasage rend la polarisation légèrement elliptique après le compensateur de Berek, faisant varier l'intensité incidente sur les détecteurs mesurant P_1 et P_2 .

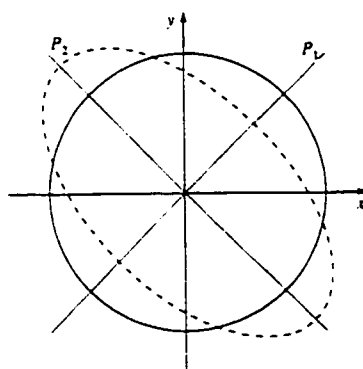


FIG. 2.3 – Polarisation à la sortie du compensateur de polarisation pour la mesure de déphasage relatif. La polarisation circulaire gauche correspond à un point d'opération $\phi = (2n + 1/2)\pi$. La courbe en tirets représente la polarisation elliptique résultante si ϕ augmente légèrement de ce point d'opération.

utilisé pour obtenir une polarisation circulaire. Un petit changement de phase supplémentaire dans la fibre rend la polarisation à la sortie du compensateur légèrement elliptique, avec le grand axe à $\pm 45^\circ$ de la verticale, comme le montre la figure 2.3. Un cube séparateur de polarisations permet de mesurer l'intensité sur les deux axes $\pm 45^\circ$. Afin de faciliter la détection de changements d'intensité très faibles, le champ électrique appliqué à la fibre est modulé sinusoïdalement à une fréquence entre 500 Hz et 100 kHz. Un appareil de détection synchrone (voir figure 2.2) mesure le petit changement d'intensité optique corrélé à la modulation du champ électrique. Le système permet de mesurer des changements de phase de l'ordre du microradian.

2.2.2.2 Mesure de la phase absolue

La mesure de changements de phase absolue comporte une complication supplémentaire : l'interféromètre de Mach-Zehnder (IMZ) permet la détection de faibles variations de phase seulement si son point d'opération se trouve près de $\phi = (2n + 1/2)\pi$, tel que montré à la figure 2.4. En pratique, il est très difficile de stabiliser un long Mach-Zehnder dans l'air (ici, avec des branches d'environ 40 cm) sur une fraction de frange pendant les minutes que prennent les expériences. Le changement de densité optique de l'air occasionné par un simple courant d'air peut faire défiler plusieurs franges en quelques secondes. L'expansion thermique et les vibrations de la table optique peuvent faire de même.

Au lieu de tenter de stabiliser l'interféromètre sur le point d'opération ϕ optimal, on fait plutôt varier volontairement la phase de l'interféromètre de Mach-Zehnder à vitesse quasi-constante. La figure 2.5 montre le montage expérimental implémentant cette méthode. La quantité à mesurer est la modulation de phase $\tilde{\phi}$, petite par rapport aux variations de phase ϕ , corrélée à la modulation de champ électrique appliqué. Le signal mesuré est la variation de la puissance $\tilde{P}$ déterminée par la détection synchrone, et la puissance P . Le signal $\tilde{P}$ s'exprime autour du point d'opération ϕ comme

$$\tilde{P} = \frac{-\Delta P}{2} \sin(\phi) \tilde{\phi}, \quad (2.4)$$

que l'on obtient en faisant la variation de la réponse de l'IMZ

$$P = \bar{P} + \frac{\Delta P}{2} \cos(\phi). \quad (2.5)$$

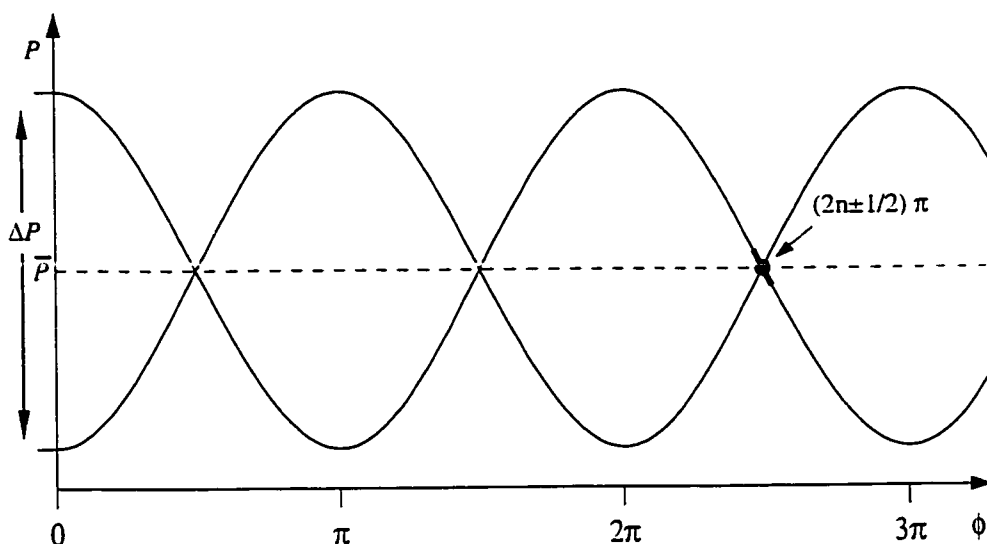


FIG. 2.4 - Puissance sur chacune des deux sorties 1 et 2 de l'interféromètre en fonction du déphasage. Pour la mesure absolue, $\phi = \phi_1 - \phi_0$ où ϕ_0 est la phase accumulée sur la branche de référence. Pour la mesure relative, $\phi = \phi_y - \phi_x$, soit la différence de phase sur les deux polarisations.

où $\bar{P}$ est la puissance transmise moyenne de l'IMZ. Le signal de modulation $\tilde{P}$ est toujours en quadrature avec la réponse de l'IMZ P . En particulier, le signal mesuré $\tilde{P}$ est donc nul chaque fois que le point d'opération ϕ de l'IMZ passe par un multiple de π , et maximum quand $\phi = (2n \pm 1/2)\pi$. La figure 2.6 montre un signal mesuré avec cette méthode. La mesure de P en fonction de ϕ permet de déterminer l'amplitude maximale de modulation ΔP , reliée au contraste de l'interférogramme, et de pointer le point d'opération courant. On observe également que la composante continue du signal $\tilde{P}$ n'est pas égale à zéro, comme le veut la théorie. Ce décalage est causé par une interférence électrique interne à la détection synchrone. Le bruit sur le signal est typiquement plus élevé que celui montré pour des champs modulé à plus petite fréquence, et plus faible à grande fréquence. Le bruit est principalement causé par l'instabilité en intensité de la source laser et des vibrations acoustiques occasionnées par la circulation d'eau dans le laser et la ventilation du laboratoire.

La figure 2.6 suggère un traitement des données permettant de détecter un signal de façon précise même pour un niveau de bruit beaucoup plus grand. Il est en effet possible de déterminer par analyse numérique la partie du signal étant parfaitement

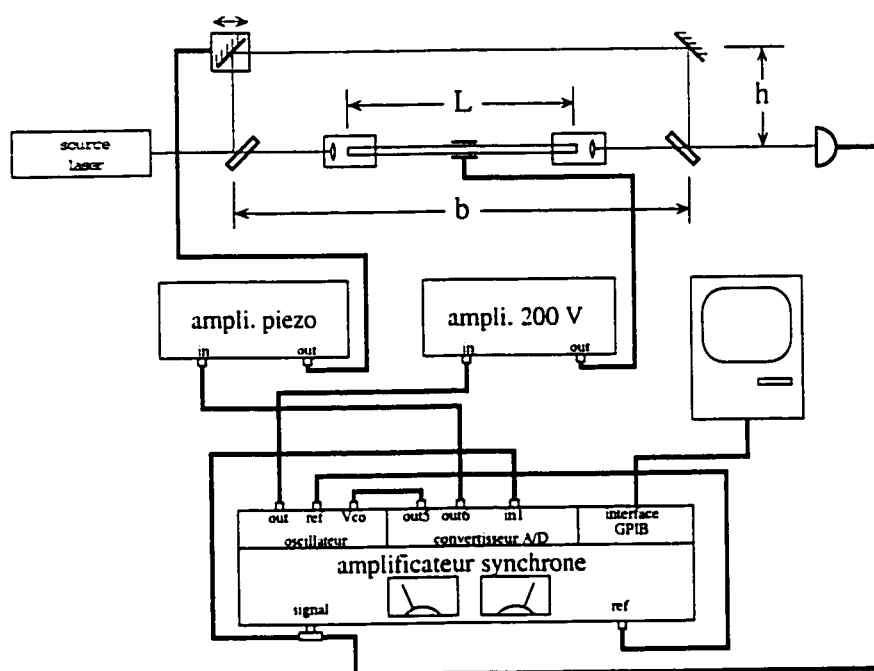


FIG. 2.5 – Interféromètre de Mach-Zehnder utilisé pour la mesure de petit déphasage corrélé à un champ électrique appliqué. Le faisceau de la source laser, préalablement polarisé, arrive par la gauche. Le signal de modulation est généré par l'amplificateur synchrone, et amplifié avant d'être appliqué sur la fibre. La fréquence est ajustable par une tension de contrôle V_{co} , ajustée par out5. La sortie out6 contrôle le déplacement d'un actuateur piézo-électrique faisant varier la phase accumulée dans la branche de référence de l'IMZ. L'entrée in1 permet l'enregistrement de la puissance optique sur le détecteur, dont on déduit la phase ϕ , le point d'opération courant de l'interféromètre. Le signal du même détecteur passe à travers le système de détection synchrone. Le contrôle de l'expérience et l'acquisition de données se font par ordinateur.

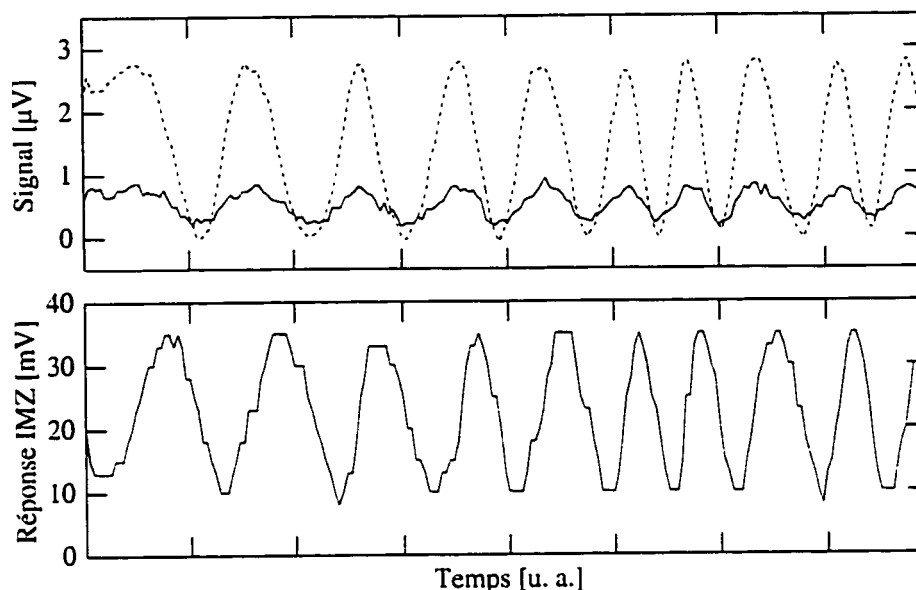


FIG. 2.6 – Exemple de signal expérimental mesuré avec l'IMZ. En haut se trouve le signal détecté par l'amplification synchrone : partie en phase (trait plein) et en retard de π (trait en tirets) par rapport au champ électrique appliqué. La réponse P de l'interféromètre est montrée en bas.

en quadrature avec la réponse P de l'IMZ. Ce calcul se fait en trois étapes :

Calcul du signal analytique de $(P - \bar{P})$ Le *signal analytique* est par définition la fonction complexe dont la partie réelle concorde exactement avec le signal mesuré⁶, et dont la partie imaginaire est la transformée de Hilbert de la partie réelle. Il a la particularité que son spectre de Fourier est nul pour toutes les fréquences négatives. La façon la plus simple de calculer le signal analytique est la suivante :

- prendre la transformée de Fourier (TF) du signal mesuré ;
- mettre à zéro toutes les valeurs de la TF de fréquence négative ;
- faire la transformée de Fourier inverse ;
- multiplier par deux.

La fonction résultante est complexe. Comme le montre l'équation 2.5, sa partie réelle, égale à $P - \bar{P}$, est proportionnelle à $\cos(\phi)$. Le signal analytique est lui proportionnel à $\exp(i\phi)$.

⁶Le signal analytique est parfois défini avec un facteur deux entre sa partie réelle et le signal original.

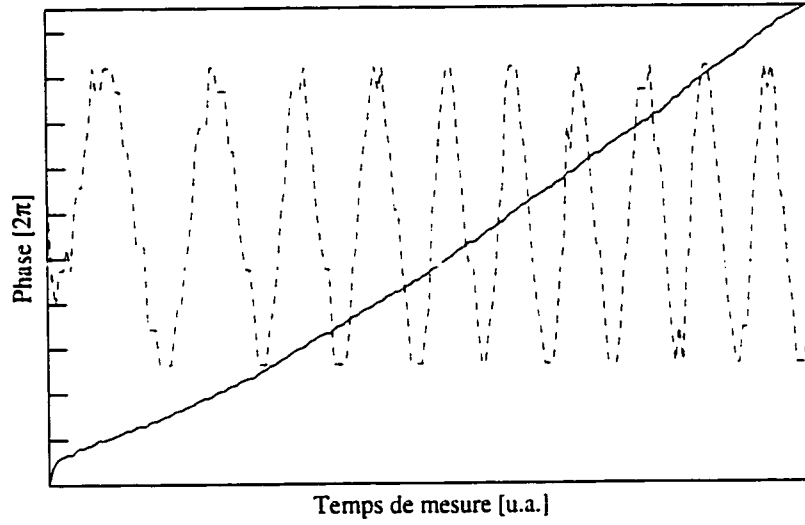


FIG. 2.7 - Réponse $P(\phi)$ d'un interféromètre de Mach-Zehnder (trait en tirets), et phase tirée du signal analytique obtenu du signal expérimental (trait plein).

Extraction de la phase du signal analytique La phase du signal analytique se détermine par $\arctan(\Im\{S\}/\Re\{S\})$. À titre d'exemple, la figure 2.7 montre la phase d'un signal mesuré ainsi calculé.

Projection du signal $\tilde{P}$ sur $\sin(\phi)$ La fonction $\sin(\phi)$ est en parfaite quadrature avec la réponse P de l'IMZ. L'amplitude $\tilde{P}_0$ du signal $\tilde{P}$ peut être déterminée par sa projection sur la fonction $\sin(\phi)$

$$\int_{\phi_1}^{\phi_2} \tilde{P} \sin(\phi) d\phi \approx \tilde{P}_0 \frac{\phi_2 - \phi_1}{2} \quad (2.6)$$

où

$$\tilde{P}_0 = \tilde{P}[\phi = (2n + 1/2)\pi]. \quad (2.7)$$

La relation 2.6 est exacte si $\phi_2 - \phi_1$ est un multiple de π . Si ce n'est pas le cas, elle devient d'autant plus précise que l'intégration est effectuée sur un grand nombre de périodes. Cette évaluation de l'amplitude à l'aide d'une projection sur une fonction circulaire constitue en fait la base de la détection synchrone. Deux étapes de détection synchrone sont donc utilisées pour la détection du signal : une dans l'amplificateur

synchrone ($500 \text{ Hz} \leq f \leq 100 \text{ kHz}$), et l'autre par traitement numérique d'un signal à très basse fréquence ($f \approx 0,2 \text{ Hz}$) à l'aide de l'enregistrement de la réponse de l'IMZ.

2.2.2.3 Interprétation des résultats

Il est possible de détecter avec ce montage deux effets électro-optiques distincts : l'effet EO linéaire, provenant d'un $\chi^{(2)}(0, \omega)$ et occasionnant une variation d'indice

$$\Delta n_i = \frac{\chi_{iji}^{(2)}(0, \omega) E_j^0}{n_i} \quad (2.8)$$

et l'effet EO quadratique, provenant d'un $\chi^{(3)}(0, 0, \omega)$, donnant

$$\Delta n_i = \frac{3\chi_{ijji}^{(3)}(0, 0, \omega)(E_j^0)^2}{2n_i}. \quad (2.9)$$

Les deux effets peuvent être détectés de façons tout à fait distinctes, puisque, pour un champ électrique modulé à la fréquence f , l'effet EO linéaire occasionne une variation d'indice à la fréquence f , et l'effet EO quadratique à la fréquence $2f$. On le vérifie en calculant la variation d'indice totale due à un champ $E^0 = E_{\max}^0 \cos(\Omega t)$ où $\Omega = 2\pi f$

$$\Delta n_i = \frac{\chi_{iji}^{(2)}(0, \omega)}{n_i} E_{j\max}^0 \cos(\Omega t) + \frac{3\chi_{ijji}^{(3)}(0, 0, \omega)}{4n_i} (E_{j\max}^0)^2 [1 + \cos(2\Omega t)] \quad (2.10)$$

L'amplificateur synchrone permet de détecter indépendamment un signal à la fréquence⁷ f ou $2f$. Le changement d'indice continu contenu dans le deuxième terme de l'équation est indétectable.

On trouve finalement la valeur des χ désirée, à l'aide des termes à f et $2f$ de l'équation 2.10, causant une différence de phase $\tilde{\phi} = k_0 \Delta n_i L$, où L est la longueur

⁷L'équation 2.10 met en évidence un abus de notation courant. Rigoureusement parlant, les signaux détectés sont proportionnels à $\chi^{(2)}(\pm\Omega, \omega)$, $\chi^{(3)}(\Omega, -\Omega, \omega)$ et $\chi^{(3)}(\pm\Omega, \pm\Omega, \omega)$. Afin de simplifier les discussions, on parle par abus de langage des χ à fréquence nulle pour signifier la partie électro-optique, même si ce χ peut avoir une dispersion.

sur laquelle le champ est appliqué, et enfin de l'équation 2.4, pour obtenir

$$\chi_{iji}^{(2)}(0, \omega) = \mp \frac{n_i}{k_0 L E_{j \max}^0} \frac{2\tilde{P}_0}{\Delta P} \quad (2.11)$$

$$\chi_{ijji}^{(3)}(0, 0, \omega) = \mp \frac{4n_i}{3k_0 L (E_{j \max}^0)^2} \frac{2\tilde{P}_0}{\Delta P} \quad (2.12)$$

où i est l'axe de polarisation de la lumière dans la fibre et j l'axe d'application du champ externe, $\mp$ correspond aux deux possibilités de point d'opération optimal $\phi = (2n \pm 1/2)\pi$.

Dans le cas de la mesure relative, on détermine

$$\chi_{jjj}^{(2)}(0, \omega) - \chi_{iji}^{(2)}(0, \omega) = \mp \frac{n}{k_0 L E_{j \max}^0} \frac{2\tilde{P}_0}{\Delta P} \quad (2.13)$$

$$\chi_{jjjj}^{(3)}(0, 0, \omega) - \chi_{ijji}^{(3)}(0, 0, \omega) = \mp \frac{4n}{3k_0 L (E_{j \max}^0)^2} \frac{2\tilde{P}_0}{\Delta P} \quad (2.14)$$

où n est un indice moyen entre les deux axes ; on a fait l'approximation $n_x \approx n_y$. Cette approximation se justifie en notant qu'il est en pratique presque impossible de fabriquer des fibres optiques ayant une longueur de battement en polarisation plus petite qu'environ $100 \mu\text{m}$, ce qui fixe une borne supérieure $|n_x - n_y| < 10^{-2}$.

2.2.2.4 Phase des χ électro-optiques

Le traitement de la section précédente, et en particulier l'équation 2.10 supposent que les χ sont réels, ce qui est équivalent à dire que la réponse est instantanée, ou encore que la réponse est parfaitement en phase avec l'excitation. En réalité ce n'est pas le cas, comme le montrent les résultats de la section 5.2.4. Les χ sont alors complexes dans le domaine de Fourier. L'analyse des résultats pour des χ complexes demande un traitement beaucoup plus rigoureux que celui de la section précédente. Un retard dans la réponse du matériau par rapport au champ appliqué ne correspond pas simplement à un $\chi^{(2)}(0, \omega)$ complexe. En effet, on voit avec les équations 2.8 et 2.9 que la partie imaginaire de $\chi^{(2)}(0, \omega)$ ou $\chi^{(3)}(0, 0, \omega)$ mène à un changement de la partie imaginaire de l'indice de réfraction, donc à un changement de transmission. Un χ complexe dans ce contexte décrit donc une électro-absorption.

L'analyse rigoureuse du signal mesuré dans un interféromètre en mode absolu ou

différentiel en présence d'effets électro-optiques se trouve en annexe. On trouve pour la mesure absolue une modulation de puissance due à $\chi^{(2)}$ donnée par

$$\frac{2\tilde{P}}{\Delta P} = \frac{k_0 L E_{j\max}^\Omega}{4n_i} \left(\{ i [\chi^{(2)}(\Omega, \omega) - \chi^{(2)*}(-\Omega, \omega)] \cos \phi \right. \\ \left. - [\chi^{(2)}(\Omega, \omega) + \chi^{(2)*}(-\Omega, \omega)] \sin \phi \} \frac{\exp(-i\Omega t)}{2} + \text{c.c.} \right). \quad (2.15)$$

On vérifie facilement que pour $\chi^{(2)}$ réel, cette expression est équivalente à l'équation 2.13. On remarque qu'en plus de la partie en quadrature avec la réponse de l'IMZ, proportionnelle à $\sin \phi$, il y a une partie en phase, en $\cos \phi$. On montre en annexe que cette partie correspond à de l'électro-absorption. La méthode de défilement des franges a donc l'avantage de permettre la mesure d'électro-absorption éventuelle, non détectable avec un interféromètre balancé. Le terme de modulation de phase en $\sin \phi$ est généralement complexe, et décrit une phase entre la variation d'indice et l'application du champ. Cette phase est mesurée directement par la détection synchrone.

2.2.3 Mesures de courant

On peut tirer beaucoup d'information de la mesure de courant que la source de tension fournit lors du poling thermique. Puisque la silice est un des matériaux les plus isolants qui soient, des précautions doivent être prises afin d'éviter toute source de courant de fuite dans le montage. Les isolants directement en contact avec les électrodes sont en SuprasilTM, le verre le plus isolant de ceux testés. Le circuit est tel que même si les isolants ont la même résistance électrique que l'échantillon sous test, les courants de fuite éventuels ne passent pas par l'électromètre. Le modèle utilisé, le Keithley 642, impose un potentiel maximal de moins d'un Volt sur la borne d'entrée. Son impédance d'entrée est donc négligeable.

Résumé

Les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail tombent dans trois catégories : la préparation d'échantillon, le poling thermique et la caractérisation. Les techniques de caractérisation permettent de mesurer deux familles d'effets de

second ordre : la modulation électro-optique et la génération de second harmonique. Des résultats sur la première famille dans les fibres sont présentés au chapitre 5. Des analyses de GSH dans des échantillons massifs font l'objet du chapitre 3. Les mesures de courant permettent d'amasser de l'information sur la migration ionique dans les verres, comme présenté au chapitre 4.

Chapitre 3

Poling thermique

Le principe de base du poling thermique est simple. Il s'agit de briser la symétrie d'inversion du matériau en appliquant un fort champ électrique alors que les défauts du matériau sont mobiles. Dans ce cas-ci, la mobilité est augmentée par l'activation thermique de ces défauts.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont tous été obtenus sur des échantillons massifs. Ce choix est justifié par plusieurs facteurs : la composition des verres massifs disponibles sur le marché est plus facile à obtenir que pour les fibres optiques ; de nombreuses études publiées sont effectuées sur des verres InfrasilTM et SuprasilTM, permettant la comparaison de différentes expériences sur un matériau semblable ; la caractérisation spatiale de la non-linéarité optique est quasiment impossible sur les fibres, mais relativement facile sur les échantillons massifs par la technique des franges de Maker. Puisque notre intérêt se porte sur la caractérisation et la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la polarisation, l'étude d'échantillons massifs est plus appropriée.

La section qui suit présente des résultats expérimentaux typiques de franges de Maker dans des verres massifs. On montre qu'il est possible d'évaluer l'épaisseur de la couche optiquement active à l'aide de franges de Maker à l'air libre. On développe ensuite un modèle de migration ionique permettant d'évaluer la forme du champ électrique interne après poling (régime stationnaire). On déduit de ce modèle la distribution de la non-linéarité dans l'échantillon dans le cadre des deux modèles. Enfin, une comparaison détaillée des mesures optiques et des prédictions du modèle est faite.

TAB. 3.1 – Caractéristiques des échantillons testés.

	Infrasil TM	Suprasil TM
épaisseur	1845 μm	320 μm
V_{poling}	4 kV	3 kV
T_{poling}	280° C	280° C
t_{poling}	90 min	90 min

3.1 Résultats expérimentaux

La technique de caractérisation optique donnant le plus d'information sur le tenseur $\chi^{(2)}$ des matériaux massifs est la méthode des franges de Maker. Le signal obtenu consiste en une intensité de second harmonique en fonction de l'angle de propagation dans l'échantillon. Le signal obtenu sur des échantillons d'InfrasilTM et de SuprasilTM dans l'air est montré à la figure 3.1a et b. Les paramètres de poling pour ces échantillons sont donnés au tableau 3.1. Tel que mentionné en annexe, section A.8.3, il est possible d'obtenir des franges de Maker le carré de l'amplitude de la transformée de Fourier de $\chi^{(2)}$ selon la profondeur de l'échantillon

$$\left| \int_0^L \chi_{zzz}^{(2)}(z) \exp(ikz) dz \right|^2 = \frac{2n_\omega^2 n_{2\omega}}{k_0^2 \tan^2 \theta} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \frac{I_{2\omega}}{I_\omega^2} \quad (3.1)$$

où L est l'épaisseur de l'échantillon. Les variables I et θ font référence aux intensités et l'angle de propagation internes à l'échantillon. Le terme $\chi_{zzz}^{(2)}(z)$ met en évidence le fait que la non-linéarité varie en fonction de la position dans l'échantillon. C'est la quantité que nous tentons de déterminer. Les corrections suivantes sont apportées aux mesures expérimentales avant leur application à l'équation 3.1 : coefficients de réflexion à la face de sortie, réfraction à l'interface, aire effective reliant la puissance des faisceaux aux intensités, et conversion des puissances moyennes expérimentalement mesurées en puissance crête des impulsions.

Afin de visualiser le spectre plus clairement, il est utile de travailler sur le carré du spectre de Fourier multiplié par k^2 . Les oscillations sont alors d'amplitude quasi-constante. Par exemple, si on suppose que $\chi^{(2)}(z)$ est constant sur une certaine épais-

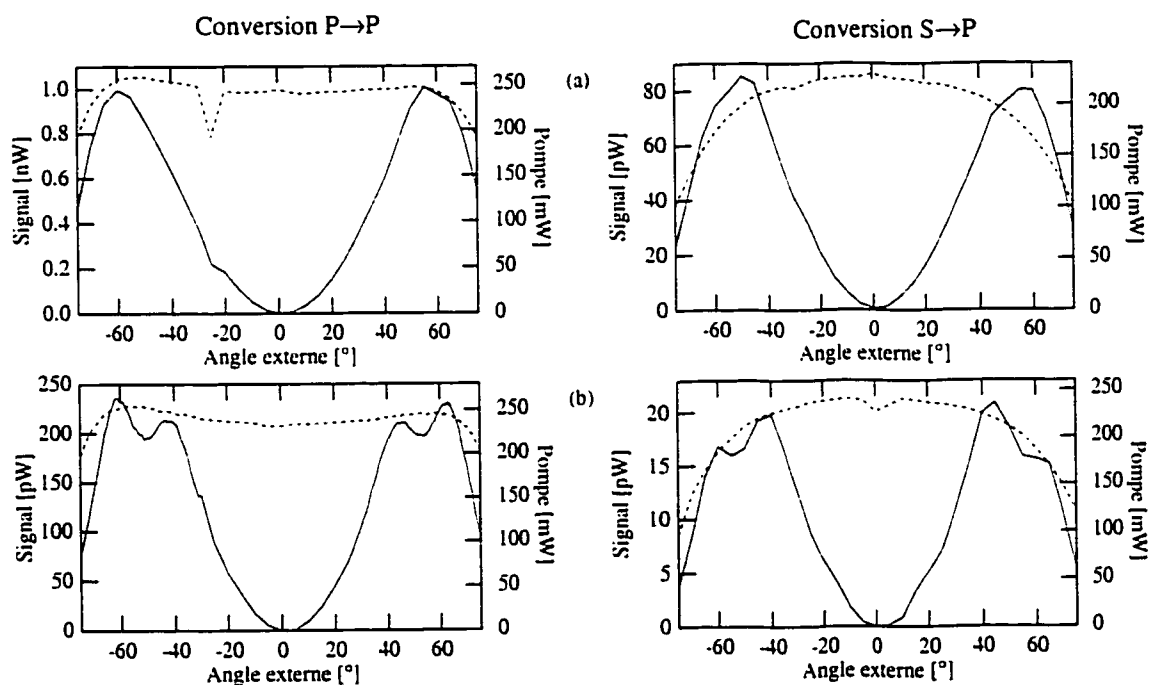


FIG. 3.1 - Signal de franges de Maker (trait plein) obtenu sur des verres (a) d'InfrasilTM et (b) de SuprasilTM après poling thermique. Le trait en tirets montre la puissance de pompe transmise. Les figures de gauche sont pour une pompe polarisée P et celles de droite pour la polarisation S.

seur, on peut le représenter par la fonction rectangle

$$\text{rect}\left(\frac{x}{a}\right) = \begin{cases} 1 & x \in \left[-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right] \\ 0 & \text{autrement} \end{cases}$$

dont la transformée de Fourier est

$$\mathfrak{F}\left\{\text{rect}\left(\frac{x}{a}\right)\right\} = \frac{2 \sin\left(\frac{ka}{2}\right)}{k}.$$

La multiplication par la fréquence spatiale au carré k^2 permet de ne garder que la modulation en sinus. On appellera par la suite le résultat de cette multiplication *franges de Maker normalisées*.

Les graphiques (a) et (b) de la figure 3.2 montrent ces franges normalisées obtenues des données expérimentales pour les deux verres. Ces graphiques montrent bien une limite de la méthode : on n'obtient que la partie du spectre de fréquences spatiales plus grandes que Δk , le désaccord de phase de la GSH. Les valeurs pour $k \gtrsim \Delta k$ sont aussi inutilisables puisqu'elles proviennent de mesures prises à incidence quasi-normale, là où le signal généré est presque nul.

3.1.1 Détermination de l'épaisseur de la couche active

Les figures 3.2 montrent aussi de façon claire une observation faite dès les premières recherches en poling thermique : la couche optiquement non-linéaire ne fait que quelques microns d'épaisseur. On peut vérifier cette affirmation en observant la période de modulation du spectre spatial de Fourier. Le carré de l'amplitude de la transformée de Fourier d'une fonction rectangle de largeur a est proportionnelle à $\text{sinc}^2(ak/2)$. On peut donc obtenir cette largeur par

$$a = \frac{2\pi}{T_k} \quad (3.2)$$

où T_k est la période de modulation de l'amplitude carrée du spectre de Fourier, c.-à-d. l'intervalle en fréquence spatiale entre deux minima. On peut évaluer la position de ces minima par un lissage des courbes expérimentales en fonction sinus carré, ce qui suppose implicitement une couche de susceptibilité $\chi^{(2)}$ constante que l'on prend comme première approximation. À partir du critère de l'équation 3.2 et des lissages de

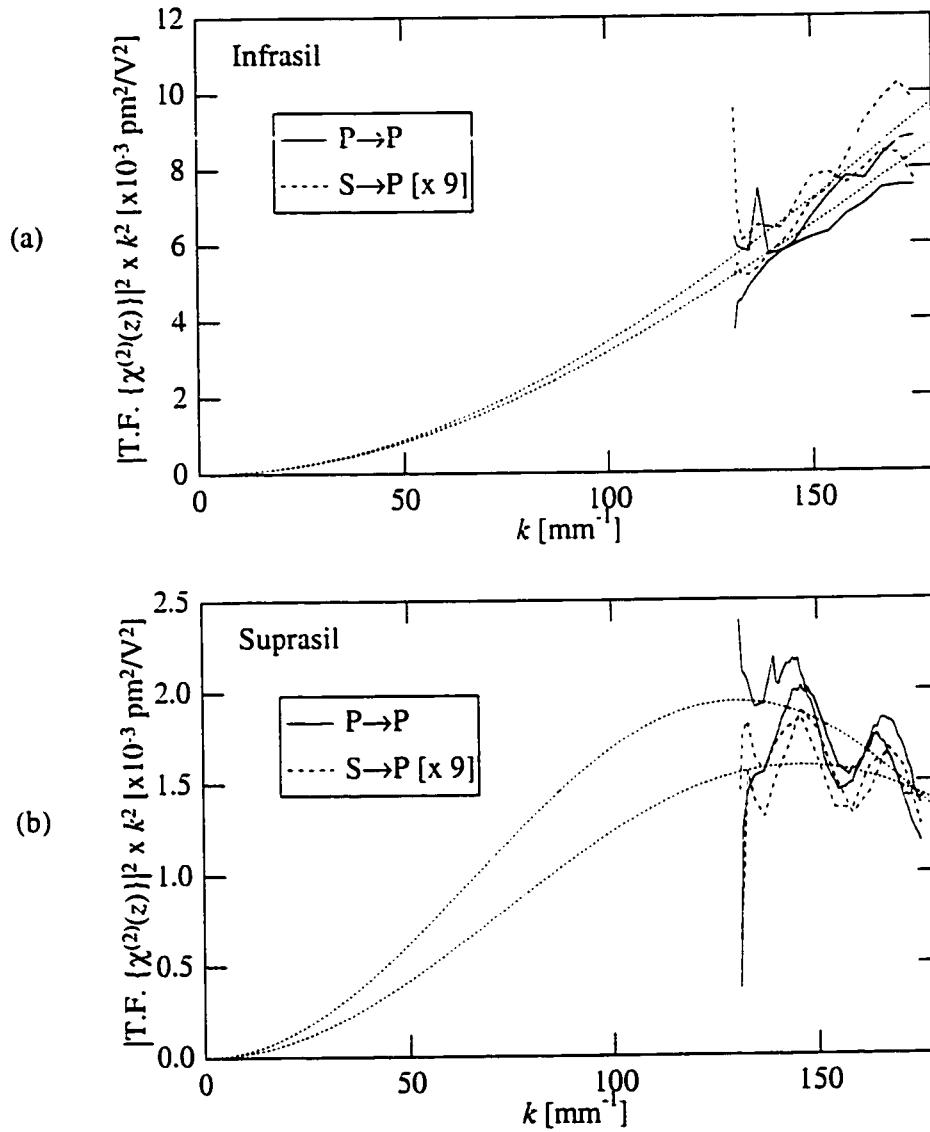


FIG. 3.2 – Franges de Maker normalisées des verres InfrasilTM et SuprasilTM pour la conversion $P \rightarrow P$ (trait plein) et $S \rightarrow P$ (trait en tirets, multipliées par 9). Les données sont en double, provenant des angles d'incidence positifs et négatifs. Les lignes en pointillé représentent le meilleur lissage en fonction $\sin^2$ des données pour chaque polarisation de pompe.

la figure 3.1, on détermine que l'épaisseur de la couche active est d'environ $9 \pm 4 \mu\text{m}$ dans l'InfrasilTM et de $23 \pm 3 \mu\text{m}$ dans le SuprasilTM. La valeur pour l'Infrasil est particulièrement incertaine puisqu'on ne voit ni un maximum ni un minimum de la courbe. Les incertitudes sont déterminées avec un intervalle de confiance de 90 % sur les coefficients du lissage. On observe de plus des modulations de petite période sur le signal du Suprasil. Cette période correspond, selon notre critère, à une épaisseur d'environ $300 \mu\text{m}$. Des expériences de polissage sur des échantillons préparés de façon similaire ont démontré que le signal de petite période ne provient pas d'une mince couche à la cathode, mais du volume de l'échantillon [25]. La somme des épaisseurs des deux couches détectées optiquement donne $323 \mu\text{m}$, très près de la valeur de l'épaisseur de l'échantillon de $320 \mu\text{m}$. Le poling dans cet échantillon de Suprasil a donc généré une susceptibilité $\chi^{(2)}$ dans tout le volume de l'échantillon, dont une partie d'amplitude plus grande sur $23 \mu\text{m}$. Ce $\chi^{(2)}$ de volume n'est pas visible dans l'Infrasil.

3.1.2 Détermination de la valeur de $\chi^{(2)}$

On peut également obtenir l'amplitude des éléments du tenseur $\chi^{(2)}$ directement à partir des franges de Maker normalisées. Prenons comme exemple une distribution de $\chi^{(2)}(z)$ constante près de la surface et plus faible mais non-nulle dans le volume d'un échantillon, comme montré à la figure 3.3. On pose c égal au $\chi^{(2)}$ de surface et d le $\chi^{(2)}$ de volume. Cette distribution s'écrit mathématiquement

$$\chi^{(2)}(z) = c \text{rect} \left[\frac{1}{a} \left(x - \frac{a}{2} \right) \right] + d \text{rect} \left[\frac{1}{L-a} \left(x - \frac{L+a}{2} \right) \right]$$

dont la transformée de Fourier donne

$$2\pi \mathfrak{F}\{\chi^{(2)}(z)\} = \frac{2c}{k^2} \exp\left(\frac{ika}{2}\right) \sin\left(\frac{ka}{2}\right) + \frac{2d}{k^2} \exp\left(\frac{ik(L+a)}{2}\right) \sin\left(\frac{k(L-a)}{2}\right).$$

Les franges de Maker normalisées s'obtiennent en prenant le carré de la norme multiplié par k^2

$$4c^2 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) + 4d^2 \sin^2\left[\frac{k(L-a)}{2}\right] + 8cd \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \sin\left[\frac{k(L-a)}{2}\right] \cos\left(\frac{kL}{2}\right). \quad (3.3)$$

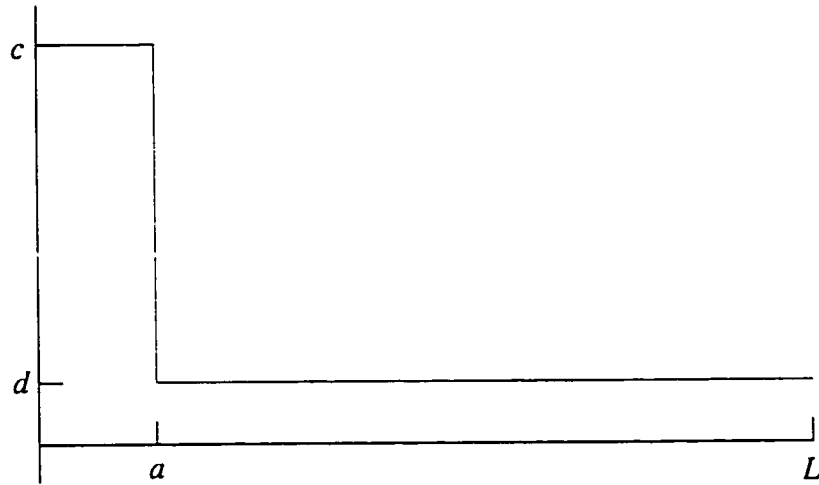


FIG. 3.3 – Modèle de distribution de $\chi^{(2)}(z)$ étudié pour l'analyse des franges de Maker normalisées.

L'amplitude des franges de Maker normalisées est donc numériquement égale à quatre fois l'amplitude au carré de la susceptibilité $\chi^{(2)}$. À l'aide de ce critère, on détermine facilement l'amplitude de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ sur nos échantillons à partir de la figure 3.2. On détermine pour l'Infrasil $\chi^{(2)} = 0,07 \text{ pm/V}$, et pour le Suprasil $0,02 \text{ pm/V}$ ¹. On montre dans les deux pages qui suivent que l'amplitude crête-à-crête de la petite modulation est de $8cd$. L'application de cette formule sur les petites modulations visibles à la figure 3.2b nous permet de déterminer que $\chi^{(2)} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ pm/V}$ dans le volume du Suprasil.

L'analyse des modulations de petite période des franges de Maker normalisées est simplifiée par l'utilisation du concept de signal analytique introduit à la section 2.2.2.2. Le signal analytique de l'équation 3.3 se détermine en l'écrivant en notation complexe, en ne gardant que les termes de fréquence positive et en multipliant par deux. Après un peu de calcul, on trouve que ce signal analytique s'écrit

$$2c^2[1 - \exp(ika)] + 2d^2\{1 - \exp[ik(L - a)]\} \\ - 2cd\{1 - \exp(ika) - \exp[ik(L - a)] + \exp(ikL)\}$$

Afin d'analyser les oscillations de courte période, il s'agit de les filtrer, ce qui corres-

¹Par convention, il est sous-entendu qu'il s'agit de l'élément du tenseur de plus grande amplitude, $\chi_{zzz}^{(2)}$.

TAB. 3.2 - Propriétés optiques des échantillons testés.

	volume		surface	
verre	$\chi_{zzz}^{(2)}$	épaisseur	$\chi_{zzz}^{(2)}$	épaisseur
Infrasil	non observable		$c = 0,07 \text{ pm/V}$	$a = 9 \text{ } \mu\text{m}$
Suprasil	$d = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ pm/V}$	$L = 300 \text{ } \mu\text{m}$	$c = 0,02 \text{ pm/V}$	$a = 23 \text{ } \mu\text{m}$

pond à retirer les termes de fréquence faible : les termes constants et les termes en $\exp(ika)$. Le signal filtré s'exprime donc comme

$$-2d^2 \exp[ik(L - a)] + 2cd \exp[ik(L - a)] - 2cd \exp(ikL).$$

Il est utile d'exprimer cette dernière expression comme

$$2cd \exp[ik(L - a)] \left[\left(1 - \frac{d}{c} \right) - \exp(ika) \right] \quad (3.4)$$

où le premier terme constitue une porteuse et le terme entre crochets l'amplitude complexe de cette porteuse. La partie réelle de cette expression est l'observable. L'amplitude crête-à-crête de cet observable est proche de $8cd$.

Le tableau 3.2 résume les valeurs obtenues des mesures de franges de Maker dans les deux échantillons à l'aide des méthodes d'analyse présentées dans cette section.

3.1.3 Symétrie du tenseur $\chi^{(2)}$

Comme mentionné à la section A.8.3, l'obtention de l'information de l'équation 3.1 à partir des données expérimentales suppose que

$$\chi_{xxx}^{(2)}(\omega, \omega) = \frac{1}{3} \chi_{zzz}^{(2)}(\omega, \omega).$$

Cette condition semble respectée dans ces deux échantillons. En effet, on observe un facteur 9 sur la figure 3.2 entre les TF au carré de χ_{zzz} et de χ_{xxx} . Le facteur trois entre les éléments du tenseur $\chi^{(2)}$ a aussi été observé par d'autres auteurs [25]. Incidemment, ce facteur trois ne permet pas de conclure sur l'origine de la non-linéarité de second ordre. Cette observation est cohérente avec le modèle de charges d'espace mais n'élimine pas le modèle d'orientation de défauts. Il faudra donc trouver un autre test permettant de discriminer les deux origines possibles. Un tel test est

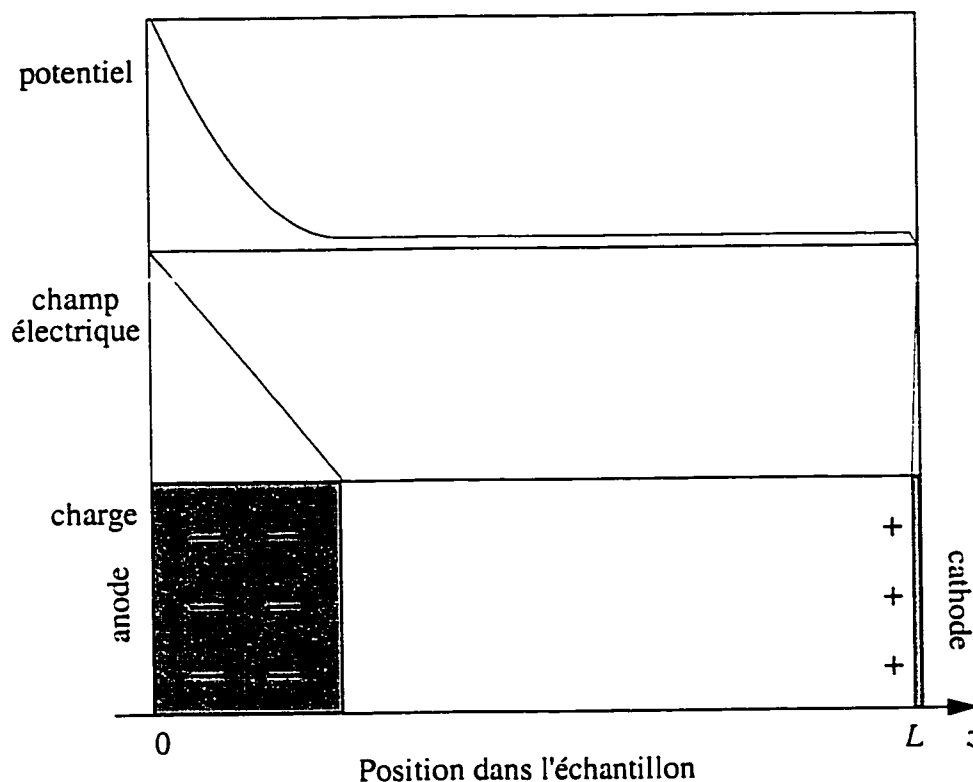


FIG. 3.4 – Modèle simple expliquant la concentration du champ électrique lors de la polarisation thermique dans une mince couche près de l'anode. Une région de charge négative dans l'échantillon masque le champ électrique dans le volume et l'amplifie dans la couche anodique.

présenté plus loin dans ce chapitre.

3.2 Migration ionique

On sait, par des études optiques [26], de polissage [25] et d'attaque chimique [7,27] que la couche active est adjacente à la surface ayant été en contact avec l'anode lors de la polarisation. Ceci suggère que le champ électrique pendant la polarisation est concentré dans cette couche anodique, et qu'une accumulation de charges dans le verre masque le champ électrique dans le reste du volume, tel que montré à la figure 3.4. La conductivité électrique des verres de silice pure est extrêmement faible. Il est donc peu probable que des électrons constituent l'origine des charges nécessaires au masquage du champ électrique. Par contre, il est bien connu [1] que des cations, tels lithium,

sodium et potassium (Li^+ , Na^+ et K^+) peuvent migrer dans la matrice de silice. Ces ions migrent vers la cathode et laissent derrière eux un électron, qui peut être piégé sur un lien pendant d'un atome d'oxygène O^- . Ce surplus d'électrons piégés masque les charges positives présentes dans l'anode, et les cations sont distribués uniformément sur le reste du volume de l'échantillon. Ce modèle a été confirmé [13] par des mesures de SIMS (Scattered Ion Mass Spectroscopy) qui démontrent clairement un déficit de cations mentionnés plus haut sur une couche de quelques microns du côté anodique.

Le modèle de déplétion de cations s'applique même pour les verres de silice nominale pur. Même si le verre de silice constitue un des matériaux disponibles commercialement avec la plus grande pureté, il reste toujours dans ces verres des traces de métaux et au minimum une fraction de ppm (partie par million) de métaux alcalins. Les verres de silice purs contiennent donc de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} atomes alcalins. Il faut une densité surfacique de charges de

$$\sigma = \frac{2\epsilon V}{L}$$

pour masquer le champ $E = V/L$ causé par les électrodes. Avec $\epsilon_r = 3.7$, $V = 1 \text{ kV}$, $L = 1 \text{ mm}$, il faut $\sigma = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ C/cm}^2$. On obtient cette densité surfacique de charges par la migration des cations sur une épaisseur de

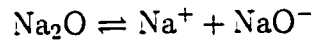
$$L_{\text{dép}} = \frac{\sigma}{\rho e} = 1.1 \mu\text{m}.$$

où $\rho = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ est la concentration d'alcalins et e la charge de l'électron. Notons que ce calcul est approximatif puisqu'il néglige l'accumulation de charges supplémentaires sur les électrodes en réaction au mouvement des ions. Par contre, il donne l'ordre de grandeur mesuré de la couche optiquement active déterminée à la section 3.1.1. Quelques kiloVolts appliqués sur un échantillon d'un millimètre d'épaisseur produisent une couche de déplétion de quelques microns. On prédit également que cette couche est plus épaisse dans les verres contenant moins d'impuretés. On observe effectivement cet effet dans les verres SuprasilTM qui sont les plus purs.

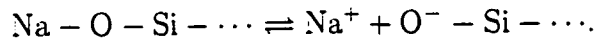
3.3 Modèle de migration ionique

L'observation d'une couche non-linéaire mince après polarisation thermique était au début un mystère surprenant. A posteriori, on peut dire que cet effet était tout à fait prévisible à partir des travaux sur la diffusion ionique dans les verres publiés en 1960 [28]. Ces expériences de mesure de distribution de potentiel électrique dans des échantillons de verre démontrent que la conduction électrique dans ces verres est dominée par la migration ionique, et que le champ électrique interne n'est pas uniforme mais concentré dans une région près de l'anode. Il est donc tout à fait possible, à partir des observations expérimentales, de construire un modèle prédisant la distribution du champ électrique interne. Les paragraphes suivants contiennent la description d'un tel modèle. Les résultats prédits par ce modèle sont ensuite utilisés pour l'explication des propriétés optiques dans la section suivante.

Le modèle utilisé est basé sur les travaux de PROCTOR [29]. Le modèle suppose la présence de porteurs de charges positives et négatives pouvant être combinées, donc neutralisées. Ceci correspond par exemple à la présence d'oxyde de sodium ou de chlorure de sodium dans le verre



ou de terminaisons de réseau



La forme neutre est considérée fixe dans le matériau. En pratique, les ions négatifs dans les verres de silice sont très peu mobiles comparativement aux ions positifs, beaucoup plus petits.

La concentration de charges positives p et négatives n satisfont les équations

$$\frac{\partial p}{\partial t} = q - a + D \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} - \mu \frac{\partial(Ep)}{\partial z} \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = q - a + D' \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + \mu' \frac{\partial(En)}{\partial z} \quad (3.6)$$

où q est le taux de dissociation et a le taux de recombinaison dans la réaction montrée

plus tôt, D et D' sont les constantes de diffusion des porteurs positifs et négatifs respectivement, μ et μ' les mobilités de ces mêmes porteurs. Les équations sous cette forme supposent que la diffusion et la mobilité ne dépendent pas de la concentration de porteurs, donc sont indépendantes de la position z . Cette hypothèse se justifie par le fait que les concentrations sont très faibles, donc que les interactions entre des porteurs voisins sont négligeables. Les deux premiers termes des équations 3.5 et 3.6 décrivent la possibilité que l'ion soit libéré (mobile) ou piégé (immobile), le terme suivant décrit la diffusion et le dernier la conduction. Il est également nécessaire de spécifier la concentration de paires combinées c

$$\frac{\partial c}{\partial t} = a - q \quad (3.7)$$

Le champ électrique E dans le matériau satisfait l'équation de Gauss

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{e}{\epsilon}(p - n) \quad (3.8)$$

où e est la charge élémentaire de l'électron et ϵ la permittivité absolue du matériau.

On suppose le taux de recombinaison de charges positives et négatives proportionnel à la concentration des charges disponibles

$$a = \alpha p n \quad (3.9)$$

et le taux de dissociation de paires liées proportionnel à la concentration de paires

$$q = \kappa c. \quad (3.10)$$

α et κ sont des constantes du matériau.

À cause des raisons évoquées plus tôt, nous supposons, pour simplifier le modèle, que $D' = 0$, $\mu' = 0$, c.-à-d. que les ions négatifs sont immobiles. Pour compléter le

modèle, quatre conditions sont requises pour résoudre ces équations :

$$\int_0^L E dz = V_0 \quad (3.11)$$

$$c + n = c_0 \quad \forall z \quad (3.12)$$

$$\int_0^L (p - n) dz = \bar{\rho} L \quad (3.13)$$

$$D \frac{dp}{dz} - \mu E p \Big|_{z=0 \text{ ou } L} = 0. \quad (3.14)$$

Ces équations décrivent mathématiquement que : 1° La chute de potentiel dans le matériau correspond au potentiel appliqué V_0 . 2° La concentration totale c_0 de charges négatives libres ou liées est constante dans tout l'échantillon. 3° La charge nette de l'échantillon est constante et correspond à la densité moyenne de charges nettes $\bar{\rho}$ qui se trouve dans l'échantillon. 4° Le courant ionique net des ions positifs à l'interface est nul. C'est la *condition d'électrode bloquante*, c.-à-d. qu'on suppose que les ions arrivant à l'interface ne peuvent pas pénétrer l'électrode appliquée sur la surface du verre.

3.3.1 Régime stationnaire

Le régime stationnaire après application d'un champ sur l'échantillon est obtenu quand

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial n}{\partial t} = 0 & \quad p(z), n(z) \text{ constants} \\ q = a & \quad \text{paires combinées } c = \text{cte} \end{aligned}$$

Il est utile pour écrire les solutions de définir deux quantités

$$R \equiv \frac{\alpha c_0}{\kappa} \quad (3.15)$$

$$L_D \equiv \sqrt{\frac{D\epsilon}{2\mu e c_0}} \quad (3.16)$$

R est le taux de recombinaison sur le taux de dissociation moyen, L_D est la longueur de Debye. On peut trouver la solution en régime stationnaire dans l'article de PROCTOR

[29]. Deux résultats intéressants y sont démontrés :

$$V_0 = \frac{D}{\mu} \ln \left[\frac{p(0)}{p(L)} \right] \quad (3.17)$$

$$\left. \frac{d}{dz} \ln p \right|_{z=0}^{z=L} = \frac{\bar{\rho} L}{2c_0 L_D^2}. \quad (3.18)$$

Le deuxième stipule que la différence des dérivées de la concentration près des surfaces est nulle dans un échantillon neutre. Le premier permet de calculer directement la différence de concentration d'ions positifs à partir de la tension appliquée V_0 . On utilise la relation d'Einstein-Boltzmann, discutée plus en détail à la page 60 pour évaluer

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{k_B T} \quad (3.19)$$

qui à 300°C donne $\mu/D = 20,3 \text{ V}^{-1}$. On trouve donc avec l'équation 3.17, pour une différence de potentiel appliquée de 10 kV, un rapport de concentrations

$$\frac{p(L)}{p(0)} \approx 10^{88000} !$$

Ce nombre est bien sûr astronomique. Il faut l'interpréter comme le fait que le modèle prédit une déplétion complète du côté de l'anode, $p(0) \approx 0$. En réalité, la concentration doit atteindre un plateau minimal fixé par d'autres phénomènes non pris en compte ici. Les solutions montrées dans la référence 29 couvrent une grande gamme de possibilités pour L_D , R et V_0 . Par contre, les solutions pour V_0 grand, c.-à-d. de l'ordre des kV, ne peuvent pas être obtenues par intégration numérique. La grande gamme d'ordres de grandeurs pour certaines variables occasionne des dépassements de la gamme des nombres représentables de façon standard à l'ordinateur. La solution des équations par une méthode analytique approximative est démontrée en annexe, section B.

Pour des hautes tensions, on trouve les résultats suivants :

- Les champs électriques sont égaux sur les deux surfaces de l'échantillon, et valent

$$E_{\text{surf}} = \sqrt{\frac{2ec_0}{\epsilon}} \sqrt{V_0}. \quad (3.20)$$

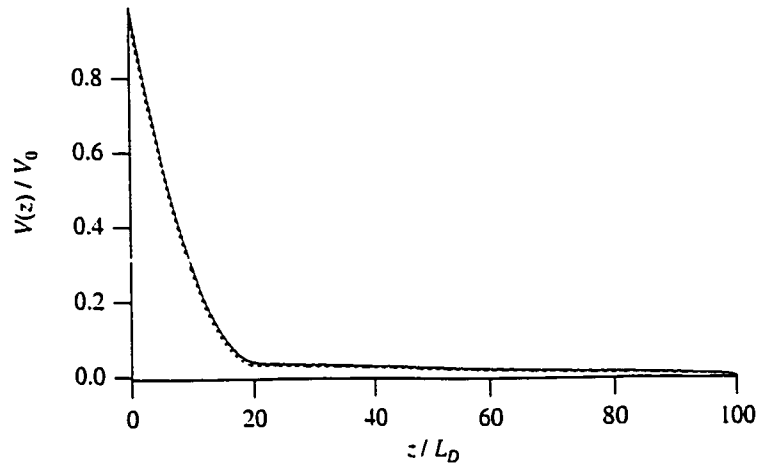


FIG. 3.5 – Profil théorique du potentiel électrique dans un isolant à conduction ionique pendant l'application d'une haute tension. La courbe représente la solution pour les paramètres suivants : $L/L_D = 100$, $R = 10^{16}$ et $\mu V_0/D = 1000$. Le trait plein représente la solution exacte du modèle de PROCTOR, le trait en tirets la solution obtenue à l'aide des approximations analytiques dérivées dans l'annexe B.

- Un empilement de cations se fait près de la cathode sur une épaisseur L_{emp} extrêmement mince

$$L_{\text{emp}} = 2L_D \quad (3.21)$$

où la longueur de Debye L_D est typiquement de 10–100 nm dans nos conditions expérimentales.

- Une déplétion de cations se produit près de l'anode. Le champ décroît de façon linéaire à partir de la surface, et atteint zéro à une distance

$$L_{\text{dép}} = \sqrt{\frac{2\epsilon}{ec_0}} \sqrt{V_0} \quad (3.22)$$

de la surface.

La figure 3.5 permet la comparaison du potentiel électrique dans l'échantillon selon les approximations utilisées ici avec la solution exacte dans des conditions où celle-ci peut être obtenue. L'accord excellent entre ces deux solutions justifie pleinement les approximations analytiques utilisées. L'équation 3.22 montre que la forme de la couche de déplétion ne dépend pas de l'épaisseur de l'échantillon, mais seulement de la

tension appliquée². Les grandes concentrations d'ions c_0 semblent avantageuses pour générer des champs électriques élevés. Par contre, même une très faible concentration a des effets très importants. Une concentration de l'ordre du ppm, $c_0 = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ avec $V = 10 \text{ kV}$, donne $L_{\text{dép}} = 14 \mu\text{m}$ et $E_{\text{surf}} = 9,9 \cdot 10^8 \text{ V/m}$. Ces deux valeurs correspondent tout à fait aux résultats expérimentaux : une couche active de l'ordre de la dizaine de microns [30,31] et un champ élevé à l'interface. LE CALVEZ [26] a démontré expérimentalement que le champ de surface sur la cathode existe vraiment, même si le calcul avec l'équation 3.21 montre que l'épaisseur est très faible : $L_{\text{emp}} = 40 \text{ nm}$. Il s'agissait d'une expérience en réflexion, sensible seulement au champ existant sur une fraction de micromètre de la surface.

3.3.2 Dépendance en température du régime stationnaire

Le modèle de conduction volumique utilisé ici semble présenter une grande lacune : la forme du champ en régime stationnaire semble pratiquement indépendante de la température. En effet, la seule quantité faisant varier le champ est le rapport μ/D , variant comme on l'a vu plus tôt comme T^{-1} (équation 3.19). La variation est en somme très modeste pour un changement de température de 200 à 300 °C, alors qu'expérimentalement les résultats sont différents [7]. Pour répondre à cette critique, on peut faire remarquer que le régime de déplétion est atteint seulement si $\mu V/D \gg \ln(R)$ (voir annexe B). On remarque également que R représente le rapport de paires combinées sur les paires dissociées en régime permanent sans champ appliqué

$$R = \frac{cc_0}{pn}$$

R petit signifie donc que les charges sont essentiellement dissociées.

Puisqu'à 10 kV, $\mu V/D \approx 2 \cdot 10^5$, on peut avoir $\ln(R) \gg 1$ (donc charges combinées) et toujours respecter la condition $\mu V/D \gg \ln(R)$. Au dessus d'un certain seuil de température après lequel les charges sont effectivement mobiles, la distribution de champ électrique en régime stationnaire devient presque insensible à la température.

Il convient d'étudier les cas où R est plus grand, lorsque la température est diminuée. Si $\mu V/D < \ln(R)$, on obtient tout simplement $E = V/L$, le matériau se

²Dans la mesure où l'épaisseur de l'échantillon est au moins quelques fois plus grande que la couche de déplétion.

comporte en isolant parfait. Pour le cas intermédiaire, on montre à l'annexe B que

$$\frac{\ln(R)}{\mu V/D} = \frac{E_{\text{vol}}}{V/L}.$$

La fraction indiquée par le membre de gauche de la chute de potentiel se fait de façon distribuée sur toute l'épaisseur de l'échantillon. La fraction restante se fait près de l'anode.

3.4 Scénario de polarisation

Le modèle de PROCTOR permet de calculer la distribution de champ électrique dans l'échantillon *pendant* la polarisation thermique, c.-à-d. à haute température et avec la tension appliquée. Il faut ensuite utiliser d'autres arguments pour prédire l'état de l'échantillon dans les conditions normales d'utilisation et les propriétés optiques en résultant.

Refroidissement Après l'application de la tension à haute température, l'échantillon est refroidi à la température de la pièce avec la tension toujours appliquée. La distribution du potentiel et du champ électrique dans cette condition est schématisé à la figure 3.6a.

Retrait de la tension appliquée La tension appliquée est alors ramenée à zéro. En pratique, ceci se fait en diminuant progressivement le point de consigne de la source de tension. La différence de potentiel entre les deux électrodes est alors *forcée* à zéro par la source de tension. On obtient alors la distribution de potentiel telle que montrée à la figure 3.6b. Le champ électrique a alors subi une translation telle que l'intégrale $\int E dz$ soit nulle, correspondant à la tension nulle. Notons que les électrodes sont toutes deux chargées bien qu'elles soient au même potentiel. La façon la plus simple de s'en convaincre est d'utiliser le fait que le champ électrique est nul à l'intérieur des électrodes, puisqu'elles sont conductrices. Par la divergence de $\vec{D}$ (équation A.10), on trouve qu'une charge doit se trouver à l'interface échantillon/électrode. Puisque le modèle ne prédit pas d'accumulation de charge ionique sur l'interface, cette charge doit se trouver à la surface de l'électrode. En supposant un champ électrique de 10^9 V/m, le champ de claquage du verre, on calcule une charge surfacique sur

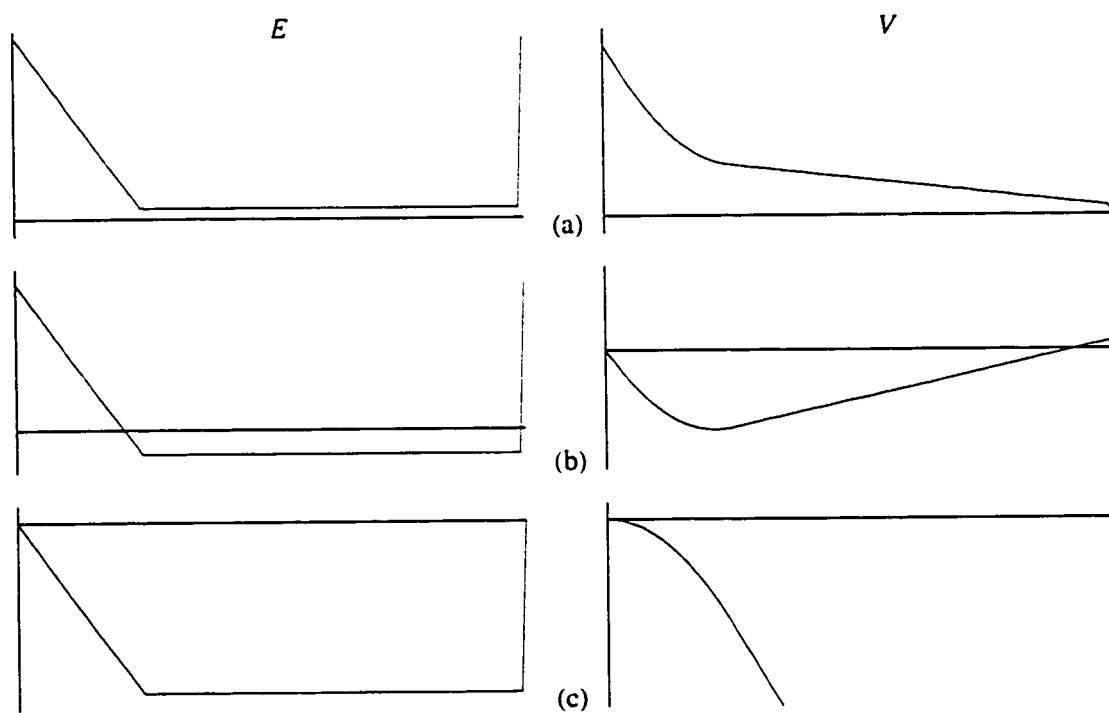


FIG. 3.6 – Distribution du champ électrique (à gauche) et du potentiel électrique (à droite) dans un échantillon plan lors des différentes étapes d'un poling thermique : (a) tension appliquée ; (b) température de la pièce, tension nulle ; (c) électrodes retirées avec leur charge.

l'électrode de

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon_r E = 3,3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

où $\epsilon_r = 3,7$ est la permittivité relative du verre.

Retrait des électrodes La figure 3.6c représente l'état de l'échantillon après avoir retiré les électrodes de contact, en supposant que les charges présentes dans celles-ci sont retirées avec elles. Cette hypothèse peut être étayée par l'observation faite par plusieurs expérimentateurs³ qu'une électrode anodique de silicium pressée contre un échantillon de verre est beaucoup plus difficile à retirer après poling thermique. Cette difficulté proviendrait de l'attraction coulombienne entre l'électrode chargée et la surface de l'échantillon. On calcule qu'une charge d'électrode de $0,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dans ces conditions implique une force attractive de $140 \text{ N}/\text{cm}^2$. Cependant, l'hypothèse que toutes les charges de surface sont retirées avec l'électrode est physiquement irréaliste. En effet, la figure 3.6c montre un échantillon dont la différence de potentiel entre les deux surfaces est de l'ordre des mégaVolts. Il est très difficile d'admettre qu'un échantillon peut garder cet état à l'air libre. On doit en conclure soit qu'il est impossible de retirer l'électrode de contact sans qu'il reste des charges sur la surface de l'échantillon, soit que des charges d'autres sources, tels des ions présents dans l'air, viennent se poser à la surface de façon à ramener la différence de potentiel entre les deux surfaces à des valeurs plus vraisemblables.

L'état d'énergie minimale correspond au cas où le champ électrique à l'extérieur de l'échantillon est nul, le potentiel est alors égal à zéro sur les deux surfaces. L'état le plus vraisemblable après polarisation semble donc être décrit par la figure 3.6b. Notons que selon ce scénario, la circulation du champ électrique dans la couche de déplétion est de norme égale à celle dans le reste du volume, puisque le potentiel électrique est égal sur les deux frontières. Puisque $\chi^{(2)}$ est proportionnel au champ statique dans le modèle $\chi^{(3)} E^{\text{DC}}$, on devrait avoir la relation

$$|ac| = |bd| \quad (3.23)$$

³Cette observation est non publiée, mais faite à l'Université de Lille et au Laboratoire de Fibres Optiques. C'est le genre d'observation expérimentale qu'on ne retrouve malheureusement que rarement par écrit.

selon la notation de la figure 3.3. Comme montré au tableau 3.2, les résultats obtenus avec le Suprasil donnent $|ac| = 0,46 \mu\text{m}\cdot\text{pm}/\text{V}$, $|bd| = 0,75 \mu\text{m}\cdot\text{pm}/\text{V}$. Ces valeurs sont comparables, considérant que le modèle de distribution de $\chi^{(2)}(z)$ le plus simple est utilisé : deux couches de non-linéarité uniforme. Cette observation supporte donc le modèle de rectification du $\chi^{(3)}$. L'équation 3.23 donne également une indication de la raison possible pour l'absence d'un $\chi^{(2)}$ de volume observable dans l'Infrasil. Puisque l'épaisseur de cet échantillon est de $1\,845 \mu\text{m}$, la valeur du $\chi^{(2)}$ de volume serait d'environ $3,4\cdot 10^{-4} \text{ pm}/\text{V}$, difficilement observable dans nos conditions expérimentales.

3.5 Signe de $\chi^{(2)}$

Bien qu'il soit maintenant bien établi que le confinement de la non-linéarité optique de deuxième ordre est causé par une migration ionique redistribuant le champ électrique, le mystère de l'origine du $\chi^{(2)}$ dans les verres n'en est pas pour autant résolu. La migration ionique constitue une première étape décrivant la dynamique du problème. Il faut invoquer un deuxième mécanisme pour l'origine des propriétés optiques non-linéaires. Ce mécanisme peut être, comme mentionné plus tôt, un champ électrique permanent combiné à un $\chi^{(3)}$, ou encore une orientation de défauts. Le fait qu'il y ait migration d'ions ne permet pas de départager les modèles.

On peut se demander s'il est possible de tirer de l'information des mesures effectuées sur des échantillons montrant une susceptibilité $\chi^{(2)}$ non nulle dans le volume. Puisque l'amplitude de la transformée de Fourier est disponible expérimentalement, il est possible d'extraire des mesures optiques de l'information sur la distribution de la susceptibilité $\chi^{(2)}(z)$. En particulier, l'information sur le signe de $\chi^{(2)}$ de surface par rapport à $\chi^{(2)}$ dans le volume a une importance.

3.5.1 Information tirée du signe

Imaginons deux scénarios quant à l'origine de $\chi^{(2)}$:

Orientation L'orientation de défauts se fait alors que l'échantillon est à haute température, avec la tension appliquée. Le champ électrique, dans ces conditions, est de même signe partout dans l'échantillon. Si une orientation se fait dans le volume, même si le champ y est plus faible, elle se fera dans le même sens que dans la couche de déplétion. Le $\chi^{(2)}$, provenant de l'hyperpolarisabilité des

défauts orientés, aura donc partout le même signe.

$\chi^{(3)}$ -champ statique Si le $\chi^{(2)}$ du verre provient du champ permanent dans le matériau, il dépend du sens du champ électrique dans le matériau au moment de la caractérisation, c.-à-d. à température de la pièce et à tension nulle. Puisque le champ électrique de volume est de signe contraire à celui de la couche de déplétion, le $\chi^{(2)}$ aura un signe contraire dans ces deux couches, comme montré à la figure 3.6b.

La détermination de l'égalité du signe du $\chi^{(2)}$ dans le volume et la couche de déplétion constitue donc un test discriminant entre les deux modèles.

3.5.2 Détermination expérimentale

Le problème est maintenant le suivant : comment déterminer à partir du signal expérimental si les $\chi^{(2)}$ de surface et de volume ont le même signe ? On montre dans la section suivante que c'est possible par inspection du spectre de Fourier tiré des franges de Maker.

3.5.2.1 Théorie de l'analyse du spectre

La transformée de Fourier de $\chi^{(2)}$ obtenue des franges de Maker contient deux oscillations : une oscillation de petite période provenant du volume et une de longue période provenant de la couche mince de surface. Puisque les signaux générés par ces deux couches s'additionnent de façon cohérente, on s'attend à un signal d'interférence. On montre plus loin par un calcul analytique que, pour des $\chi^{(2)}$ uniformes dans le volume et près de la surface, l'oscillation de courte période montre un saut de phase indiquant l'égalité ou non du signe des $\chi^{(2)}$.

L'analyse des oscillations de courte période des franges de Maker normalisées se fait analytiquement dans le cas du modèle de couches de $\chi^{(2)}$ uniforme utilisé plus tôt. Le critère d'analyse proposé ici est la phase apparente de la petite modulation des franges de Maker normalisées. Cette phase apparente se déduit facilement du signal analytique de cette modulation, calculée plus tôt (équation 3.4) et répétée ici

$$2cd \exp[ik(b-a)] \left[\left(1 - \frac{d}{c}\right) - \exp(ika) \right]$$

où le premier terme constitue une porteuse et le terme entre crochets l'amplitude

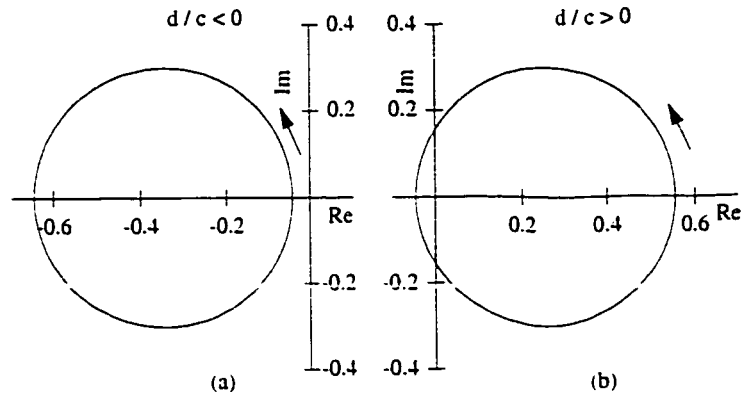


FIG. 3.7 – Amplitude complexe de la petite modulation des franges de Maker normalisées $2cd[(1 - d/c) \exp(ika)]$ pour des $\chi^{(2)}$ de surface et de volume (a) de signe différent ; (b) de même signe. Les courbes sont tracées pour $c = 1$, $|d| = 0,15$.

complexe de cette porteuse. C'est cette amplitude complexe qui décrit les variations d'amplitude et de phase de la petite modulation en fonction de k . L'étude de cette amplitude permet de déterminer si le rapport d/c est positif ou négatif. On sait, par les valeurs du tableau 3.2, que $|d/c| < 1$: la non-linéarité de volume est plus faible que celle de surface. La figure 3.7 montre comment varie l'amplitude sur le plan complexe en fonction de k . Pour $d/c < 0$, l'amplitude complexe subit une variation rapide de phase d'un peu moins de $-\pi$ lorsque la courbe passe près de l'origine. Cette variation est d'un peu moins de π si $d/c > 0$. Le saut de phase survient lorsque $ka = 2\pi n$, où n est un entier, c.-à-d. au point d'un minimum de la grande modulation des franges de Maker normalisées. On déduit de cette étude le critère suivant :

- Les $\chi^{(2)}$ de surface et de volume sont de signe *différent* si le saut de phase apparent de la petite modulation des franges de Maker normalisées à un minimum de la grande modulation est négatif.
- Les $\chi^{(2)}$ sont de *même* signe si ce saut de phase est positif.

Il semble donc possible de déterminer l'égalité des signes des $\chi^{(2)}$ par inspection du spectre. On peut se demander si cette procédure se généralise à d'autres distributions de $\chi^{(2)}(z)$ non uniformes. La figure 3.8 montre la phase de la petite modulation, calculée selon une procédure numérique équivalente à celle exposée précédemment, pour trois distributions différentes, pour chacune avec les signes de $\chi^{(2)}$ soit égaux, soit opposés. Pour la distribution avec deux $\chi^{(2)}$ uniformes (trait plein), on voit très clairement le saut de phase au minimum de la grande modulation dont le signe dépend

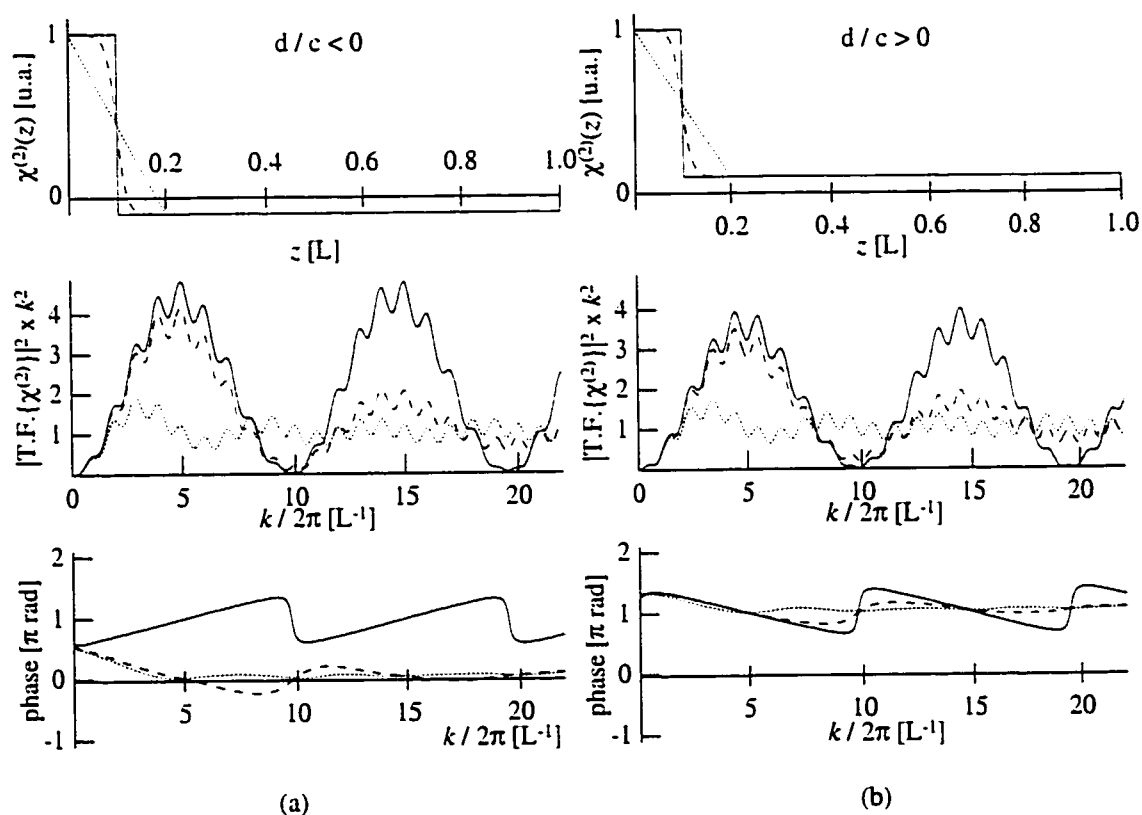


FIG. 3.8 – Pour trois distributions de $\chi^{(2)}(z)$, leur transformée de Fourier multipliée par k^2 et la phase de la petite modulation (a) avec signes différents; (b) avec signes égaux de $\chi^{(2)}$ dans le volume et à la surface.

de l'égalité des signes des $\chi^{(2)}$. Par contre, les distributions plus lisses et la rampe (la distribution prévue par la théorie de migration ionique) ne montrent pas de saut de phase dont on peut tirer une conclusion. Le critère des variations de phase ne semble donc pas approprié. Cependant, on observe un comportement intéressant :

- Si les signes des $\chi^{(2)}$ de surface et de volume sont différents, la phase moyenne de la petite période est nulle.
- Si ces signes sont égaux, la phase moyenne de la petite période est de π .

Il y a une exception notable à ce comportement pour les deux couches de $\chi^{(2)}$ uniforme et de signe contraire. Cette exception provient manifestement du fait que la transformée de Fourier de la fonction rectangle a la propriété singulière d'avoir une infinité de zéros où la TF fait un saut de phase de π . Une distribution quelconque n'a généralement aucun zéro dans sa TF. On voit effectivement sur la figure 3.8 que le problème est absent pour une marche plus lisse. Nous avons donc un critère qui semble valable pour déterminer les signes des $\chi^{(2)}$.

3.5.3 Application sur les résultats expérimentaux

La figure 3.9a montre les franges de Maker normalisées en transformée de Fourier tirées d'un échantillon de SuprasilTM de 230 μm d'épaisseur. Cet échantillon a été polé à 290° C pendant 90 minutes. La partie du spectre disponible est très grande, grâce à l'utilisation de lentilles hémisphériques plaquées contre l'échantillon, permettant la propagation des faisceaux à de grands angles internes. La figure 3.10 montre le résultat d'une mesure sans lentilles hémisphériques, superposé à celui du graphique 3.9a, montrant un excellent accord dans la zone de recouvrement. Ces mesures ont été effectuées à l'Université de Lille par Yves QUIQUEMPOIS. Le graphique 3.9b représente ce signal après un filtrage de Fourier ne laissant que la modulation rapide. Le signal analytique de cette modulation permet d'en obtenir la phase. Cette phase, dont on a soustrait la pente moyenne de 0,199 rad/mm⁻¹, est enfin représentée à la figure 3.9c. Cette pente moyenne correspond à une épaisseur de $\chi^{(2)}$ de volume de 199 μm , une valeur très probable compte tenu de l'épaisseur réelle de l'échantillon.

La phase des petites modulations décroît de façon marquée à des fréquences spatiales grandes. Cette décroissance ne correspond à aucun des cas de figure théorique présenté à la figure 3.8. Elle semble plutôt provenir d'une erreur de calibration lors de la transformation des données brutes des franges de Maker en franges normalisées.

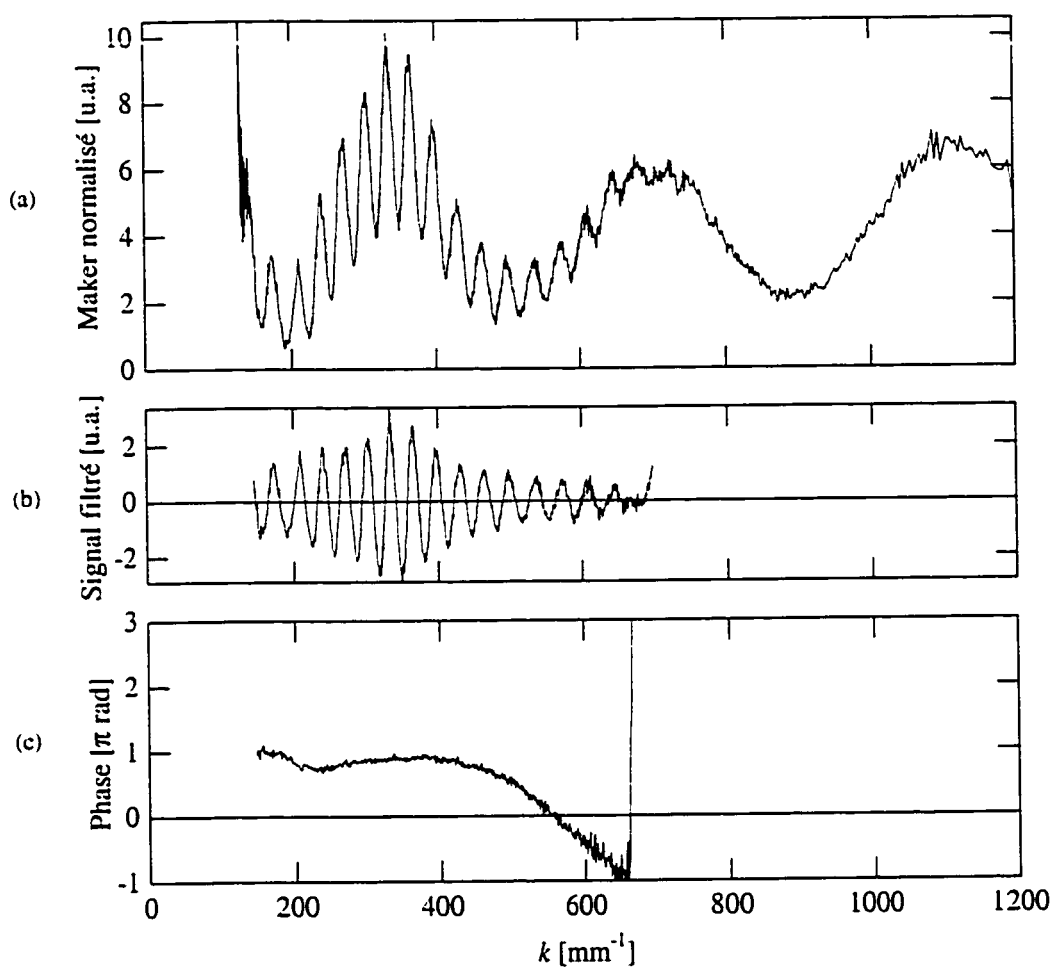


FIG. 3.9 – Analyse du signal des franges de Maker d'un échantillon ayant un $\chi^{(2)}$ de volume. (a) Signal normalisé en transformée de Fourier et multiplié par k^2 . (b) Partie du signal variant rapidement obtenue par filtrage de Fourier. (c) Phase excédentaire de la partie variant rapidement, la fréquence de référence étant de $0,199 \text{ rad/mm}^{-1}$.

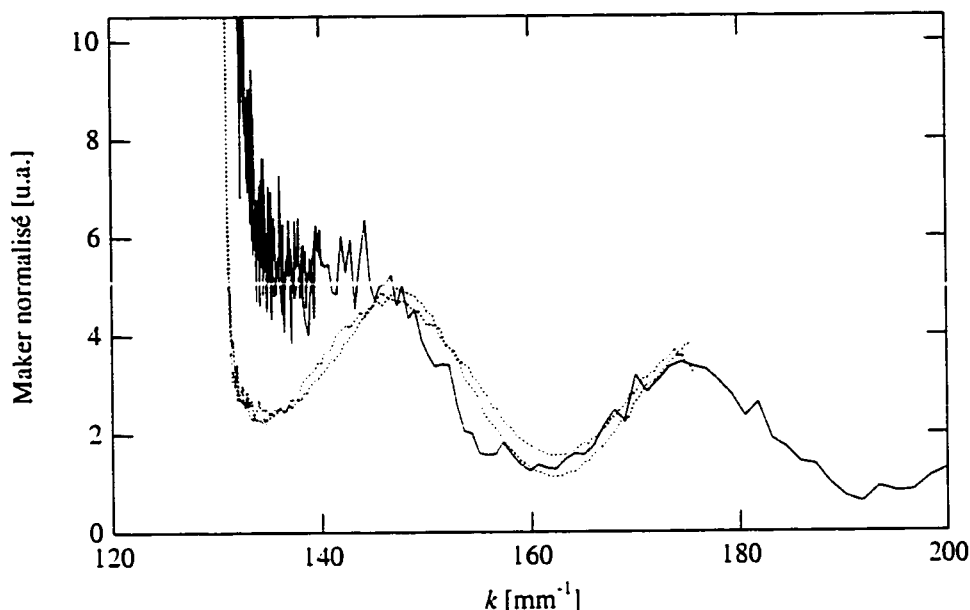


FIG. 3.10 – Comparaison du résultat de la figure 3.9a (trait plein) avec celui d'une mesure de franges de Maker dans l'air (pointillé). Les deux courbes en pointillé correspondent aux angles positifs et négatifs de la mesure de franges de Maker.

Cette transformation est très sensible par rapport à : la détermination de l'angle d'incidence zéro ; le positionnement de l'axe de rotation sur l'interface échantillon-lentille hémisphérique du côté entrant de la pompe ; et l'indice de réfraction de la lentille boule et de l'échantillon à la longueur d'onde de pompe. La figure 3.11 montre la phase de la petite modulation avec une modification de ces paramètres donnée au tableau 3.3. Ces trois courbes démontrent que les tolérances sur les trois paramètres sont très serrées pour l'obtention de franges de Maker correctement normalisées. Les incertitudes présentes sur ces paramètres sont présentement de l'ordre des tolérances nécessaires.

Les courbes de la figure 3.11 démontrent par contre que les corrections nécessaires pour obtenir les petites franges d'espacement constant ramènent toutes la phase moyenne près de zéro. Le résultat rappelle les courbes théoriques de la figure 3.8a (sauf le cas des deux fonctions rect), pour lesquelles les signes des susceptibilités de volume et de surface sont différents. Cette observation préliminaire supporte le modèle $\chi^{(3)}$ - E_{dc} comme origine des effets optiques de second ordre. L'obtention d'une conclusion claire demande des mesures encore plus précises que celles obtenues jusqu'à présent.

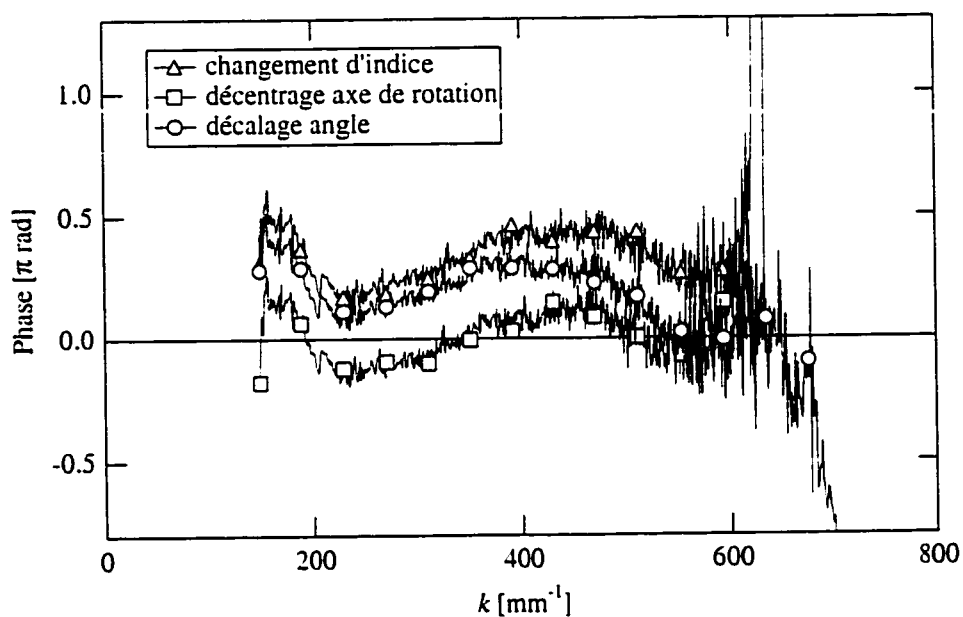


FIG. 3.11 – Phase de la petite modulation des données expérimentales de la figure 3.9 après modification de paramètres de normalisation selon le tableau 3.3.

TAB. 3.3 – Paramètres de normalisation modifiés

décalage de l'angle	10 mrad ($0,57^\circ$)
décentrage de l'axe de rotation	400 μm
Δn lentille-échantillon	-0,005

Résumé

Les franges de Maker constituent l'outil de choix pour l'analyse des propriétés optiques non-linéaires de second ordre dans les verres polés thermiquement. La re-normalisation du signal expérimental sous forme de la transformée de Fourier de la distribution du $\chi^{(2)}(z)$ permet l'analyse des résultats de façon à la fois intuitive et quantitative. On en déduit facilement que l'épaisseur de la couche active se limite souvent à 4-20 microns. Il est maintenant hors de doute que la migration ionique joue un rôle principal dans le poling thermique. Elle apporte l'avantage de concentrer la différence de potentiel appliquée sur un échantillon près de la surface anodique, augmentant ainsi l'efficacité de poling dans cette région. Des modèles et d'autres observations datant de plusieurs décennies décrivent ce phénomène, dont on peut déduire les conséquences sur les propriétés optiques. La migration ionique explique la concentration du $\chi^{(2)}$ sur une mince couche, mais n'implique pas nécessairement la validité du modèle $\chi^{(3)}E_{DC}$ comme origine du $\chi^{(2)}$. Ces modèles peuvent être départagés par une comparaison des $\chi^{(2)}$ de surface et de volume, dans le cas où ce dernier est détectable. L'analyse des franges de Maker pour un tel échantillon suggère que le $\chi^{(2)}$ près de la surface et le $\chi^{(2)}$ du volume ont des signes opposés, ce qui supporte le modèle $\chi^{(3)}$ -champ statique comme l'origine de la non-linéarité de second ordre dans les verres.

Chapitre 4

Mesures du courant de polarisation

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la migration ionique joue le rôle principal dans le processus de poling thermique. Ce mouvement ionique s'accompagne d'un courant apparent de conduction sur les connecteurs des électrodes, puisque des charges s'accumulent dans les électrodes comme dans un condensateur qui se charge. La mesure du courant fourni ou récupéré par les électrodes pendant le poling thermique donne beaucoup d'information sur la dynamique du phénomène.

Des résultats de mesures de courant de poling dans des échantillons d'Infrasil et de Suprasil sont présentés dans ce chapitre. La première section discute de modèles qui permettront d'interpréter les résultats présentés plus loin. Ces résultats consistent en des mesures de courant isothermes pour plusieurs températures et tensions, ainsi que des mesures de polarisation et dépolarisation stimulée par température. Une analyse et une comparaison avec les résultats par mesures optiques complètent le chapitre.

4.1 Modèles

La question fondamentale de cette section est de savoir quelles lois suit le processus de migration ionique dans un verre de silice. La première chose à développer est un modèle de déplacement des ions isolés, présenté à la section qui suit. La seconde section traite des effets collectifs : Comment le champ électrique interne évolue pendant la migration d'une espèce ionique ? La troisième section traite de l'effet de deux porteurs différents sur cette évolution.

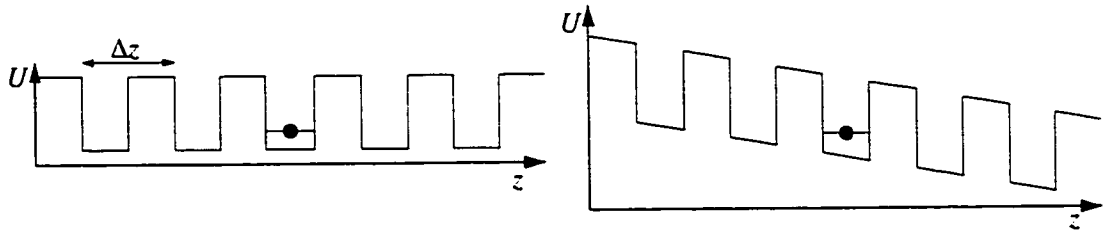


FIG. 4.1 – Modèle unidimensionnel d'un ion alcalin emprisonnée dans une matrice comportant de nombreuses cavités (a) sans champ électrique appliqué ; (b) avec champ appliqué.

4.1.1 Mobilité ionique

On peut modéliser les ions alcalins comme des entités ponctuelles de charge e emprisonnées dans des interstices dans la matrice de silice. La conduction ou la diffusion d'un ion se fait grâce à une excitation thermique suffisante pour traverser la barrière de potentiel que constituent les tétraèdres de silice fermant la cavité. Un modèle unidimensionnel décrivant cette situation est montré à la figure 4.1a. On peut montrer (voir annexe B.2), à partir de l'équation de diffusion, que la probabilité par unité de temps qu'un ion saute d'un piège à un autre, dans une direction donnée, s'exprime

$$P_D = \frac{D}{\Delta z^2}$$

où D est la constante de diffusion. Δz est l'espacement entre deux pièges. Par les principes de physique statistique, on peut faire l'hypothèse que cette probabilité suit une dépendance en température comme

$$P_D = \nu_0 \exp\left(\frac{-U}{k_B T}\right)$$

où ν_0 est la fréquence d'essais. Le terme exponentiel représente la probabilité que l'ion ait l'énergie thermique pour passer la barrière de potentiel, et ν_0 le nombre de fois par seconde que l'ion bute contre la barrière.

Avec l'équation de la conduction (annexe B.2), on trouve la probabilité par unité

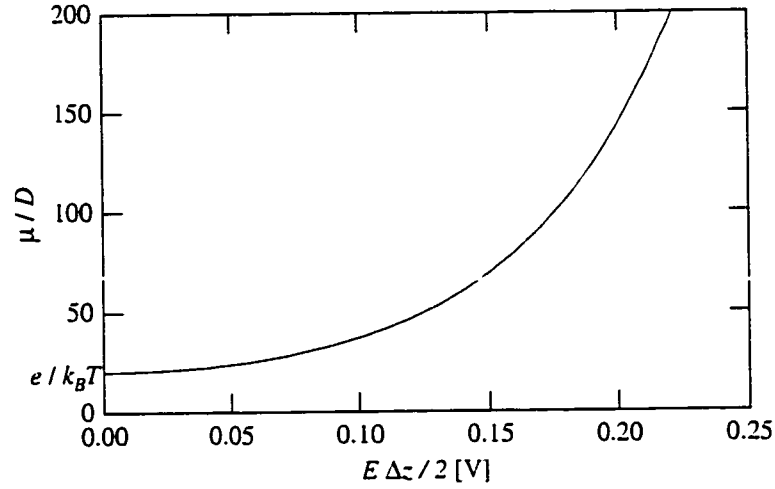


FIG. 4.2 – Rapport mobilité sur diffusion μ/D en fonction de $E\Delta z/2$ selon l'équation 4.2. La courbe est tracée pour 300 °C, ce qui fait $e/kT = 20.25 \text{ V}^{-1}$.

de temps d'une conduction

$$P_c = \frac{\mu E}{\Delta z}.$$

Cette probabilité est en fait la différence de probabilité d'un saut vers la droite moins celle d'un saut vers la gauche dans la situation de la figure 4.1b. Elle s'écrit

$$\begin{aligned} P_c &= \nu_0 \exp \left[\frac{-(U - eE\Delta z/2)}{k_B T} \right] - \nu_0 \exp \left[\frac{-(U + eE\Delta z/2)}{k_B T} \right] \\ &= \nu_0 \exp \left(\frac{-U}{k_B T} \right) 2 \sinh \left(\frac{eE\Delta z}{2k_B T} \right). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Avec toutes ces équations, on obtient un résultat intéressant sur le rapport

$$\frac{\mu}{D} = \frac{P_c}{P_D} \frac{1}{E\Delta z} = \frac{2}{E\Delta z} \sinh \left(\frac{eE\Delta z}{2k_B T} \right). \quad (4.2)$$

Pour l'argument du sinus hyperbolique petit, on retrouve la relation d'Einstein-Boltzmann

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{k_B T}. \quad (4.3)$$

On en déduit donc que pour un champ électrique faible, la mobilité varie de façon

exponentielle avec T^{-1} , tout comme le coefficient de diffusion, et que le rapport des deux est essentiellement constant. Par contre, la mobilité augmente de façon exponentielle avec un champ électrique fort. La figure 4.2 représente cette augmentation du rapport μ/D avec le champ électrique. Le champ nécessaire pour passer au régime exponentiel est donné par l'équation 4.2, lorsque l'argument du $\sinh$ est environ égal à 2, soit

$$E_\mu \approx \frac{4k_B T}{e\Delta z} \approx 4 \cdot 10^8 \text{ V/m}$$

à $T=300^\circ\text{C}$, où on a évalué la longueur d'un saut dans la silice à environ $\Delta z \approx 0.5 \text{ nm}$, ce qui correspond à une densité de sites disponibles de $8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, un nombre tout à fait réaliste comparé à la densité d'unité SiO_2 de $2.2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Un champ électrique plus grand que E_μ résulte en une mobilité ionique fortement accrue.

Dans l'approximation du champ faible, on peut déterminer la dépendance en température de la mobilité avec

$$\mu = \frac{\Delta z}{E} P_c = \frac{\Delta z}{E} \nu_0 \exp\left(\frac{-U}{k_B T}\right) \frac{eE\Delta z}{k_B T}.$$

Il sera utile expérimentalement de tracer

$$\frac{k_B T}{e} \mu = \nu_0 \Delta z^2 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

où on a utilisé la notation E_a pour représenter l'énergie d'activation. En traçant le terme de gauche sur un graphique semi-logarithmique, on obtient l'énergie d'activation par la pente, et une expression de la fréquence d'essai et de la longueur d'un saut par le préfacteur.

On trouve dans la littérature des valeurs des coefficients de diffusion du sodium dans les verres de silice sur une très large gamme de températures. La figure 4.3 montre ces résultats expérimentaux dans des verres de type I tirés de la référence 1. On observe sur cette figure deux discontinuités du coefficient de diffusion à 250 et 600 °C environ. Ces températures correspondent à quelques dizaines de degrés près aux températures de transition paramorphique de la cristobalite et du quartz respectivement. Ces résultats suggèrent donc que la silice amorphe contient des sites microscopiques ayant une structure semblable à celles des formes cristallines.

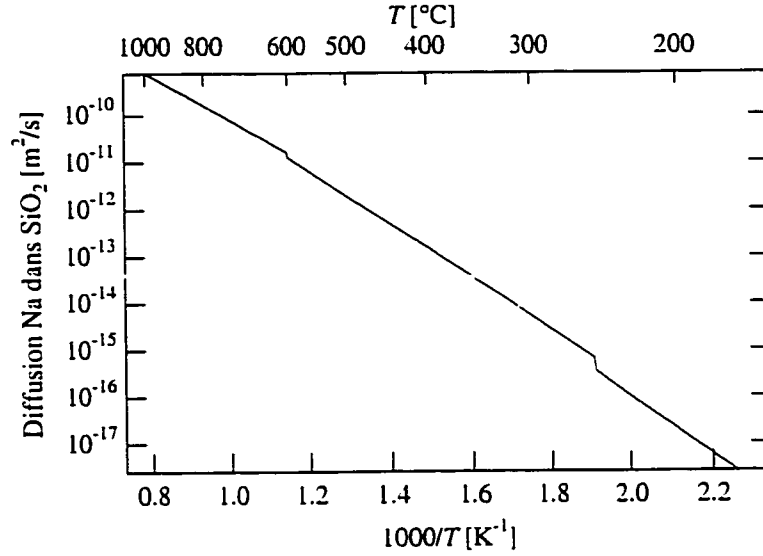


FIG. 4.3 – Coefficient de diffusion du sodium dans la silice de type I. selon la référence 1.

4.1.2 Modèle de diffusion dynamique

Le modèle utilisé pour prédire le mouvement des ions en fonction du temps est inspiré du modèle de PROCTOR utilisé pour le calcul du régime stationnaire. Ce modèle servira à prévoir la dépendance temporelle des courants mesurés.

Puisque nous nous intéressons au régime à tension appliquée très élevée, la dissociation et la recombinaison des porteurs de charges, décrites par le paramètre R , sont négligées. On ne tient donc compte que de la conduction et de la diffusion des porteurs de charge positive :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z}(\mu E p). \quad (4.5)$$

Le champ électrique satisfait la loi de Gauss

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{e}{\epsilon}(p - \bar{p}) \quad (4.6)$$

où $\bar{p}$ est la concentration initiale moyenne de porteurs positifs dans l'échantillon. Elle est égale à la concentration de charges négatives en tout temps dans tout l'échantillon puisque celles-ci sont considérées immobiles, et que l'échantillon est neutre. On ap-

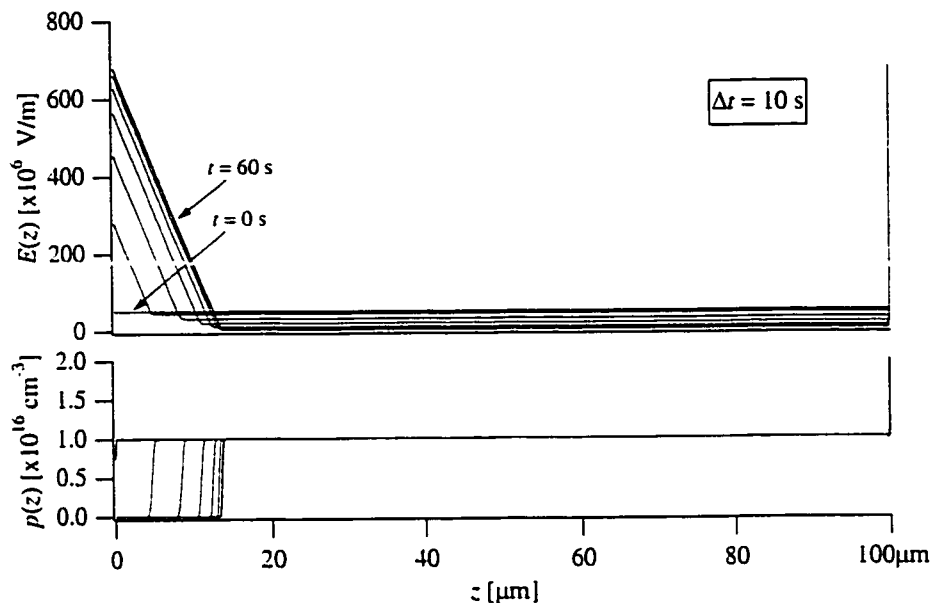


FIG. 4.4 – Évolution simulée de la distribution de champ électrique et de concentration ionique en fonction du temps. Les courbes représentent l'état toutes les dix secondes. Les paramètres de calcul sont donnés au tableau 4.1.

TAB. 4.1 – Paramètres de la simulation de la figure 4.4.

μ	$1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
D	$5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$
$\bar{p}$	10^{16} cm^{-3}
V	5 kV
L	100 μm
ϵ_r	3.7

plique la condition d'électrode bloquante, qui s'écrit toujours comme à l'équation 3.14

$$\left(D \frac{dp}{dz} - \mu E p \right) \Big|_{z=0,L} = 0.$$

La solution recherchée est la distribution des charges et du champ électrique en fonction du temps. Deux conditions sont considérées : 1° Un potentiel est appliqué à un échantillon ayant une distribution de charges initiale uniforme, c'est ce que nous appellerons *polarisation* ; 2° Le potentiel est ramené à zéro, l'échantillon étant initialement dans son état stationnaire de polarisation, c'est la *dépolarisation*. La

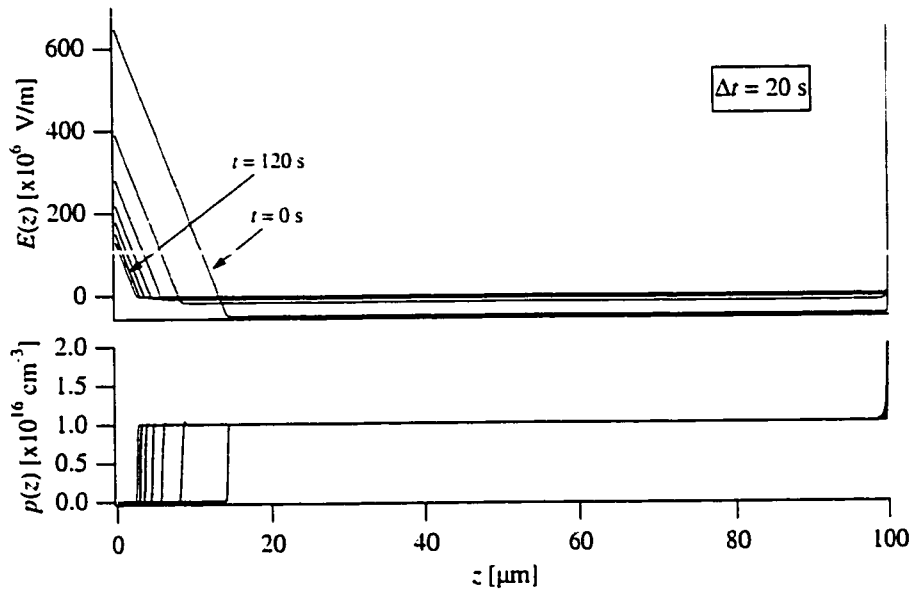


FIG. 4.5 – Évolution simulée de la dépolarisation d'un échantillon avec un porteur de charge. L'état initial de l'échantillon est celui atteint à la fin de la simulation de la figure 4.4. Les paramètres de calcul sont données au tableau 4.1.

méthode numérique utilisée pour résoudre ce système est décrite à la section B.3. Les paramètres d'une simulation de migration ionique sont donnés au tableau 4.1. Le coefficient de diffusion choisi correspond à une température de 250 °C sur la figure 4.3. La mobilité est calculée selon la relation 4.3. Les résultats de la simulation sont montrés à la figure 4.4. On voit que la polarisation de l'échantillon avec un type de porteurs de charge ne présente pas d'aspect dynamique bien surprenant. Les porteurs dans tout le volume de l'échantillon se déplacent en bloc vers la cathode, laissant derrière une zone de déplétion bien démarquée. L'empilement se fait sur une fraction de micromètre, de telle sorte que la chute de potentiel près de la cathode est négligeable. La dépolarisation de ce même échantillon, montrée à la figure 4.5, se fait également selon une dynamique simple. La figure 4.6 montre le champ électrique en surface de l'échantillon pendant un cycle polarisation-dépolarisation. On remarque que ni la charge, ni la décharge ne se font selon une loi exponentielle. Le courant mesuré pendant le processus de poling ne sera pas non plus exponentiel.

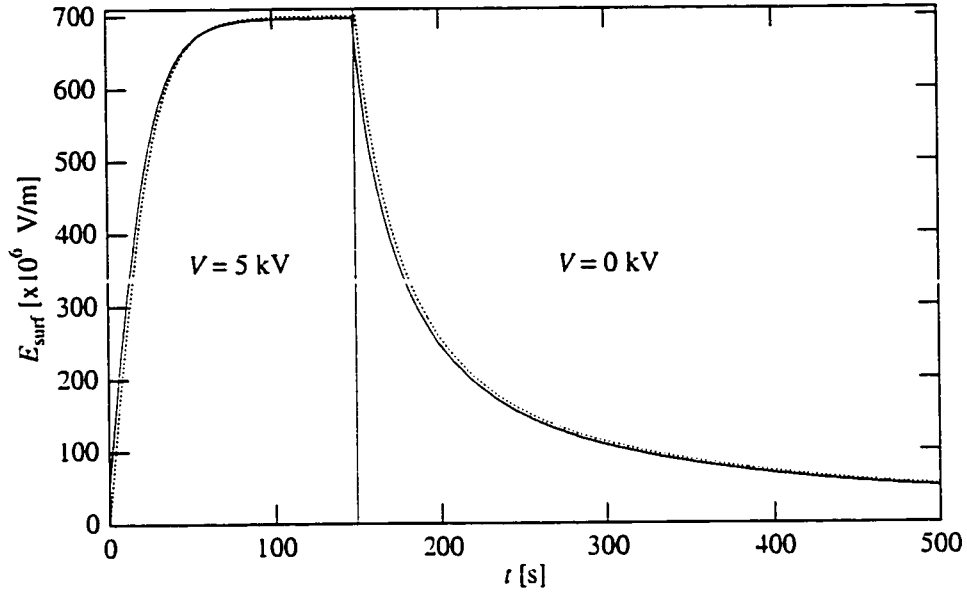


FIG. 4.6 – Champ électrique à la surface de l'échantillon simulé lors d'un cycle polarisation/dépolarisation. Trait plein : selon la simulation numérique de l'équation 4.5; pointillé : selon la solution analytique, équation 4.11.

4.1.3 Modèle de courant de (dé)polarisation

La dynamique du problème étant très simple, on peut déterminer analytiquement quelle loi le courant devrait suivre. Puisque la déplétion près de l'anode est toujours complète pendant les processus de polarisation et de dépolarisation, on peut considérer que la chute de potentiel près de l'anode est donnée par

$$V_{\text{dép}} = E_{\text{surf}} \frac{L_{\text{dép}}}{2}$$

où $E_{\text{surf}} = E(0)$ est le champ électrique à la surface de l'échantillon et $L_{\text{dép}}$ l'épaisseur de la couche de déplétion. Le facteur 2 provient du fait que le champ électrique suit un profil rectangulaire. La circulation du champ électrique sur toute l'épaisseur de l'échantillon donne

$$E_{\text{surf}} \frac{L_{\text{dép}}}{2} + E_{\text{vol}}(L - L_{\text{dép}}) = V_0 \quad (4.7)$$

où E_{vol} est le champ dans le volume de l'échantillon, L son épaisseur et V_0 le potentiel appliqué. Par la loi de GAUSS,

$$\frac{\epsilon(E_{\text{surf}} - E_{\text{vol}})}{L_{\text{dép}}} = e\bar{p} \quad (4.8)$$

La densité de courant dans le volume de l'échantillon dépend de la mobilité

$$j = \mu\bar{p}eE_{\text{vol}}. \quad (4.9)$$

Cette densité de courant occasionne un changement de l'épaisseur de la couche de déplétion comme

$$\frac{dL_{\text{dép}}}{dt} = \frac{j}{e\bar{p}} = \mu E_{\text{vol}}. \quad (4.10)$$

En remplaçant $L_{\text{dép}}$ et E_{vol} par leur expression en E_{surf} avec (4.7) et (4.8), en négligeant $L_{\text{dép}}$ devant L et E_{vol} devant E_{surf} , on obtient

$$\boxed{\frac{dE_{\text{surf}}}{dt} = \frac{\mu}{L} \left(\frac{e\bar{p}}{\epsilon} V_0 - \frac{E_{\text{surf}}^2}{2} \right)}. \quad (4.11)$$

L'intégration de cette expression nous donne la dépendance temporelle du champ électrique en surface :

$$\boxed{E_{\text{surf}}(t) = \begin{cases} \left[\frac{1}{E_{\text{surf}}(t_0)} + \frac{\mu}{2L}(t - t_0) \right]^{-1} & V_0 = 0 \\ a \tanh \left[\frac{a\mu}{2L}(t - t_0) + a \tanh \left(\frac{E_{\text{surf}}(t_0)}{a} \right) \right] & V_0 \neq 0 \end{cases}} \quad (4.12)$$

$$a^2 = \frac{2e\bar{p}V_0}{\epsilon}. \quad (4.13)$$

Puisque la densité de charges sur la surface des électrodes de contact est $\sigma = \epsilon E_{\text{surf}}$, on calcule facilement le courant mesurable par différenciation de la charge des électrodes :

$$\boxed{i(t) = \begin{cases} \frac{-A\epsilon\mu}{2L} \left[\frac{1}{E_{\text{surf}}(t_0)} + \frac{\mu(t-t_0)}{2L} \right]^{-2} & V_0 = 0 \\ A\epsilon \frac{a^2\mu}{2L} \text{sech}^2 \left[\frac{a\mu}{2L}(t - t_0) + a \tanh \left(\frac{E_{\text{surf}}(t_0)}{a} \right) \right] & V_0 \neq 0 \end{cases}} \quad (4.14)$$

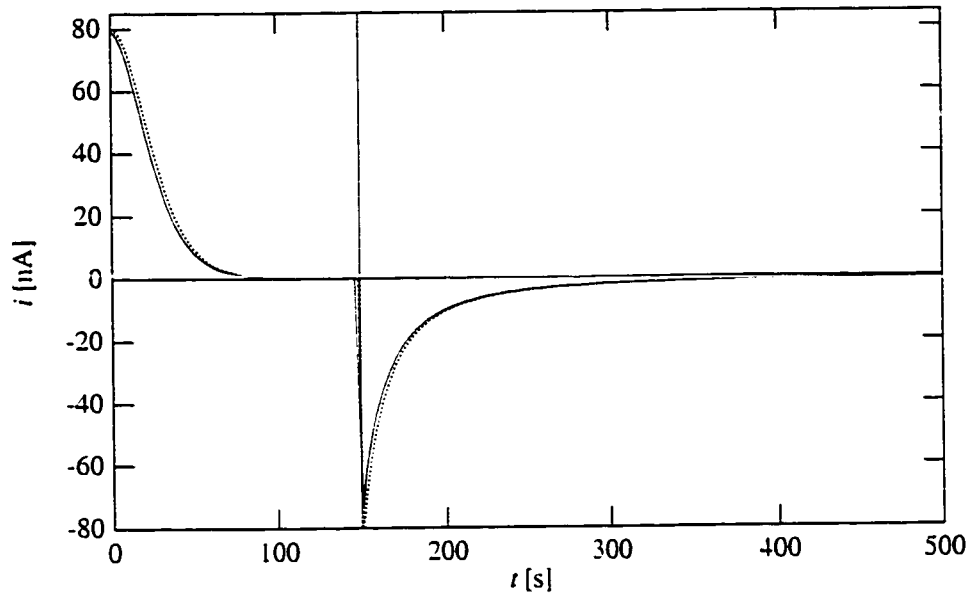


FIG. 4.7 – Courant des électrodes simulé lors d'un cycle polarisation/dépolarisation. Trait plein : selon le calcul numérique ; pointillé : selon l'équation 4.14. Les courants sont calculés pour une surface d'électrodes de 1 cm^2 .

où A est la surface des électrodes. Les relations sur $E_{\text{surf}}(t)$ décrivent effectivement les résultats obtenus par la modélisation numérique présentés à la figure 4.6. L'allure du courant, calculé selon les méthodes numérique et analytique, est montré à la figure 4.7.

On retient de ce modèle analytique simplifié et de la modélisation numérique présentée plus tôt que la dynamique de poling à un type de porteur de charge est relativement simple. La migration ionique à un type de porteur semble réversible : l'échantillon peut être ramené à sa configuration initiale par simple chauffage, éventuellement assisté par une faible tension inverse.

On remarque également que toutes les constantes de temps dérivées analytiquement dépendent de l'épaisseur de l'échantillon seulement selon le rapport μ/L , comme le montrent les équations 4.12 et 4.14. Une plus grande épaisseur est donc en tout point équivalente à une mobilité plus faible. Contrairement à l'intuition, l'épaisseur de l'échantillon affecte la dynamique du problème, mais pas la solution stationnaire, comme vu plus tôt.

TAB. 4.2 – Paramètres de la simulation de la figure 4.8.

Variable	Porteur 1 (rapide)	Porteur 2 (lent)
μ	$1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
D	$5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$
$\bar{p}$	10^{16} cm^{-3}	10^{16} cm^{-3}
L	$100 \text{ } \mu\text{m}$	

4.1.4 Modèle à deux porteurs

Dans les verres de silice que nous utilisons, on peut s'attendre à observer l'effet de plusieurs porteurs. Les ions de sodium, potassium, lithium ou autres ont des mobilités, des énergies d'activation et des concentrations différentes. Il convient donc d'étudier l'effet de deux porteurs sur la dynamique du poling. Les effets provenant de porteurs multiples pourraient expliquer les dynamiques complexes observées sur les résultats expérimentaux présentés plus loin dans ce chapitre.

Le tableau 4.2 montre les paramètres de simulation numérique utilisés pour étudier l'effet d'un second porteur. Les valeurs non indiquées sont les mêmes que dans le tableau 4.1. La mobilité de ce second porteur est choisie dix fois plus petite que celle du premier afin de mettre en évidence l'effet sur deux échelles de temps bien distinctes. Les concentrations sont choisies égales pour plus de simplicité d'interprétation. Les résultats sont présentés à la figure 4.8. La dépolarisation de ce même échantillon est montrée à la figure 4.9. Plusieurs observations peuvent être faites à partir de ces résultats :

- Le champ de surface élevé occasionné par le mouvement du porteur rapide (de concentration p_1) provoque le mouvement du porteur lent. La figure 4.10 montre le champ électrique à la surface de l'échantillon lors du cycle polarisation-dépolarisation, comparé au résultat analytique à un porteur. La courbe est très semblable au cas d'un seul porteur rapide de la figure 4.6. La même observation peut être faite sur le courant montré à la figure 4.11. L'échelle de temps est donc dominée par le porteur le plus rapide, et non le plus lent comme on aurait pu s'y attendre.
- La dynamique est telle qu'une déplétion totale du porteur rapide se fait sur une grande épaisseur. Le porteur lent s'empile juste derrière ce front de déplétion. Le résultat final est une zone de déplétion totale d'ions, et une zone électriquement neutre avec un empilement du porteur lent et une déplétion du porteur rapide.

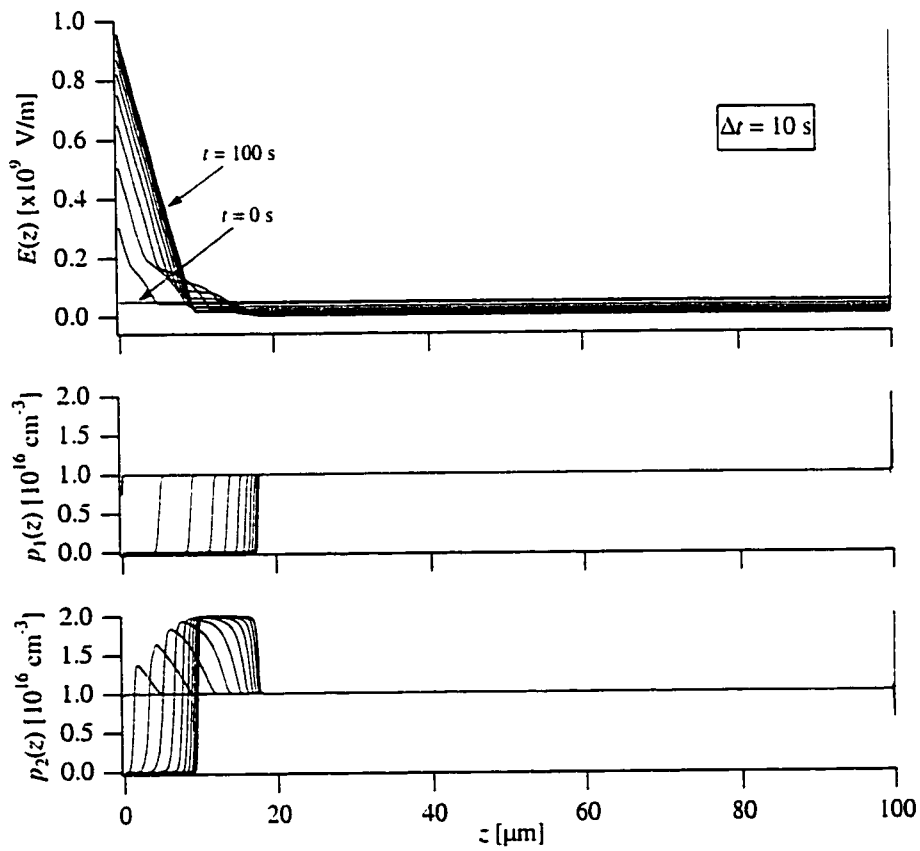


FIG. 4.8 – Évolution simulée de la distribution de champ électrique et des concentrations ioniques en fonction du temps, en présence de deux porteurs de charge. Les courbes représentent l'état toutes les dix secondes. Les paramètres de calcul sont donnés au tableau 4.2.

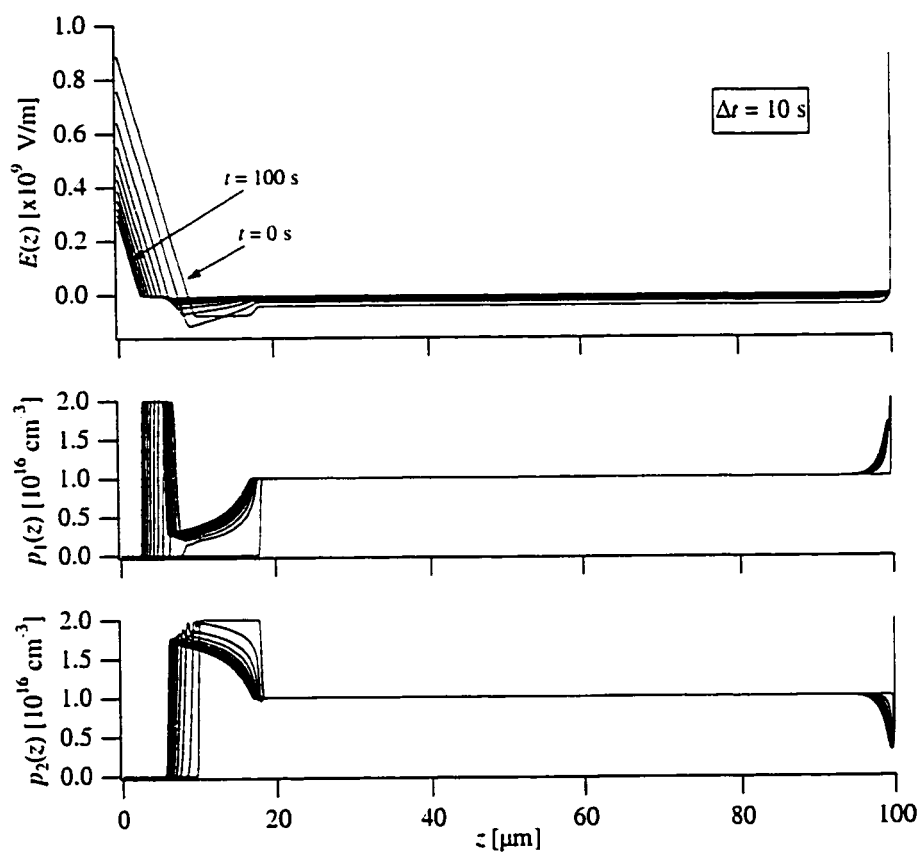


FIG. 4.9 – Simulation de la dépolarisation avec deux porteurs de charge. L'état initial de l'échantillon est tel qu'à la fin de la simulation de la figure 4.8. Les paramètres de simulation sont donnés au tableau 4.2.

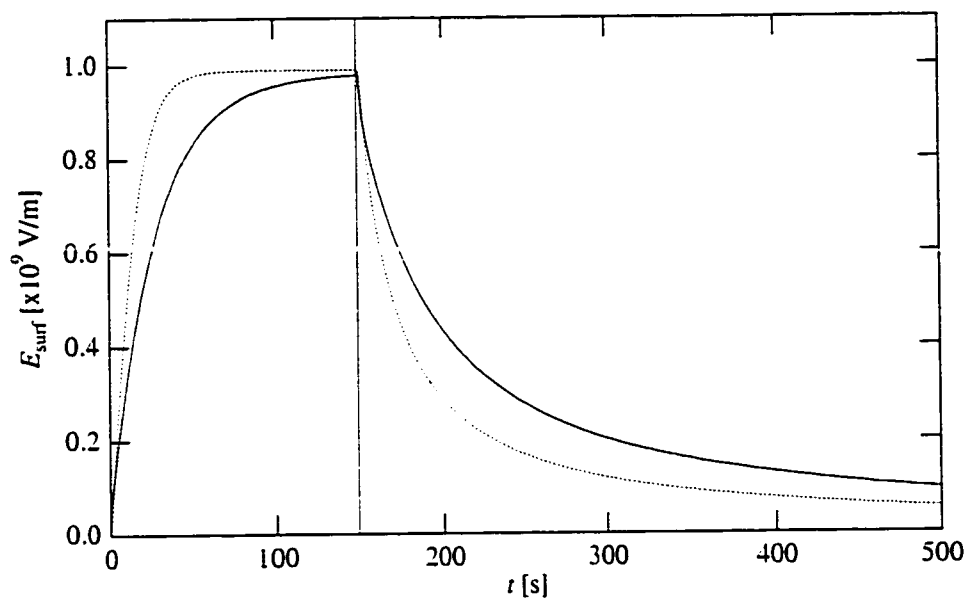


FIG. 4.10 – Champ électrique à la surface de l'échantillon lors du cycle simulé de polarisation/dépolarisation à deux porteurs. Trait plein : selon la simulation numérique ; pointillé : selon le calcul analytique de l'équation 4.12 avec $\bar{p} = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

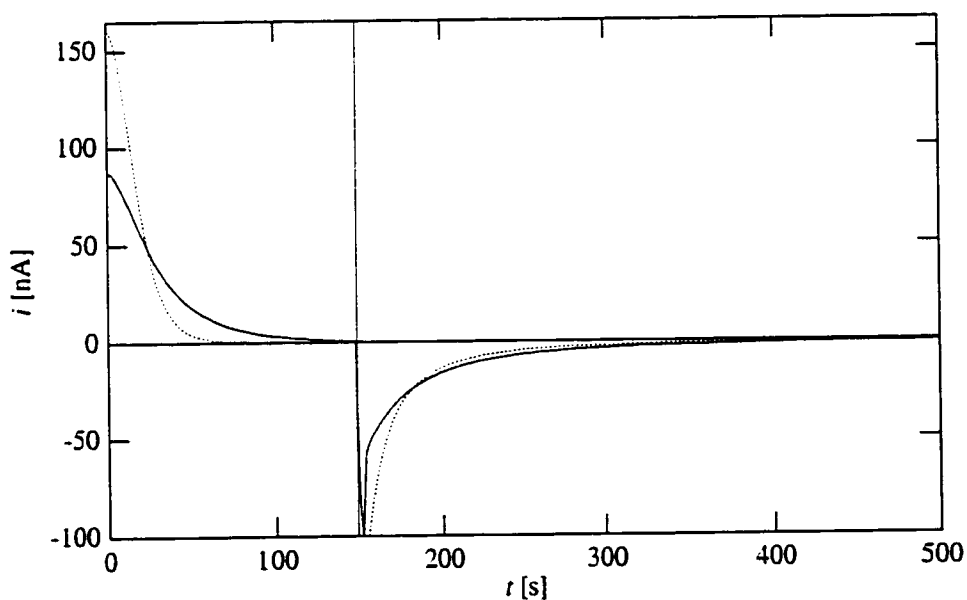


FIG. 4.11 – Courant des électrodes simulé lors d'un cycle polarisation/dépolarisation. Trait plein : selon la simulation numérique ; pointillé : selon le calcul analytique de l'équation 4.14 avec $\bar{p} = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

- Les distributions de champ électrique et de concentrations ioniques convergent vers un état stationnaire, comme attendu.
- L'échantillon ne revient pas à son état initial après dépolarisation. Le porteur rapide remplit la couche de charge nette négative, annulant ainsi le champ électrique dans l'échantillon. Un empilement du porteur lent demeure après dépolarisation.

Une fois le champ électrique ramené à zéro dans tout l'échantillon, seul le processus de diffusion peut répartir les ions uniformément dans l'échantillon. On peut évaluer le temps t_{diff} que prend le porteur lent à diffuser sur dix microns par le critère [32]

$$L_{\text{diff}} = 4\sqrt{Dt_{\text{diff}}} \quad (4.15)$$

où L_{diff} est la longueur de diffusion. Avec le coefficient de diffusion du porteur lent utilisé pour la simulation, on obtient $t_{\text{diff}} \approx 3,5$ h, que l'on peut comparer aux centaines de secondes nécessaires au poling avec les paramètres choisis. Le processus de diffusion est de plusieurs ordres de grandeurs moins efficace que la conduction pour le mouvement ionique dans nos conditions expérimentales typiques.

4.2 Résultats expérimentaux

Les mesures de courant ont été effectuées à l'aide du montage introduit à la section 2.2.3. Des séries de mesures ont été effectuées sur quatre échantillons de verres de la compagnie Hæraus Amersil, dont les caractéristiques sont données au tableau 4.3. Sur chaque échantillon, des séries isothermes de mesures de courant sont prises à des températures de 250, 300 et 350 °C, et des tensions allant de 1 à 5 kV. Une mesure de courant de polarisation thermo-stimulé (CPTS) et de courant de dépolarisation thermo-stimulé (CDTS) en rampes de température a également été faite sur l'Infra-sil n° 2.

4.2.1 Courants isothermes dans le Suprasil

La figure 4.12 montre le courant recueilli à l'anode lors d'une polarisation et dépolarisation de l'échantillon de Suprasil. Par convention, les courants positifs vont dans le sens du circuit source-échantillon-ampèremètre-masse. Lors des mesures de courant de polarisation, la tension a été augmentée graduellement à un taux approximatif

TAB. 4.3 – Paramètres des échantillons utilisés pour les mesures de courant.

	Infrasil n° 1	Infrasil n° 2	Suprasil
type	I	I	IV
L [μm]	1838	1842	1182
électrodes	Al 2 côtés+garde	Si(n), Al garde seul.	Al 2 côtés+garde
surface	0,68 cm^2	0,64 cm^2	0,68 cm^2
conc. Na [cm^{-3}]	$2,1 \cdot 10^{15}$		$1,1 \cdot 10^{14}$
conc. Li [cm^{-3}]	$7,0 \cdot 10^{15}$		$7,0 \cdot 10^{13}$
conc. K [cm^{-3}]	$9,9 \cdot 10^{14}$		$1,2 \cdot 10^{13}$
conc. Ca [cm^{-3}]	$1,2 \cdot 10^{15}$		$6,0 \cdot 10^{13}$
conc. Mg [cm^{-3}]	$2,0 \cdot 10^{14}$		$1,0 \cdot 10^{12}$
conc. Al [cm^{-3}]	$3,6 \cdot 10^{16}$		$9,0 \cdot 10^{13}$
conc. Cr [cm^{-3}]	$9,3 \cdot 10^{13}$		$4,7 \cdot 10^{12}$
conc. Cu [cm^{-3}]	$7,6 \cdot 10^{13}$		$7,6 \cdot 10^{12}$
conc. Fe [cm^{-3}]	$7,0 \cdot 10^{14}$		$1,7 \cdot 10^{13}$
conc. Ti [cm^{-3}]	$1,0 \cdot 10^{15}$		$5,0 \cdot 10^{13}$

Note : Les concentrations données sont des bornes supérieures spécifiées par le fabricant.

de 1 kV/25 s. Cette procédure facilite la mesure de la charge accumulée¹. Les courbes de dépolarisation représentent le courant à l'anode lorsque la tension est soudainement ramenée à zéro après obtention du régime permanent ou quasi-permanent en polarisation. Toutes les mesures ont été prises sur le même échantillon. Il est donc possible que les résultats soient significativement différents de ceux que l'on obtiendrait avec un échantillon vierge. Entre deux cycles polarisation/dépolarisation successifs à une température et tension données, un chauffage à 350 °C a été effectué pendant le temps nécessaire pour que le courant alors observé diminue à une valeur non significative. Cette procédure ne garantit pas que la distribution des ions soit constante avant chaque mesure. En effet, selon le modèle dynamique à deux porteurs de la section 4.1.4, les ions ne se redistribuent pas de façon uniforme lors de la dépolarisation. Il faudrait attendre des jours, voire des semaines, à 350 °C pour que la diffusion redistribue les ions, sans garantie que des effets secondaires ne viennent pas fausser les résultats.

¹Rétrospectivement, on remarque que cette procédure n'est pas très informative. Il est suggéré à ceux qui voudraient faire de telles mesures d'appliquer la tension soudainement, si possible en mesurant la charge totale du condensateur que forme l'échantillon à l'aide d'un électromètre, et d'utiliser un ampèremètre par la suite.

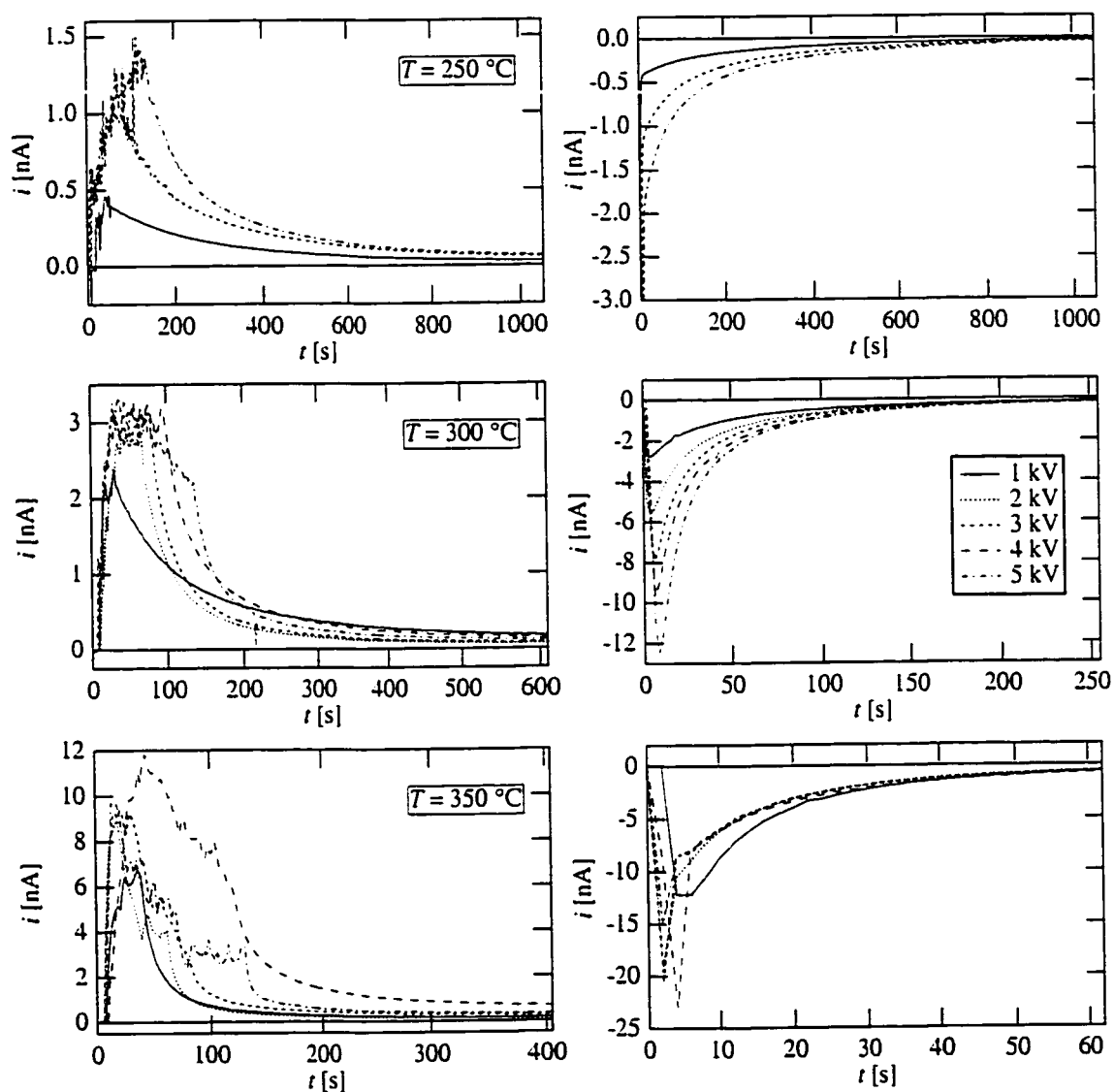


FIG. 4.12 – Courants de polarisation (gauche) et de dépolarisation (droite) mesurés sur un échantillon de Suprasil, à une température de 250, 300 et 350 °C (haut en bas), pour des tensions de 1 à 5 kV.

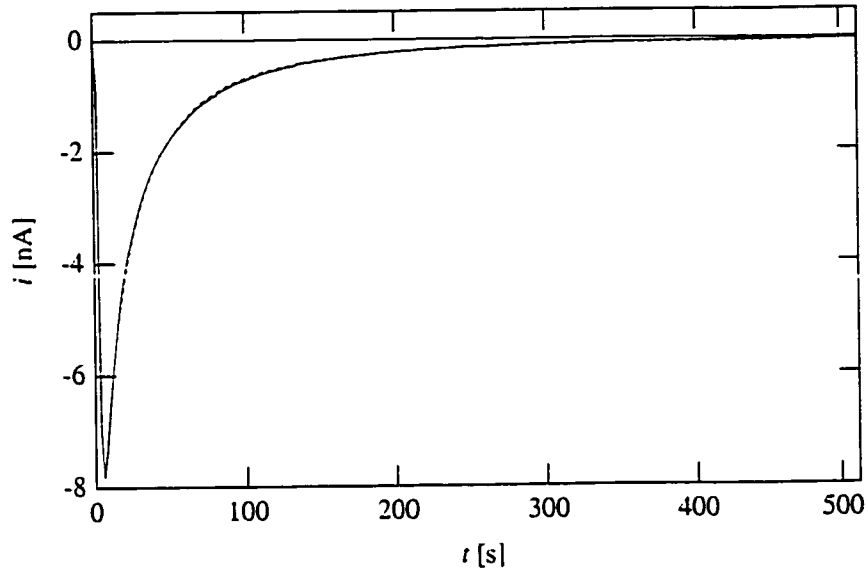


FIG. 4.13 - Courbe de dépolarisation du Suprasil à 300 °C. après polarisation avec 3 kV appliqués (trait plein) et lissage selon l'équation 4.14 (trait tireté).

Les courbes de polarisation observées ne suivent pas la dépendance en sech^2 de l'équation 4.14 attendue pour un ion. Plusieurs ions participent donc au courant observé. Ceci est particulièrement évident sur les mesures à 350 °C. où une chute très rapide du courant est suivie d'une relaxation beaucoup plus lente.

Les courbes en dépolarisation, par contre, sont moins affectées par la présence de porteurs de mobilités très différentes, puisque seul le porteur rapide se déplace de façon significative. On peut donc se servir de ces courbes pour analyse avec moins de difficulté. Les courbes de dépolarisation suivent très fidèlement le modèle prévu avec un porteur, comme le montre l'exemple de la figure 4.13. Toutes les courbes peuvent être représentées par la fonction de l'équation 4.14 avec $V = 0$, avec seulement deux paramètres libres : le champ de surface initial $E_{\text{surf}}(t_0)$ et le rapport $\mu/2L$. Les valeurs de ces paramètres obtenues par un lissage des courbes expérimentales sont regroupées au tableau 4.4. Les valeurs de la mobilité ionique μ plutôt que le rapport $\mu/2L$ sont montrées dans le tableau. Le modèle fournit des valeurs tout à fait vraisemblables de mobilité et de champ électrique de surface.

TAB. 4.4 – Paramètres tirés des courbes de dépolarisation du Suprasil.

T [°C]	V _{pol} [kV]	E _{surf} (t ₀) [V/m]	μ [m ² /Vs]
250	1	6,2 · 10 ⁷	1,1 · 10 ⁻¹³
250	3	1,1 · 10 ⁸	9,0 · 10 ⁻¹⁴
250	5	1,5 · 10 ⁸	8,2 · 10 ⁻¹⁴
300	1	8,3 · 10 ⁷	4,4 · 10 ⁻¹³
300	2	1,2 · 10 ⁸	4,3 · 10 ⁻¹³
300	3	1,5 · 10 ⁸	4,3 · 10 ⁻¹³
300	4	1,7 · 10 ⁸	3,8 · 10 ⁻¹³
300	5	2,0 · 10 ⁸	4,0 · 10 ⁻¹³
350	1	1,1 · 10 ⁸	1,5 · 10 ⁻¹²
350	2	9,8 · 10 ⁷	1,5 · 10 ⁻¹²
350	3	9,9 · 10 ⁷	1,2 · 10 ⁻¹²
350	4	1,0 · 10 ⁸	1,1 · 10 ⁻¹²
350	5	9,6 · 10 ⁷	1,4 · 10 ⁻¹²

4.2.1.1 Mobilité

La mobilité est supposée fonction de la température seulement. La mobilité tirée des mesures est effectivement constante à température constante. On peut obtenir l'énergie d'activation de la mobilité ionique et le préfacteur en traçant les mobilités mesurées comme sur la figure 4.14. Le graphique montré à cette figure est tracé de telle sorte qu'une mobilité satisfaisant l'équation 4.4 forme une droite. On en tire les paramètres

$$E_a = 0.80 \text{ eV} \quad (4.16)$$

$$\nu_0 \Delta z^2 = 2.0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (4.17)$$

La fréquence d'essai ν_0 devrait être du même ordre de grandeur que la fréquence des phonons de la matrice de silice, que l'on peut obtenir directement du spectre d'absorption dans l'infra-rouge lointain montré à la figure 1.1, page 6. Ces fréquences de phonon se situent dans l'intervalle 10–30 THz. En utilisant ces fréquences dans l'équation 4.17, on peut évaluer la longueur moyenne de saut des ions à

$$\Delta z = 0,8\text{--}1,4 \text{ \AA}.$$

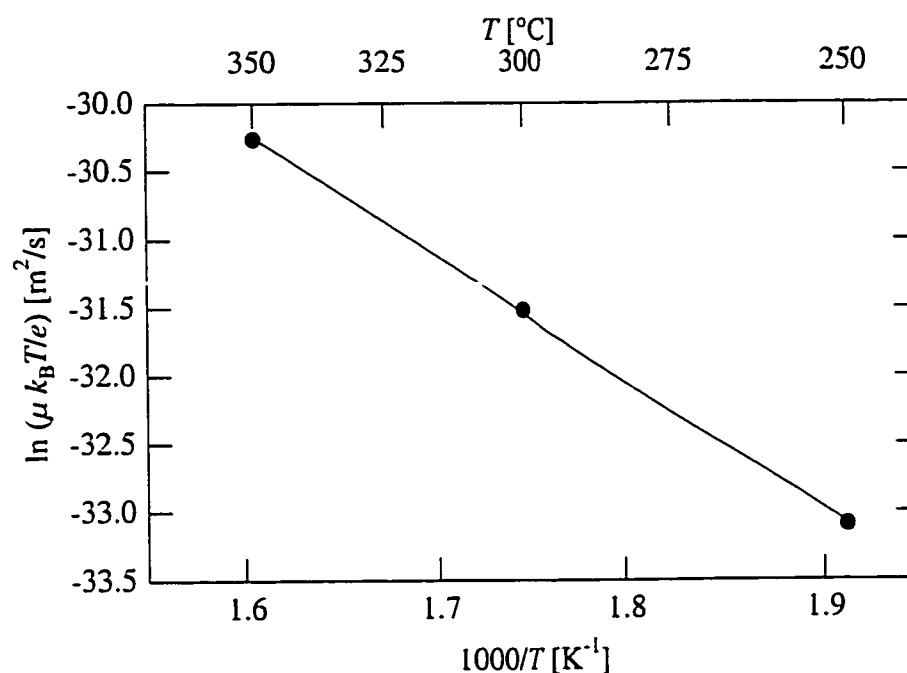


FIG. 4.14 – Graphique logarithmique de la mobilité ionique dans le Suprasil tirée du tableau 4.4.

4.2.1.2 Concentration ionique

Le champ électrique de surface au début de la dépolarisation monte avec la tension de polarisation. Le modèle de PROCTOR prédit que ce champ varie comme la racine carrée de la tension (équation 3.20). La figure 4.15 montre graphiquement ce champ de surface du tableau 4.4. Le champ suit la dépendance prévue en racine carrée, sauf à 350 °C où il semble constant en fonction de la tension. Il est possible qu'à cette température, une autre espèce ionique puisse migrer sous l'influence d'un champ électrique au dessus du seuil E_μ introduit à la section 4.1.1. Le seuil E_μ de cet ion peu mobile correspondrait alors à la valeur de 10^8 V/m de la figure 4.15, proche de la valeur estimée de $2 \cdot 10^8$ V/m à la section 4.1.1 pour ce genre de seuil. Les séries à 250 et 300 °C permettent de déduire la concentration d'ions participant au courant. À l'aide de l'équation 3.20, on détermine cette concentration à $4,6 \cdot 10^{14}$ cm⁻³ avec la courbe à 250 °C et à $7,6 \cdot 10^{14}$ cm⁻³ avec celle à 300 °C. La différence entre ces deux valeurs peut être attribuée à des imperfections des modèles, à la contribution d'un second porteur à 300 °C ou à l'histoire de l'échantillon après plusieurs cycles en température et tension. La concentration déterminée semble élevée par rapport à

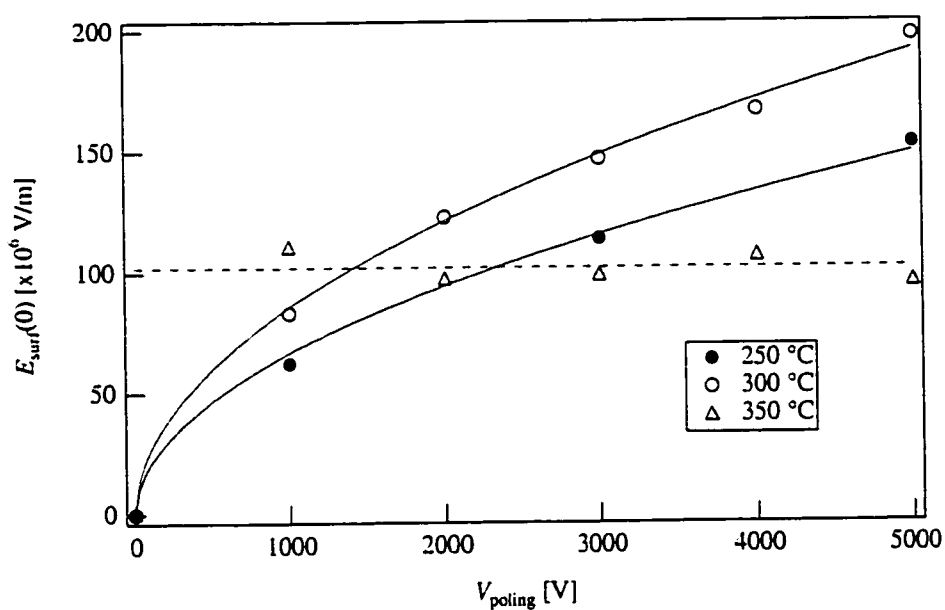


FIG. 4.15 - Champ électrique de surface déduit de l'analyse de dépolarisation sur l'échantillon de Suprasil en fonction de la tension de poling pour trois températures. Les lignes pleines représentent le meilleur lissage d'une racine carrée, dépendance prévue par le modèle de PROCTOR. Le trait en tiret met en évidence la constance apparente du champ de surface à 350 °C.

la concentration des atomes alcalins pris individuellement, telle que spécifiée par le fabricant (voir tableau 4.3). Il est possible que tous les ions alcalins s'éloignent de l'anode et participent à l'augmentation du champ électrique de surface. Les porteurs plus lents détectés à 350 °C pourraient faire partie d'autres groupes atomiques : calcium et magnésium (Ca^{2+} et Mg^{2+}), aluminium et métaux de transition sous forme ionique, ou même des molécules telles que H_3O^+ déjà suggérées [13].

4.2.1.3 Comparaison avec les mesures optiques

Les concentrations ioniques évaluées par les mesures de courant permettent d'évaluer l'épaisseur de la couche de déplétion, toujours dans le cadre du modèle de PROCTOR, grâce à l'équation 3.22. L'application numérique avec la concentration déterminée à 300 °C donne une épaisseur de la couche de déplétion de 50 μm à une tension de poling de 3 kV. Cette valeur correspond assez bien avec l'épaisseur de 23 μm déterminée par mesure optique dans un échantillon de Suprasil de 320 μm d'épaisseur à la section 3.1.1. En effet, si le champ électrique décroît linéairement, l'épaisseur déterminée par mesure optique devrait être inférieure à l'épaisseur de la couche de déplétion, puisque le champ électrique tend vers zéro à la frontière de cette dernière. Si le champ électrique est constant plutôt que décroissant linéairement, l'épaisseur de la couche où il est concentré doit en effet être deux fois plus petite que celle déterminée à partir de l'équation 3.22.

L'amplitude du coefficient $\chi^{(2)}$ peut également être évaluée dans le cadre du modèle $\chi^{(3)}E_{\text{dc}}$. Le tableau 4.4 donne une valeur de $E_{\text{surf}} = 1,5 \cdot 10^8 \text{ V/m}$ à une tension de 3 kV et une température de 300 °C, soit des paramètres semblables à ceux utilisés pour le poling de l'échantillon de Suprasil testé optiquement. Selon l'équation A.90, le modèle prédit une valeur de $\chi^{(2)} = 0,09 \text{ pm/V}$, soit du même ordre de grandeur que la valeur de 0,02 pm/V déterminée par les franges de Maker, si on tient compte du fait que le coefficient estimé par mesure de courant suppose un champ électrique maximal en surface, alors que la mesure optique suggère un champ plus constant.

4.2.2 Courants isothermes dans Infrasil n° 2

La figure 4.16 montre les courants de polarisation et de dépolarisation dans l'échantillon d'Infrasil n° 2, mesurés selon la même procédure que sur le Suprasil. Les contacts se font par des électrodes d'aluminium évaporées sur la surface de l'échantillon. Les

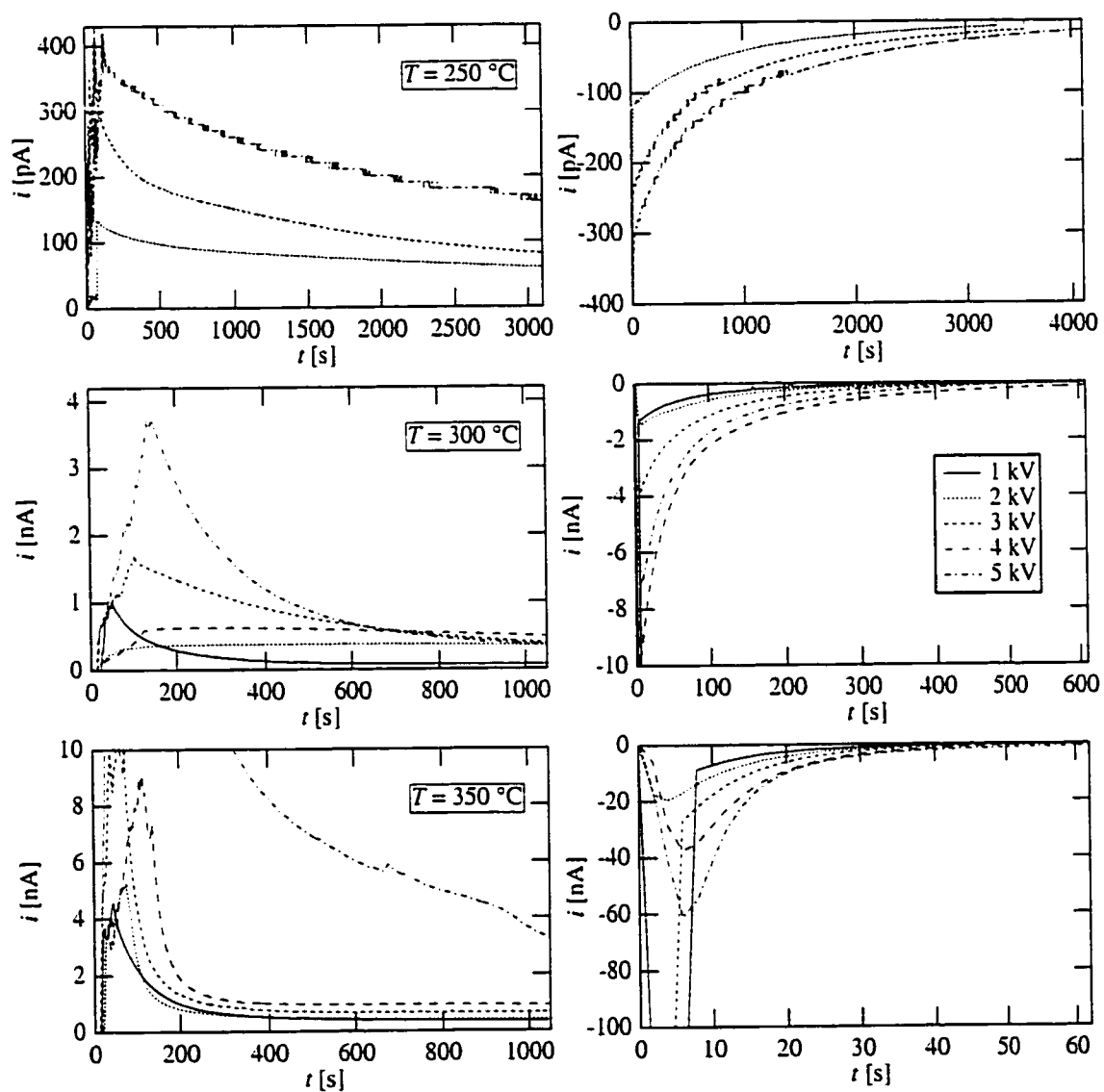


FIG. 4.16 – Courants de polarisation (gauche) et de dépolarisation (droite) mesurés sur l'échantillon de Infrasil n° 2, à une température de 250, 300 et 350 °C (haut en bas), pour des tensions de 1 à 5 kV.

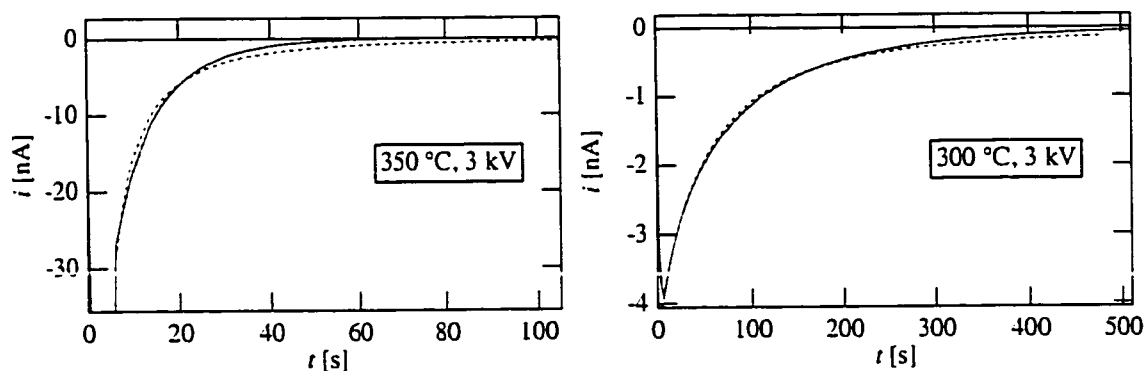


FIG. 4.17 - Exemples de lissage (trait tireté) des courbes de dépolarisation mesurées sur l'Infrasil n° 2 (trait plein) pour deux températures. Les lissages à 300 °C et moins (non montrés) donnent de meilleurs résultats qu'à 350 °C.

courants de polarisation sur cet échantillon ont un comportement plus erratique que sur le Suprasil. Ces courbes dépendent manifestement de l'histoire thermique de l'échantillon. La charge totale fournie aux électrodes pendant la mesure est de l'ordre de la fraction du microCoulomb à quelques microCoulombs. On observe également que, pour la plupart des courbes, le courant ne décroît pas vers zéro de façon manifeste. Il semble plutôt tendre vers une valeur constante, ou décroître sur une échelle de temps plus longue que le temps de mesure. C'est un signe de la présence d'un porteur beaucoup plus lent et de concentration plus élevée que les porteurs principaux, comme en témoignent la plus grande concentration d'impuretés (tableau 4.3) et la charge importante fournie aux électrodes. Les courbes de dépolarisation sont plus reproductibles et semblent suivre une loi systématique. Les courbes de dépolarisation suivent bien le modèle de l'équation 4.14 à 250 et 300 °C. Le lissage des courbes à 350 °C, par contre, ne donne pas un résultat qualitativement satisfaisant. Des exemples de ces lissages sont montrés à la figure 4.17. Les paramètres de ces lissages sont néanmoins présentés au tableau 4.5. Les valeurs de champ électrique de surface n'ont pas une dépendance monotone avec la tension de polarisation. Les mobilités ne sont pas constantes à une température donnée. Le modèle analytique de polarisation-dépolarisation à un type de porteur ne fonctionne donc pas bien sur l'échantillon d'Infrasil, peut-être à cause d'un porteur très lent mais de concentration beaucoup plus élevée que les porteurs rapides.

TAB. 4.5 – Paramètres tirés des courbes de dépolarisation de l'Infrasil n° 2.

T [°C]	V _{pol} [kV]	E _{surf} (t ₀) [V/m]	μ [m ² /Vs]
250	2	7,3 · 10 ⁷	4,5 · 10 ⁻¹⁴
250	3	1,3 · 10 ⁸	2,3 · 10 ⁻¹⁴
250	5	1,9 · 10 ⁸	1,5 · 10 ⁻¹⁴
300	1	6,6 · 10 ⁷	5,8 · 10 ⁻¹³
300	2	1,0 · 10 ⁸	2,6 · 10 ⁻¹³
300	3	2,0 · 10 ⁸	1,8 · 10 ⁻¹³
300	4	4,1 · 10 ⁸	1,0 · 10 ⁻¹³
300	5	3,2 · 10 ⁸	1,3 · 10 ⁻¹³
350	1	9,0 · 10 ⁷	5,3 · 10 ⁻¹²
350	2	1,4 · 10 ⁸	3,2 · 10 ⁻¹²
350	3	2,2 · 10 ⁸	2,2 · 10 ⁻¹²
350	4	3,6 · 10 ⁸	1,5 · 10 ⁻¹²
350	5	5,4 · 10 ⁸	1,7 · 10 ⁻¹²

4.2.3 Courants isothermes dans Infrasil n° 1

La différence essentielle entre les deux échantillons d'Infrasil testés réside dans la nature des électrodes utilisées. Les tests sur l'échantillon n° 1 ont été effectués avec des électrodes d'aluminium évaporées sur les surfaces, tandis que des électrodes de silicium dopé *n* ont été utilisées sur l'échantillon n° 2. La comparaison des courbes de courant permet donc de tester l'effet des électrodes sur le poling. La figure 4.18 montre effectivement que les courants de polarisation sur l'échantillon n° 1 sont qualitativement différents de ceux de l'échantillon n° 2. On y voit une inversion du courant après un certain temps, tant en polarisation qu'en dépolarisation. Il s'agit d'un résultat très surprenant, puisque l'échantillon fournit de l'énergie à la source de tension lorsqu'il produit un courant inverse pendant la polarisation. La charge totale fournie aux électrodes semble même être négative dans certaines conditions, comme montré à la figure 4.19. Ces observations sont particulièrement étonnantes compte tenu du fait que l'énergie fournie à l'échantillon par la source de tension s'exprime

$$W_{\text{source}} = \int_0^t V_0 dQ = V_0 Q(t).$$

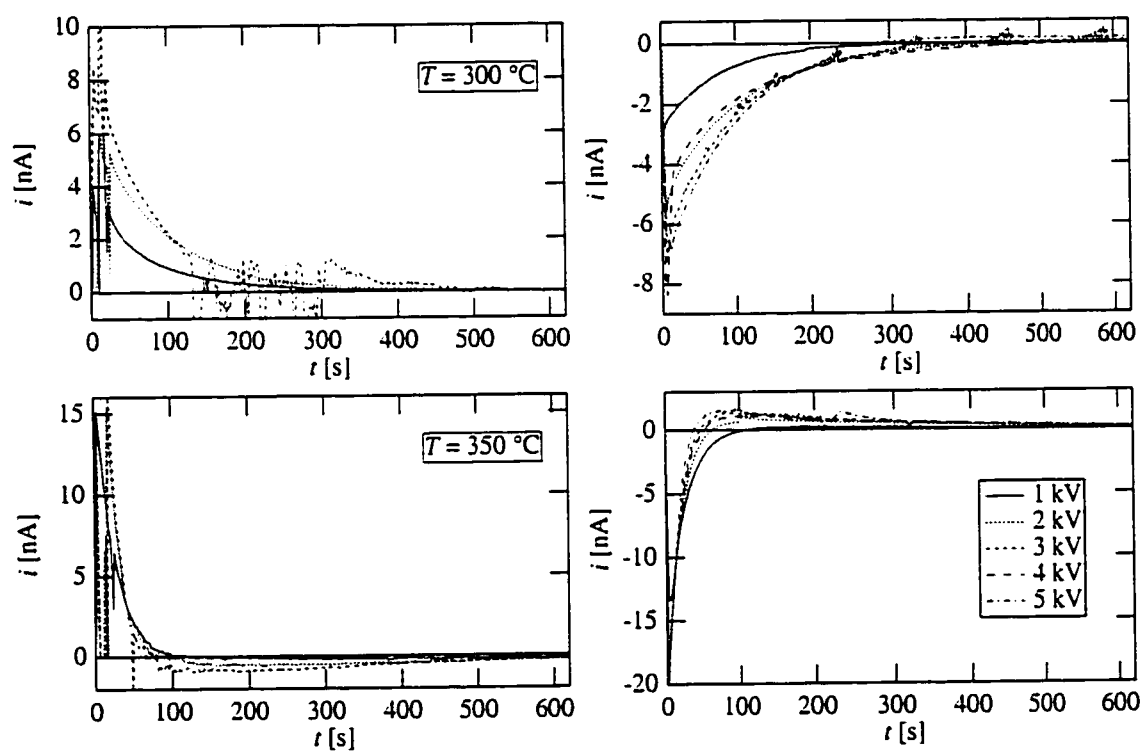


FIG. 4.18 – Courant de polarisation (à gauche) et de dépolarisation (à droite) dans l'échantillon d'Infrasil n° 1, à 300 et 350 °C (resp. haut et bas).

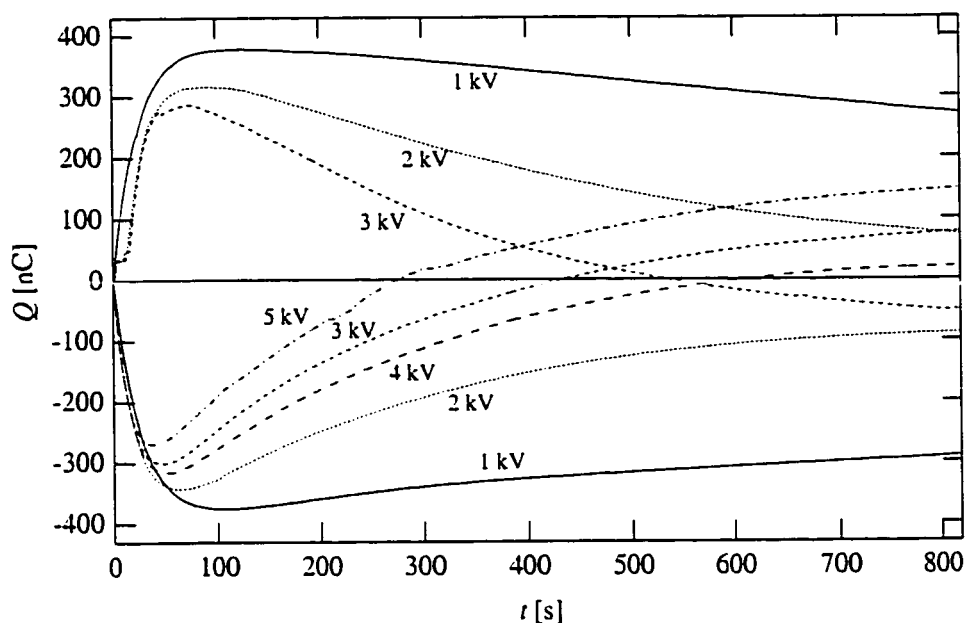


FIG. 4.19 - Charge électrique de la cathode calculée par intégration du courant lors de la polarisation (haut) et de la dépolarisation (bas) de l'échantillon Infrasil n° 1 à 350 °C.

L'échantillon ne semble donc pas stocker de l'énergie à la fin de la polarisation, ce qui contredit le fait que l'énergie interne de l'échantillon est

$$U_{\text{éch}} = \frac{\epsilon A}{2} \int_0^L E^2 dz.$$

Cette énergie interne devrait être élevée lorsque le champ électrique est concentré sur un petit volume de l'échantillon. Puisqu'on observe l'inversion des courants seulement sur l'échantillon d'Infrasil ayant des électrodes d'aluminium évaporées, et pas sur celui testé avec des électrodes de silicium, on en déduit que ces courants inverses proviennent probablement d'un effet d'interface entre l'échantillon et l'électrode. La résolution de ce mystère demanderait d'autres recherches; il ne semble pas y avoir d'explication simple à l'observation de ces courants inverses. Par exemple, la migration possible d'ions à travers l'interface échantillon-électrode ne produit pas de courant net sur l'ampèremètre.

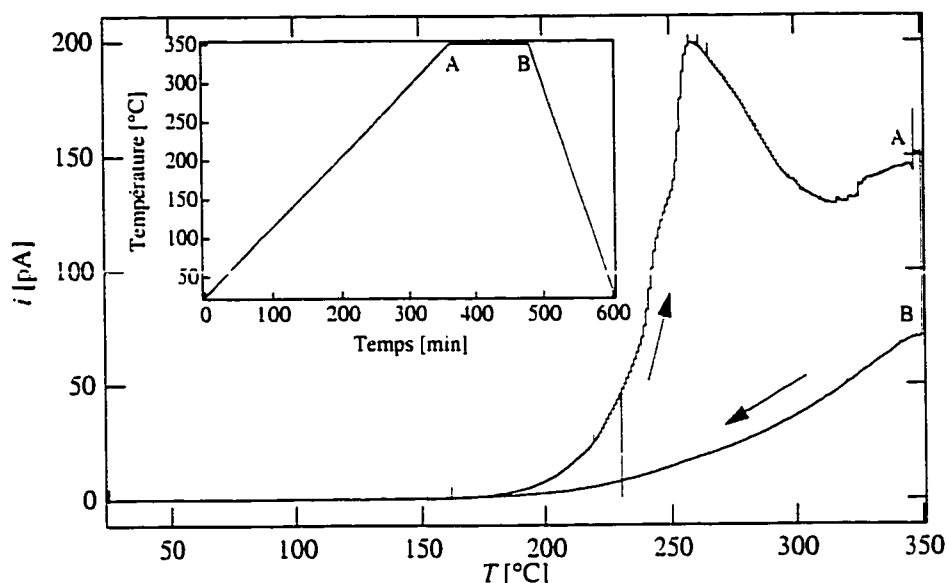


FIG. 4.20 – Courant de polarisation thermo-stimulé dans l'échantillon d'Infrasil n° 2. La tension appliquée est de 4 kV.

4.2.4 Rampe de température sur l'Infrasil n° 2

Les mesures de courant pendant que la température varie linéairement permettent de déterminer la dépendance en température de la conductivité, et quelquefois combien de porteurs différents participent au courant. La figure 4.20 montre ce courant de polarisation thermo-stimulé (CPTS) dans l'échantillon d'Infrasil n° 2 avec un potentiel de 4 kV appliqué. Le courant croît naturellement avec la température, et atteint un maximum lorsque les porteurs thermo-stimulés approchent de leur position d'équilibre. La remontée du courant à plus haute température indique la présence de porteurs moins mobiles, nécessitant des températures plus élevées que 350 °C pour arriver à leur position d'équilibre en moins de quelques heures. La charge totale mesurée à la cathode pendant cette mesure est de 2,0 μC .

On peut déterminer à partir des mesures de CPTS l'énergie d'activation des porteurs observés. Selon la théorie de la section 4.1.1, la mobilité doit avoir la dépendance en température indiquée par l'équation 4.4. Le courant mesuré a la même dépendance en température que la mobilité. Il devrait donc suivre la même loi. La figure 4.21 montre la courbe de CPTS normalisée de telle façon que les segments satisfaisant l'équation 4.4 soient représentés par une droite. La montée initiale du courant suit effectivement une droite entre 170 et 220 °C indiquant une énergie d'activation de

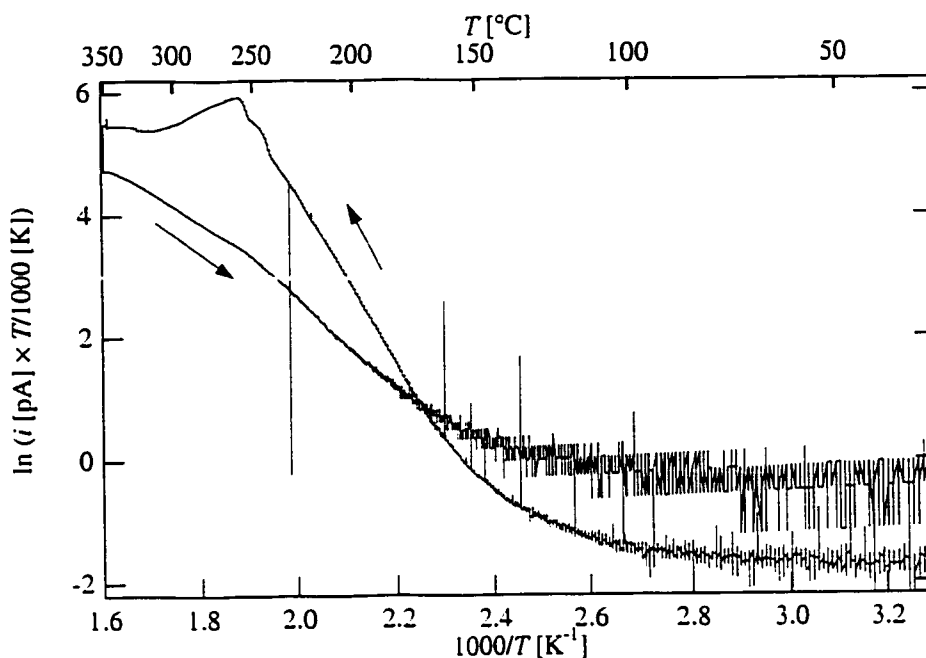


FIG. 4.21 – Courant thermo-stimulé de polarisation dans un échantillon d'Infrasil normalisé pour l'analyse des énergies d'activation.

1,2 eV. Lors de la descente en température, l'énergie d'activation subit un saut visible à 255 °C. On la détermine comme 0,42 eV au dessus et 0,67 eV en dessous de cette température. Le courbe montre également quelques accidents lors de la montée en température autour de 255 °C. Des changements de propriétés semblables dans les verres ont déjà été observés par d'autres auteurs [1, et réf. citées]. Ils sont corrélés à la température de transition de phase $\beta \rightarrow \alpha$ de la cristobalite. La structure même de la matrice de silice semble donc changer, modifiant du même coup le comportement des ions qui s'y déplacent.

Après la mesure de CPTS, l'échantillon a été rechauffé de façon graduelle avec une tension appliquée nulle. Le courant de dépolarisation thermo-stimulé (CDTS) alors obtenu est montré à la figure 4.22. Contrairement à la convention utilisée plus tôt, le courant est positif s'il est en sens inverse du courant de polarisation. À basse température, ce courant est négatif (non visible sur la figure 4.22) au début et à la fin de la mesure. À plus haute température, on observe la montée attendue du courant jusqu'à un maximum à 264 °C. Par contre, on n'observe pas l'apparition d'une seconde montée à plus haute température telle que sur la courbe de polarisation. Ceci s'explique par le fait qu'un porteur rapide se redistribue dans l'échantillon de

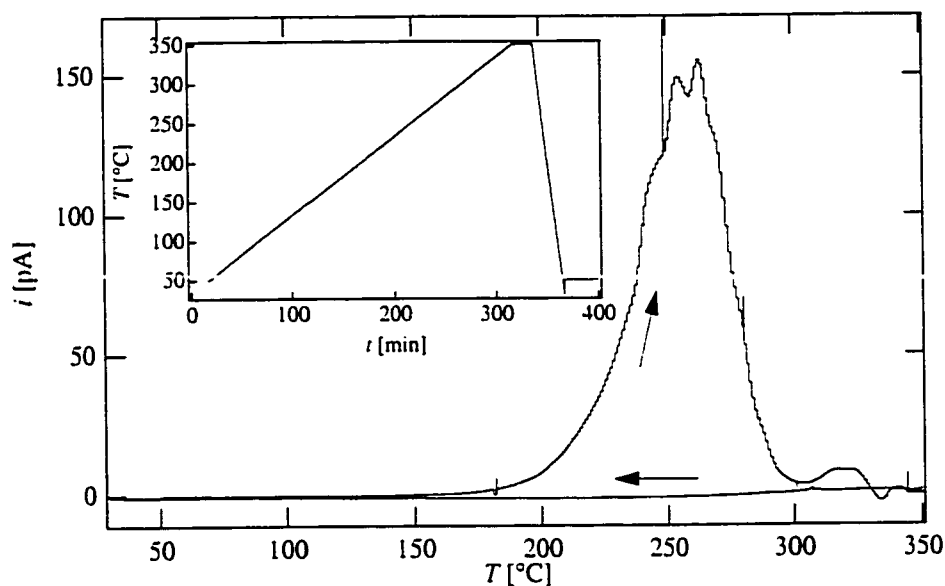


FIG. 4.22 – Courant thermo-stimulé de dépolarisation dans un échantillon d'Infrasil.

telle sorte que le champ électrique y est nul partout, prévenant ainsi le mouvement d'un porteur plus lent. On peut donc supposer que l'échantillon est complètement dépolarisé à 300 °C, mais que les distributions ioniques ne sont pas uniformes. La charge totale accumulée sur toute la mesure est de $0.42 \mu\text{C}$. On peut obtenir de ces mesures une nouvelle évaluation de l'énergie d'activation selon la même procédure que précédemment. La courbe de CDTs logarithmique est montrée à la figure 4.23. Les passages du courant par zéro sont visibles comme des singularités où le logarithme tend vers $-\infty$. La pente de la courbe lors de la croissance de la température donne une énergie d'activation de 1,3 eV, proche de la valeur de 1,2 eV déterminée par mesure de CPTS.

Résumé

Un modèle simplifié du mouvement de porteurs piégés dans des puits de potentiel mène à la conclusion que la mobilité est constante à faible champ électrique et augmente de façon exponentielle pour des champs électriques de l'ordre de 10^8 V/m .

Le modèle de conduction dynamique à un seul porteur prédit une convergence monotone vers la solution stationnaire du modèle de PROCTOR. Le courant attendu à température constante a une forme $\text{sech}^2(t)$ en polarisation est en $1/(1+t)^2$ en

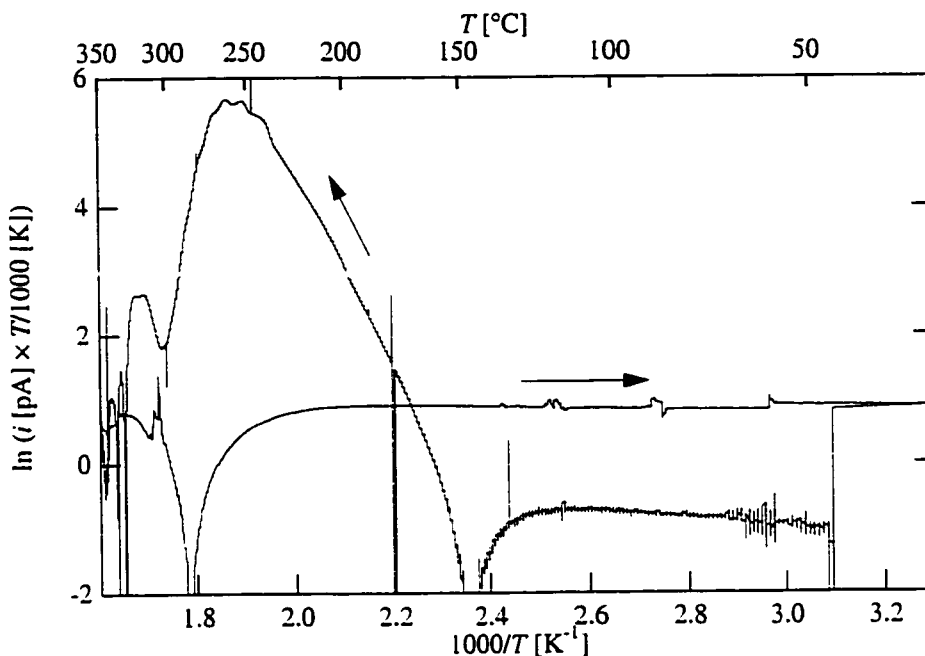


FIG. 4.23 – Courant thermo-stimulé de dépolarisation dans un échantillon d'Infrasil normalisé pour l'analyse des énergies d'activation.

dépolarisation.

Le modèle de conduction à deux porteurs montre une dynamique plus complexe. Lors de la polarisation, le mouvement du porteur rapide crée une concentration du champ électrique près de l'anode, causant le mouvement du porteur plus lent. Après polarisation, un empilement du porteur lent se crée juste derrière le front de déplétion du porteur rapide. En dépolarisation, le porteur rapide crée l'annulation du champ électrique. L'échantillon ne revient pas à son état d'origine. Le temps de diffusion nécessaire pour ramener l'échantillon à l'état initial est de l'ordre de plusieurs heures, voire de plusieurs jours.

Les résultats expérimentaux de mesure de courant de polarisation et de dépolarisation thermo-stimulé (CPTS et CDTS) permettent de déterminer la mobilité et la concentration des porteurs. Les mobilités trouvées sont comparables aux mobilités des ions alcalins dans la silice rapportées dans la littérature [1].

Les concentrations déterminées par mesures de courant à 300°C et moins sont du même ordre de grandeur que celles des métaux alcalins spécifiées par le fabricant. D'autres porteurs, de concentration beaucoup plus grande, sont détectables à plus haute température.

Les électrodes peuvent jouer un rôle important dans le processus de poling. Des courants de polarisation et de dépolarisation changeant de signe spontanément sont observés seulement sur l'Infrasil avec des électrodes d'aluminium évaporées. Le même type d'électrodes sur le Suprasil n'a pas causé ces courants inverses. Le phénomène est probablement dû à des conditions où les électrodes sont non bloquantes, donc perméables à des espèces ioniques.

Les valeurs de susceptibilité $\chi^{(2)}$ près de la surface anodique et de l'épaisseur de cette couche déterminée par mesures de courant correspondent bien aux mêmes valeurs mesurées par mesure optique. La concordance entre les deux supporte la théorie du $\chi^{(3)}-E_{dc}$ comme origine des $\chi^{(2)}$ dans les verres.

Chapitre 5

Électrostriction

L'électrostriction est un effet opto-mécanique : c'est la tendance naturelle de tout matériau à se contracter sous l'effet d'un champ électrique statique ou optique. Cette contraction implique également une augmentation de l'indice de réfraction puisque la densité du matériau augmente. L'électrostriction peut donc agir comme médiateur permettant d'affecter l'indice que voit un signal optique par lui-même (effet Kerr optique), un autre signal optique ou un champ statique. C'est également le médiateur de l'effet Brillouin. On peut décrire la conséquence de l'électrostriction sur la propagation de signaux optiques par un tenseur $\chi^{(3)}$. La présence de tout un chapitre sur l'électrostriction dans une thèse sur les non-linéarités de second ordre se justifie par les conséquences de cet effet sur les applications électro-optiques, de deuxième ordre comme de troisième ordre.

La mesure expérimentale de la symétrie du tenseur $\chi^{(2)}$ dans les verres polés constitue la seule technique purement optique permettant de différencier lequel des modèles, $\chi^{(3)}E^{DC}$ ou alignement de dipôles, décrit correctement l'origine des $\chi^{(2)}$ dans les verres. Cette technique repose sur le fait que la symétrie du tenseur $\chi^{(3)}$ est bien connue. Le modèle $\chi^{(3)}E^{DC}$ prédit donc une symétrie unique pour $\chi^{(2)}$. L'observation d'une symétrie différente validerait le modèle d'alignement de dipôles ; l'observation de cette symétrie ne serait pas concluante.

Cet argument s'applique dans la mesure où la symétrie du tenseur $\chi^{(3)}$ est vraiment connue avec précision. Cependant, quelques inconsistances ont été observées lors de la mesure de tenseurs $\chi^{(3)}$ ces dernières années. Ces mesures ont été effectuées dans un contexte non relié au poling de verres, mais ont des conséquences directes sur les modèles fondamentaux et les applications. L'électrostriction a été identifiée comme

l'effet majeur contribuant au bris de la symétrie prévue de $\chi^{(3)}$ dans les fibres optiques [33]. Une mesure du temps de réponse de l'effet électrostrictif [34] donne un résultat surprenant de 3 ns pour la géométrie utilisée. Un temps plus long (une fraction de ms) est typiquement attendu pour des effets mécaniques.

Les sections qui suivent contiennent d'abord une exposition des arguments théoriques habituellement invoqués pour prédire la symétrie de $\chi^{(3)}$ dans les matériaux amorphes. Ensuite suit une revue des expériences récentes montrant que cette symétrie n'est pas toujours respectée, et que l'électrostriction contribue de façon majeure au bris de cette symétrie. Un modèle permettant d'évaluer la contribution électrostrictive au tenseur $\chi^{(3)}$ est présenté, et appliqué des expériences citées et des mesures sur une fibre optique. Les conséquences sur les applications de modulation électro-optique des verres polés sont enfin discutées.

5.1 Symétries de $\chi^{(3)}$ dans les verres

Les tenseurs de susceptibilité électrique dans tout matériau présentent plusieurs symétries, conséquences de différentes propriétés physiques ou mathématiques : symétrie du matériau, principe de causalité, temps de réponse, etc. Les symétries s'appliquant aux matériaux amorphes, et aux verres de silice en particulier sont présentées ici.

5.1.1 Symétrie intrinsèque

Tout tenseur de susceptibilité électrique satisfait la relation de *symétrie intrinsèque*. Cette symétrie provient d'un argument mathématique, du fait qu'il est possible de décrire exactement le même processus non-linéaire avec plusieurs écritures du tenseur. Par exemple,

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_2, \omega_1). \quad (5.1)$$

On peut permuer les fréquences du tenseur dans la mesure où on permute les indices correspondants. Cette symétrie est toujours respectée.

5.1.2 Symétrie du matériau

Les tenseurs de susceptibilité doivent respecter des symétries correspondant à celles du matériau décrit. Les verres sont amorphes, donc statistiquement isotropes vus d'un point quelconque dans le matériau. Les tenseurs doivent donc rester inchangés après une rotation d'un angle arbitraire des axes de coordonnées. Les matériaux amorphes ont en fait la plus grande symétrie de tous les matériaux. Ils ont également $\chi^{(2)} = 0$ puisqu'ils ont la symétrie d'inversion. Les $\chi^{(3)}$ respectent dans les matériaux isotropes les relations

$$\chi_{iiii}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{jjjj}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (5.2)$$

$$\chi_{iijj}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{iikk}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (5.3)$$

$$\chi_{ijij}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{ikik}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (5.4)$$

$$\chi_{ijji}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{ikki}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (5.5)$$

$$\chi_{iiii}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{iijj}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) + \chi_{ijij}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) + \chi_{ijji}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \quad (5.6)$$

où $i, k \neq j$ prennent les valeurs x, y ou z . Tous les autres éléments du tenseur sont nuls.

5.1.3 Symétrie de Kleinmann

La symétrie de Kleinmann consiste à dire que le tenseur de susceptibilité n'a pas de dispersion, donc est indépendant des fréquences. On peut donc échanger des fréquences sans échanger les indices correspondants

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_2, \omega_1). \quad (5.7)$$

Cette condition revient à dire que la réponse du matériau aux champs optiques est instantanée. En effet, si

$$\chi_{ijk}^{(2)}(t_1, t_2) = \bar{\chi}_{ijk}^{(2)}, \quad (5.8)$$

on trouve par l'équation A.30

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \bar{\chi}_{ijk}^{(2)} = \text{Constante} \quad (5.9)$$

Plus précisément, la symétrie de Kleinmann suppose que le temps de réponse du matériau est très petit par rapport à la période optique. Ceci équivaut à dire que les fréquences optiques sont très loin de toute résonance ; les échelles de temps d'une période optique et temps de réponse du matériau ne sont pas du même ordre de grandeur.

D'une façon générale, lorsqu'on travaille à des fréquences loin des résonances, seuls les processus à temps de réponse plus petits qu'une période optique entrent en jeu. Par exemple, l'indice de réfraction du verre pour les longueurs d'onde visibles est essentiellement déterminé par son spectre d'absorption UV. La constante diélectrique d'un isolant aux fréquences électroniques est déterminée à la fois par son spectre d'absorption UV et par le spectre infrarouge, associé à des vibrations du réseau. Il faut donc utiliser la relation de Kleinmann avec circonspection. Il est généralement vrai qu'un $\chi^{(n)}$ a peu de dispersion dans une région de transparence. Par contre, il ne faut pas supposer que χ reste inchangé pour des fréquences de part et d'autre d'une région de forte absorption. La symétrie ne s'utilise donc en pratique que pour des domaines de fréquences où le matériau est transparent.

5.1.4 Symétrie résultante dans les verres

Dans les verres de silice, la symétrie intrinsèque et la symétrie des matériaux amorphes s'appliquent. De plus, si les trois arguments de $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ sont de fréquence optique, la symétrie de Kleinmann s'applique. La combinaison de ces symétries a comme conséquence que

$$\chi_{iijj}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{ijij}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \chi_{ijji}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{\chi_{iiii}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)}{3} \quad (5.10)$$

où $i = x, y$ ou z , $i \neq j$, et où les ω_n sont de fréquence optique.

Il est tentant de conclure de cette discussion que

$$\chi_{iiii}^{(3)}(\omega, \omega, -\omega) = \chi_{iiii}^{(3)}(0, 0, \omega)$$

puisque la symétrie de Kleinmann semble s'appliquer. Il s'agirait d'une relation utile puisque le terme de gauche est bien mesuré expérimentalement, et que le terme de droite sert à prédire le $\chi^{(2)}$ associé à l'effet électro-optique. Par contre, comme discuté précédemment, la relation est fausse a priori puisque la symétrie de Kleinmann ne

s'applique pas lorsqu'une fréquence est modifiée au-delà d'une raie d'absorption.

5.2 Résultats expérimentaux

Il existe une abondante littérature sur la mesure des $\chi^{(3)}$ dans les verres et les fibres optiques. Il est de mise de présenter ici seulement ceux qui révèlent des développements récents.

5.2.1 Mesures de $\chi^{(3)}$ électro-optiques

Alice LIU [35] a mesuré des coefficients $\chi^{(3)}$ électro-optiques dans un guide d'onde de silice polé. Les résultats indiquent des valeurs de

$$\begin{aligned}\chi_{\parallel}^{(3)} &= \chi_{iiii}^{(3)}(0, 0, \omega) = 2.47 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2 \\ \chi_{\perp}^{(3)} &= \chi_{ijji}^{(3)}(0, 0, \omega) = 2.29 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2.\end{aligned}\tag{5.11}$$

Il y a donc un facteur de 1,1 entre ces deux coefficients, alors qu'avec la symétrie de Kleinmann, on prédit avec l'équation 5.10 un facteur 3. Il s'agit de la première mesure de coefficients électro-optiques quadratiques dans des guides d'onde de silice. La différence provient manifestement de l'effet électrostrictif. Un calcul théorique des coefficients montré plus loin arrive presque au même résultat.

5.2.2 Mesures de $\chi^{(3)}$ à fréquence optique

Une des surprises vient d'un domaine où on ne s'y attendait pas : la détermination de $\chi_{iiii}^{(3)}(\omega, \omega, -\omega)$ où ω est une fréquence optique, généralement correspondant à une longueur d'onde dans le proche infrarouge. Ce $\chi^{(3)}$ décrit l'auto-modulation de phase (AMP). Il est relié à l'indice de réfraction non-linéaire n_2 par les relations A.78 et A.80. La détermination exacte de n_2 est cruciale pour le déploiement de long réseaux de télécommunication, puisque la non-linéarité de troisième ordre est le facteur limitant la puissance maximale que l'on peut faire propager sur des longues distances dans une fibre optique sans dégradation des impulsions.

De nombreux auteurs ont rapporté des valeurs de n_2 avec une grande précision [33, et réf. citées]. Il existe une variation frappante entre ces résultats qui semble dépasser largement les incertitudes des mesures. Par exemple, les références 36 et 37 rapportent

des mesures de n_2 dans la silice pure de $2,36 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ et $2,79 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$ respectivement pour la lumière non polarisée. Deux facteurs expliquent les différences entre les valeurs rapportées : 1° L'état de polarisation de la lumière pour ces différentes mesures n'est pas toujours le même. Une correction doit être apportée pour comparer ces résultats. 2° BUCKLAND et BOYD ont remarqué que les mesures utilisant des impulsions courtes ($< \text{ns}$) donnent des valeurs de n_2 plus petites que des mesures en continu ou à impulsions longues, pour lesquelles l'électrostriction a le temps de faire effet. Ils ont déterminé par calcul et par observation [34] une fréquence de coupure d'environ 300 MHz pour l'effet électrostrictif. Des impulsions plus longues qu'environ 3 ns voient un indice de réfraction moyen plus grand que des impulsions plus courtes.

5.2.3 Mesures absolues dans des fibres à trous

Une équipe à l'Université de Lille¹ a effectué des mesures de coefficient électro-optique quadratique dans des fibres optiques circulaires dont la gaine comporte deux trous dans lesquels on peut insérer des électrodes métalliques, comme le montre la figure 5.1, page 96. Cette mesure donne la valeur de $\chi_{iii}^{(3)}(0,0,\omega)$ et $\chi_{ijji}^{(3)}(0,0,\omega)$. On peut s'attendre a priori à ce que les $\chi^{(3)}$ ainsi mesurés soient semblables à ceux mesurés dans un guide d'onde de silice [35] mais différents de ceux obtenus par mesure d'auto-modulation de phase (AMP).

La mesure est basée sur le décalage d'une résonance d'une cavité de Fabry-Pérot (FP) inscrite par photosensibilité directement dans la fibre à étudier (voir figure 5.2). L'interféromètre ainsi obtenu est très insensible aux vibrations et autres éléments extérieurs, rendant non nécessaires les méthodes plus complexes de filtrage de signal comme la détection synchrone. Une source accordable à bande très étroite permet d'identifier précisément la longueur d'onde de résonance. Un décalage de la fréquence de résonance correspond à un changement proportionnel d'indice de réfraction à l'intérieur du FP. Un changement d'indice de réfraction quadratique avec le champ appliqué apparaît donc comme un changement de longueur d'onde de résonance avec la tension appliquée.

La figure 5.3 montre le résultat des expériences pour une onde lumineuse polarisée parallèlement et perpendiculairement au champ continu appliqué. L'analyse des

¹L'équipe se compose de Yves QUIQUEMPOIS, Gilbert MARTINELLI et Pascal BERNAGE, membres du Laboratoire de physique des lasers, atomes et molécules, Groupe photonique, Université des sciences et technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq, France.

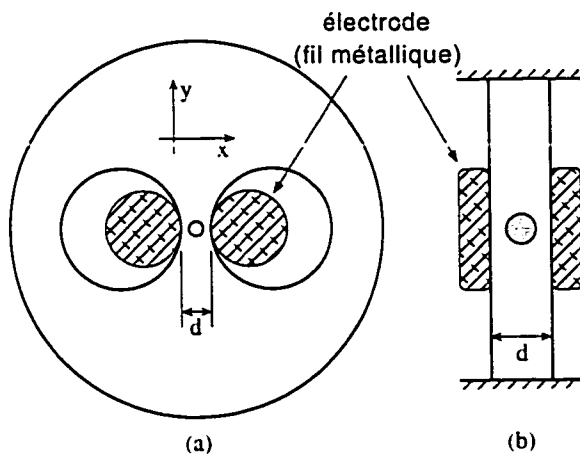


FIG. 5.1 – (a) Section d'une fibre à trous utilisée pour la mesure d'effet électro-optique. (b) Modèle équivalent utilisé pour la modélisation à la section 5.3.3.

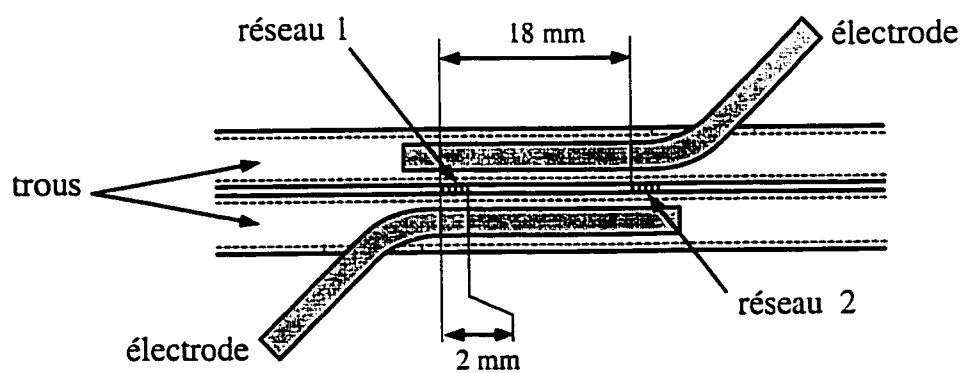
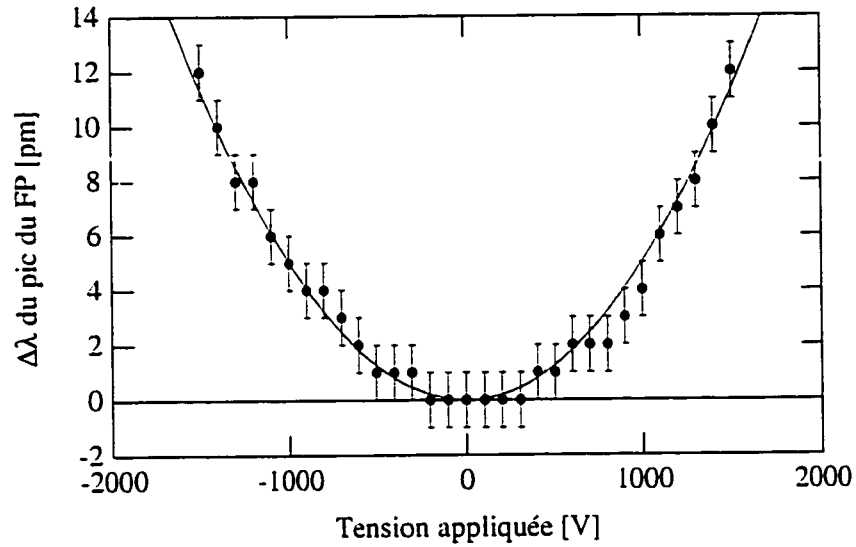
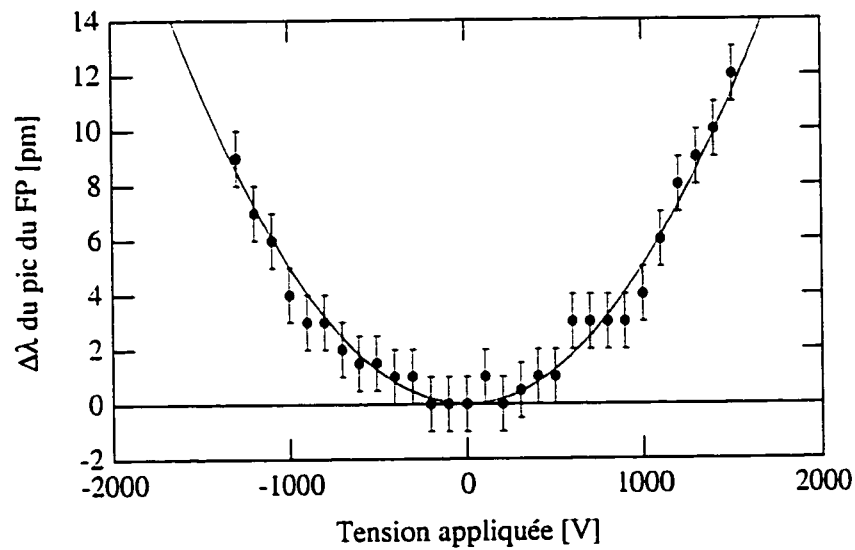


FIG. 5.2 – Préparation de la fibre à trous pour la mesure d'effet électro-optique.



(a)



(b)

FIG. 5.3 – Mesures du décalage spectral d'une résonance dans un interféromètre de Fabry-Pérot photo-inscrit directement sur une fibre à trous en fonction de la tension électrique appliquée. La parabole montre un effet électro-optique quadratique. La lumière est polarisée (a) parallèlement, (b) perpendiculairement au champ appliqué. Données gracieusement fournies par Yves QUIQUEMPOIS, Université de Lille.

données révèle les valeurs

$$\begin{aligned}\chi_{\parallel}^{(3)} &= \chi_{iiii}^{(3)}(0, 0, \omega) = (2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2 \\ \chi_{\perp}^{(3)} &= \chi_{ijji}^{(3)}(0, 0, \omega) = (2,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2\end{aligned}\quad (5.12)$$

Ces deux valeurs sont très proches des valeurs mesurées dans un guide d'onde de silice polée (équation 5.11). Les deux valeurs de $\chi^{(3)}$ sont égales à 10 % près, alors qu'un facteur 3 est prévu par la symétrie de Kleinmann. Cette dernière ne s'applique manifestement pas à ces fréquences. La conséquence est tout à fait visible à la figure 5.3 : l'effet électro-optique quadratique n'induit aucune biréfringence.

5.2.4 Mesures dans des fibres optiques par détection synchrone

Nous avons mesuré sur des fibres en D non polées les coefficients électro-optiques en fonction de la fréquence de modulation à l'aide d'une technique de détection synchrone. Des mesures absolues des éléments du tenseur, ainsi que des mesures directes de la différence d'éléments de tenseurs, ont été effectuées. Le montage expérimental est décrit à la section 2.2.2. Puisque le champ appliqué n'a pas une fréquence nulle, le tenseur mesuré est $\chi^{(3)}(\Omega, \Omega, \omega)$, où $\Omega = 2\pi f$. Des mesures ont été prises pour $1 \text{ kHz} < f < 100 \text{ kHz}$.

Les résultats de la mesure absolue de $\chi^{(3)}(\Omega, \Omega, \omega)$ dans la fibre en D de la compagnie KVH² en fonction de la fréquence sont montrés à la figure 5.4. L'interprétation des résultats a été effectuée selon la théorie présentée à la section A.7. Les valeurs montrées sont obtenues des mesures en $\sin \phi$, selon la convention résumée au tableau A.1. Aucun signal significatif d'électro-absorption n'a été détecté, comme en témoigne la figure 5.5 montrant le signal détecté projeté sur $\cos \phi$ (voir annexe A.6, page 143). Par convention, on désigne l'axe de propagation par z . Le champ électrique est appliqué selon l'axe vertical y . Lorsque la polarisation de la lumière se propageant dans la fibre est verticale, on mesure le coefficient $\chi_{yyyy}^{(3)}(\Omega, \Omega, \omega)$, noté $\chi_{\parallel}^{(3)}$ pour plus de clarté. La polarisation horizontale donne $\chi_{yxyy}^{(3)}(\Omega, \Omega, \omega)$, noté $\chi_{\perp}^{(3)}$. La figure 5.6 montre la différence de ces deux mesures, comparée au résultat d'une mesure différentielle. On peut faire plusieurs observations au vu de ces résultats :

- Il y a une dispersion importante des résultats en fonction de la fréquence du champ appliqué. Ceci suggère un effet très lent, ayant un temps de réponse

²Cette compagnie distribue maintenant les fibres vendues auparavant par Andrew Corporation.

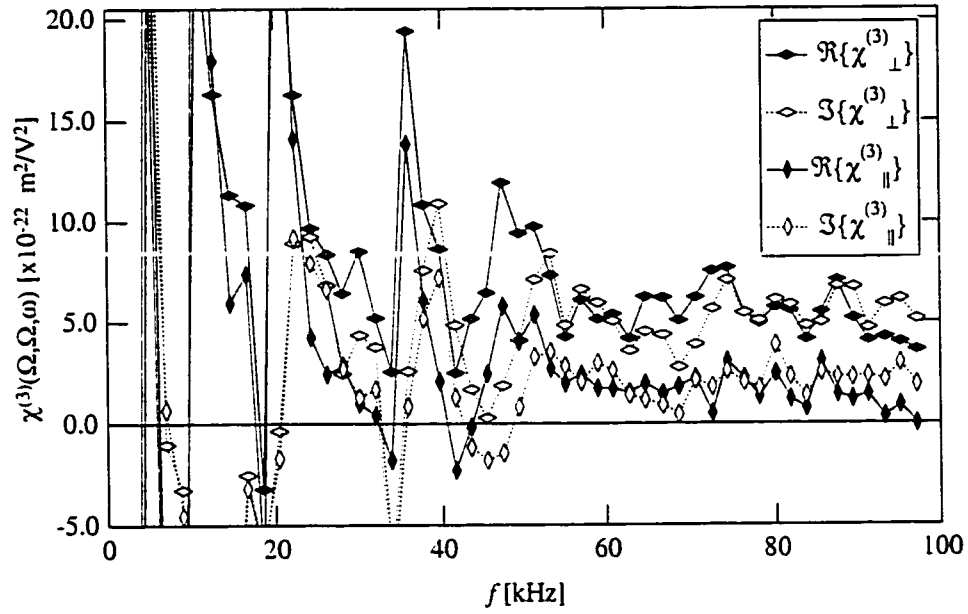


FIG. 5.4 – Partie réelle (trait plein) et partie imaginaire (pointillé) de $\chi_{yyy}^{(3)}(\Omega, \Omega, \omega)$ et $\chi_{xyx}^{(3)}(\Omega, \Omega, \omega)$ mesurées dans la fibre en D en fonction de f . Le signal montré est en $\sin \phi$, proportionnel à l'effet électrostrictif. Les pics aux fréquences inférieures à 50 kHz proviennent vraisemblablement de résonances mécaniques.

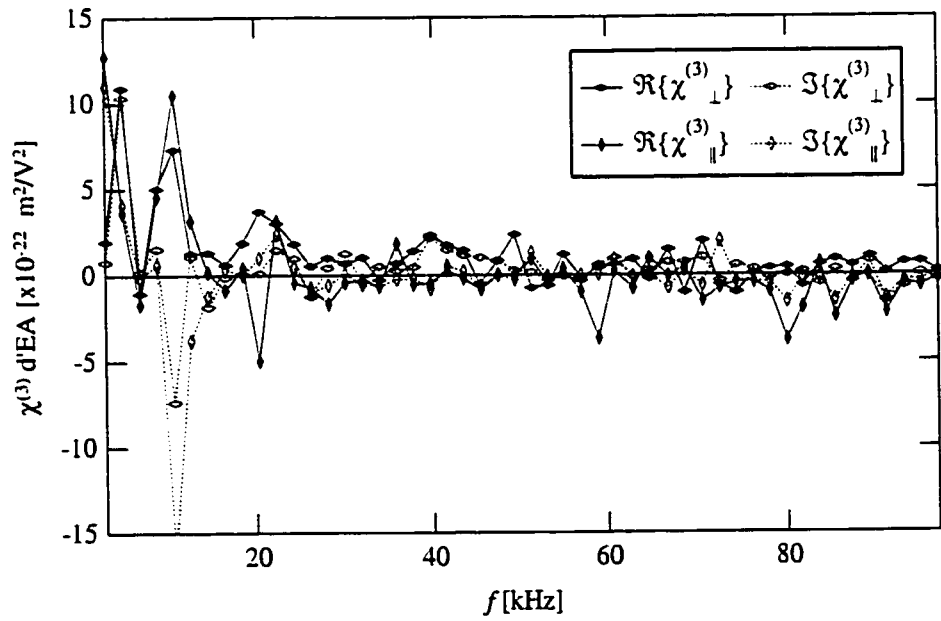


FIG. 5.5 – Signal détecté en $\cos \phi$, proportionnel à l'électroabsorption de la fibre en D.

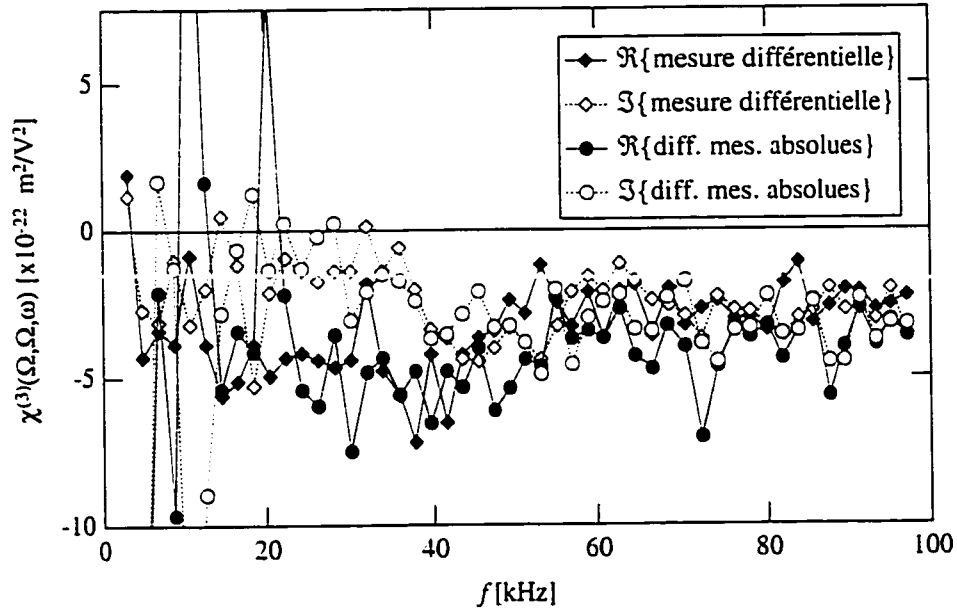


FIG. 5.6 – Différence de susceptibilité $\chi_{yyyy}^{(3)}(\Omega, \Omega, \omega) - \chi_{xyyx}^{(3)}(\Omega, \Omega, \omega)$ mesurée dans la fibre en D en fonction de f . La partie réelle est en trait plein, la partie imaginaire en pointillé.

de l'ordre de la période de modulation. De fortes résonances sont visibles à quelques kHz, probablement dues à des vibrations des électrodes appliquées sur la fibre et à leur support.

- La mesure directe de la différence $\chi_{\parallel}^{(3)} - \chi_{\perp}^{(3)}$ correspond bien avec la différence des deux mesures absolues. Par contre, les valeurs sont plus élevées que celles d'autres auteurs : environ $3 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ et $7 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ pour $\chi_{yyyy}^{(3)}$ et $\chi_{xyxy}^{(3)}$, respectivement sur la figure 5.4. Les valeurs plus élevées suggèrent une contribution électrostrictive importante due à des résonances mécaniques.
- Le coefficient $\chi_{\perp}^{(3)}$ a une amplitude plus grande que $\chi_{\parallel}^{(3)}$, contrairement à ce que prévoit la symétrie de Kleinmann : $\chi_{\parallel}^{(3)} = 3\chi_{\perp}^{(3)}$. Non seulement la biréfringence de l'effet électro-optique est plus petite que prévue, mais elle a le signe contraire.
- Les valeurs de $\chi^{(3)}(\Omega, \Omega, \omega)$ ont une forte composante imaginaire. Ceci indique un déphasage important entre le changement d'indice de réfraction de la fibre et le champ appliqué. Ce résultat indique également un temps de réponse lent. En plus, $\chi^{(3)}$ ne semble pas tendre vers une valeur réelle pour les hautes fréquences de modulation. On s'attend à voir des gammes de fréquences où $\chi^{(3)}$ est réel entre les fréquences de résonances mécaniques. Même aux plus hautes fréquences, la

partie imaginaire de $\chi^{(3)}$ indique un retard de la réponse du matériau sur le champ appliqué. Il faudrait apparemment faire l'expérience à beaucoup plus haute fréquence, possiblement une centaine de MHz, afin de détecter toutes les résonances et de mesurer le $\chi^{(3)}$ électronique, qui lui doit être réel, puisque virtuellement instantané.

Les résultats sont qualitativement en accord avec les autres observations d'effets électro-optiques dans la silice. Le rapport $\chi_{\parallel}^{(3)}$ sur $\chi_{\perp}^{(3)}$ est différent de trois, et ne satisfait donc pas la symétrie de Kleinmann. La modulation d'indice montre également une forte composante d'origine mécanique, donc avec un temps de réponse grand. Ils sont également quantitativement comparables aux expériences publiées précédemment.

5.3 Théorie de l'électrostriction

Il semble hors de doute que l'électrostriction est à l'origine d'une fraction non négligeable de la valeur des $\chi^{(3)}$ électro-optiques mesurés à des fréquences de l'ordre des dizaines de kiloHertz. Il semble alors approprié d'étudier en détail l'origine physique de cet effet, et de développer des méthodes de calcul permettant de prédire sa contribution dans une expérience donnée. Les sections qui suivent contiennent une exposition de l'origine de l'effet électrostrictif basé sur de la physique macroscopique. On y définit un tenseur d'électrostriction γ_{ES} , propriété d'un matériau donné. Une méthode permettant d'évaluer la valeur de ce tenseur est ensuite exposée. Une méthode de calcul est alors montrée pour calculer l'effet global de l'électrostriction pour une géométrie donnée.

5.3.1 Calcul macroscopique

On peut calculer les forces causées dans le matériau par effet électrostrictif par des arguments d'énergie. Considérons un système soumis à un champ électrique. L'énergie électrique totale contenue dans le système s'écrit pour un matériau isotrope

$$U_E = \frac{1}{2} \int_{V_{\infty}} \vec{D} \cdot \vec{E} dV = \frac{\epsilon_0}{2} \int_{V_{\infty}} \epsilon_r \vec{E}^2 dV \quad (5.13)$$

où la permittivité relative ϵ_r est scalaire, $\vec{E}$ est le champ électrique, $\vec{D}$ le vecteur déplacement, V est le volume. Cette énergie peut varier à cause de :

- une variation de $\mathcal{E}^2$;
- une variation de $\epsilon_r(\vec{r})$ dans le volume d'un matériau due à sa compression ;
- une variation importante de $\epsilon_r(\vec{r})$ à la frontière du matériau lorsque celle-ci se déplace.

5.3.1.1 Formule générale

Pour simplifier le traitement, on définit l'état initial (sans champ électrique) comme l'état d'énergie mécanique zéro du milieu. $U_M = 0$. On se servira également du fait que

$$\left. \frac{\partial U_M}{\partial q} \right|_{U_M=0} = 0 \quad (5.14)$$

où q est une variable de configuration mécanique du système, par exemple l'épaisseur d'un solide. On s'en convainc en remarquant qu'on calcule l'état d'équilibre mécanique justement à l'aide de cette relation. Une force dans la direction de q_i se calcule simplement par un gradient de l'énergie totale dans cette direction

$$F_i = \frac{-\partial U}{\partial q_i} = \frac{-\partial U_E}{\partial q_i} \quad (5.15)$$

où F_i est la force³ conjuguée à la variable q_i . Un détail crucial est que cette expression doit toujours être évaluée à *charge* constante, même si le champ est appliqué expérimentalement par une source de tension. Je propose même un théorème :

Théorème *Le calcul de forces subies par un milieu soumis à un champ électrique à charges constantes est équivalent au calcul à potentiel constant si on tient compte de l'énergie échangée avec la source de potentiel.*

Preuve L'énergie électrostatique totale du système, telle que donnée par l'équation 5.13, peut être attribuée à l'énergie d'un condensateur chargé de capacité C ,

$$U_E = U_C = \frac{1}{2}CV^2. \quad (5.16)$$

³Il y a place ici pour un abus de notation utile. Si q_i représente une surface au lieu d'une dimension linéaire, la "force" conjuguée s'exprime en N/m.

C'est en fait une façon valable de *définir* la capacité électrique du système. L'énergie totale contenue dans le système *incluant* une source de tension pour éventuellement maintenir un potentiel constant sur des électrodes s'écrit

$$U_{\text{tot}} = U_M + U_C + U_V \quad (5.17)$$

où U_V est l'énergie du "bassin d'énergie" que constitue la source de tension.

Calcul à charge constante Puisque le système est isolé, on ne tient pas compte du terme U_V . En utilisant le fait que l'énergie totale U_{tot} est constante, on trouve alors

$$F_i = -\frac{\partial U_M}{\partial q_i} = \frac{\partial U_C}{\partial q_i} \Big|_{Q=\text{cste}} = \frac{\partial U_C}{\partial C} \Big|_{Q=\text{cste}} \frac{\partial C}{\partial q_i} \quad (5.18)$$

$$= \frac{-V^2}{2} \frac{\partial C}{\partial q_i} \quad (5.19)$$

Calcul à tension constante Le système matériau+électrodes+source de tension est considéré isolé. L'énergie totale est donc encore constante. On trouve donc

$$\begin{aligned} F_i &= -\frac{\partial U_M}{\partial q_i} = \frac{\partial U_C}{\partial q_i} \Big|_{V=\text{cste}} + \frac{\partial U_V}{\partial q_i} \\ &= \frac{\partial U_C}{\partial C} \Big|_{V=\text{cste}} \frac{\partial C}{\partial q_i} + \frac{\partial U_V}{\partial Q} \frac{\partial Q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial q_i}. \end{aligned}$$

En se servant du fait que $\partial U_V = -V \partial Q$, c.-à-d. que la source perd de l'énergie si elle doit fournir une charge à la tension donnée, on montre facilement que cette dernière équation donne

$$\begin{aligned} F_i &= \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C}{\partial q_i} + -V \cdot V \cdot \frac{\partial C}{\partial q_i} \\ &= \frac{-V^2}{2} \frac{\partial C}{\partial q_i} \end{aligned} \quad (5.20)$$

qui est exactement le même résultat que le calcul à charge constante donné par l'équation 5.19. Un corollaire de ce théorème est que le calcul par variation d'énergie électrique à tension constante sans tenir compte de l'échange d'énergie avec une source est faux. $\square$

5.3.1.2 Un exemple

Le calcul de la force électrostrictive agissant sur un corps passe donc simplement par le calcul de sa capacité en fonction de sa configuration. Considérons un exemple simple : une plaque uniforme de surface infinie avec des électrodes en contact sur sa surface de part et d'autre. La capacité d'une surface A de cet arrangement est

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$$

où d est l'épaisseur du solide. La force selon l'axe normal au plan est la conjuguée de l'épaisseur de l'échantillon. On trouve pour la contrainte σ

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{-1}{A} \left(\frac{-V^2}{2} \right) \frac{\partial C}{\partial d} \\ &= \frac{-\epsilon_0 \mathcal{E}^2}{2} \left(\epsilon_r - d \frac{\partial \epsilon_r}{\partial d} \right) \end{aligned} \quad (5.21)$$

Une contrainte positive décrit une force tensile, et a donc le signe contraire de la pression. Le premier terme entre parenthèses correspond à l'attraction des électrodes par force coulombienne : il est présent même dans le vide, alors que $\epsilon_r = 1$. On appelle l'effet correspondant à ce terme l'*effet capacitif*. Le deuxième terme correspond à l'électrostriction proprement dite. Il s'ajoute toujours au premier, puisque ϵ_r augmente avec la densité, donc augmente lorsque l'épaisseur diminue. Ces deux effets sont proportionnels au carré du champ électrique appliqué.

La contrainte que subit le matériau sous l'effet du champ électrique cause sa déformation, donc un changement de densité faisant varier l'indice de réfraction. Le changement d'indice dépend donc fortement de la géométrie du matériau et de la distribution du champ électrique auquel il est soumis. Un exemple de calcul complet de variation d'indice est montré plus loin, à la section 5.3.2.

5.3.1.3 Définition du coefficient électrostrictif

On définit le *coefficient d'électrostriction* par

$$\gamma_{ij}^{\text{ES}} = -q_j \frac{\partial \epsilon_{r,i}}{\partial q_j} \quad (5.22)$$

$$= -\frac{\Delta \epsilon_{r,i}}{\varepsilon_j} \quad (5.23)$$

où $\varepsilon_j = \Delta q_j / q_j$ est l'élongation relative selon l'axe j . L'indice i associé à ϵ_r indique l'axe sur lequel sa valeur change. D'une façon générale, ϵ_r devrait être un tenseur d'ordre deux, et γ^{ES} d'ordre 3. Puisque nous travaillons avec des matériaux isotropes, un seul indice suffit pour ϵ_r : seulement les éléments diagonaux du tenseur ϵ_r changent, dans un système de coordonnées où le champ est appliqué sur un axe principal. Le coefficient d'électrostriction n'est en général pas scalaire. Dans un matériau isotrope, il satisfait les symétries

$$\gamma_{ii}^{\text{ES}} = \gamma_{jj}^{\text{ES}} \quad (5.24)$$

$$\gamma_{ij}^{\text{ES}} = \gamma_{ji}^{\text{ES}} \quad (5.25)$$

On voit généralement dans la littérature un coefficient d'électrostriction volumique scalaire [20]

$$\gamma_V^{\text{ES}} = -V \frac{\partial \epsilon_r}{\partial V} \quad (5.26)$$

que l'on peut exprimer dans notre notation comme

$$\gamma_V^{\text{ES}} = \frac{\gamma_{ii}^{\text{ES}} + 2\gamma_{ij}^{\text{ES}}}{3}. \quad (5.27)$$

5.3.2 Obtention du coefficient électrostrictif

Des valeurs expérimentales de γ^{ES} sont disponibles dans les tables de constantes physiques. On peut obtenir la valeur de γ^{ES} à partir du coefficient élasto-optique⁴ p_{ij}

⁴“Strain-optic coefficient” en anglais.

qui est défini par [38, équation 20.3-3]

$$\Delta \frac{1}{n_i^2} = p_{ij} \varepsilon_j. \quad (5.28)$$

La dérivation du terme de gauche permet d'écrire l'équation sous la forme de la définition du coefficient électrostrictif (équation 5.23)

$$\frac{-\Delta \epsilon_{r,i}}{\varepsilon_j} = \gamma_{ij}^{\text{ES}} = n_i^4 p_{ij} \quad (5.29)$$

Le coefficient élasto-optique est donc relié par définition au coefficient électrostrictif.

Il faut par contre garder à l'esprit que γ^{ES} dépend de la fréquence considérée, tout comme ϵ_r . Le coefficient élasto-optique ne s'applique qu'à des fréquences optiques, puisqu'il est basé expérimentalement sur une mesure d'indices de réfraction. La valeur de γ^{ES} sous un champ électrique statique peut différer de plusieurs unités de celle prévue à partir des coefficients élasto-optiques.

On connaît pour la silice les valeurs [39] de

$$p_{ii} = 0,121; p_{ij} = 0,270$$

où $i \neq j$, ce qui donne les valeurs expérimentales à fréquence optique :

$$\gamma_{ii}^{\text{ES}} = 0,53; \gamma_{ij}^{\text{ES}} = 1,19. \quad (5.30)$$

Il est possible d'évaluer le coefficient électrostrictif volumique par l'expression [33]

$$\gamma_V^{\text{ES}} = \frac{(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)}{3}. \quad (5.31)$$

On obtient cette expression en dérivant la correction de champ local de LORENTZ-LORENZ. Cette expression évaluée avec $\epsilon_r = (1,45)^2$ donne $\gamma_V^{\text{ES}} = 1,51$, à comparer avec la valeur de 0,97 obtenue à l'aide de la relation 5.27 à partir des valeurs de p_{ij} et de l'équation 5.29.

Il est très difficile de développer un modèle simple permettant d'évaluer le coefficient électrostrictif pour un champ statique. La silice est en effet un matériau à fort caractère ionique ; les électrons "appartiennent" aux atomes d'oxygène, qui participent essentiellement seuls aux transitions électroniques responsables des effets optiques.

L'application d'un champ cause donc une déformation de la matrice par déplacement des atomes de silicium, chargés positivement, par rapport aux atomes d'oxygène, chargés négativement. On peut associer à ces déplacements atomiques une orientation dipolaire, où un dipôle est défini par une liaison oxygène-silicium. Le coefficient électrostrictif devrait alors être estimé avec une correction supplémentaire.

5.3.3 Susceptibilité $\chi^{(3)}(0, 0, \omega)$ totale prédite

L'addition de l'effet de l'électrostriction avec les effets non-linéaires de troisième ordre d'origine électronique permet d'évaluer la susceptibilité totale $\chi^{(3)}(0, 0, \omega)$ décrivant l'effet électro-optique quadratique. Comme mentionné plus tôt, le tenseur $\chi^{(3)}$ d'origine électrostrictive dépend de la géométrie du matériau, puisqu'il dépend de sa déformation. Le calcul est fait dans le contexte des mesures effectuées dans les fibres à trous. Ces résultats sont utilisés puisqu'ils ont été obtenus à partir d'un champ de fréquence nulle, éliminant ainsi les possibilités de résonances. Le matériau est modélisé comme le montre la figure 5.1b. On suppose que le matériau peut se comprimer selon l'axe du champ appliqué (désigné axe parallèle), mais pas selon l'autre axe puisque la région entre les deux trous est retenue par le reste de la gaine, de surface beaucoup plus grande.

À partir de la valeur de la contrainte sur le matériau donnée par l'équation 5.21, on calcule l'élongation relative résultante

$$\varepsilon_{\parallel} = \frac{\sigma_{\parallel}}{Y} \quad (5.32)$$

où Y est le module de Young. On suppose l'élongation perpendiculaire $\varepsilon_{\perp}$ nulle à cause de la contrainte mentionnée plus tôt. La variation d'indice résultante est calculée à partir de la relation élasto-optique [38]

$$\begin{aligned} \Delta n_{\parallel} &= \frac{-n^3}{2} p_{11} \varepsilon_{\parallel} \\ \Delta n_{\perp} &= \frac{-n^3}{2} p_{12} \varepsilon_{\parallel} \end{aligned} \quad (5.33)$$

où p_{11} et p_{12} sont les éléments diagonaux et non-diagonaux respectivement du tenseur élasto-optique. On a laissé tomber les indices sur n puisque le matériau est isotrope. La valeur de la contribution électrostrictive de $\chi^{(3)}$ est enfin obtenue à l'aide de

TAB. 5.1 – Valeurs numériques utilisées pour le calcul de $\chi^{(3)ES}$.

Variable	Valeur	Description	Réf.
ϵ_r	3,78	permittivité relative (DC)	40
γ_{ii}^{ES}	0,53	constante électrostrictive	Eq. 5.30
γ_{ij}^{ES}	1,19	constante électrostrictive	Eq. 5.30
Y	72.6 GPa	module de Young	41
p_{11}	0,121	coeff. élong.-indice (diag.)	39
p_{12}	0,270	coeff. élong.-indice (non-diag.)	39

l'équation A.87

$$\begin{aligned}\chi_{iii}^{(3)ES}(0, 0, \omega) &= \frac{2n\Delta n_{\parallel}}{3\mathcal{E}^2} \\ \chi_{iji}^{(3)ES}(0, 0, \omega) &= \frac{2n\Delta n_{\perp}}{3\mathcal{E}^2}\end{aligned}\quad (5.34)$$

Le tableau 5.1 montre la valeur des quantités physiques nécessaires au calcul de $\chi^{(3)ES}$. La substitution des équations 5.22, 5.21, 5.32 et 5.33 dans l'équation 5.34 donne l'estimation théorique

$$\begin{aligned}\chi_{\parallel}^{(3)ES} &= \chi_{iii}^{(3)ES}(0, 0, \omega) = 0,47 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2 \\ \chi_{\perp}^{(3)ES} &= \chi_{iji}^{(3)ES}(0, 0, \omega) = 1,21 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2.\end{aligned}\quad (5.35)$$

L'effet électrostrictif induit donc une biréfringence inverse de l'effet électronique, puisque son tenseur a la propriété $\chi_{\parallel}^{(3)ES} < \chi_{\perp}^{(3)ES}$. La dépendance en polarisation s'en trouve diminuée lorsque l'effet électrostrictif s'ajoute aux effets électroniques.

La partie instantanée de la susceptibilité de troisième ordre (donc excluant l'électrostriction) a récemment été estimée expérimentalement à [33, 42]

$$n_{2I} = 2,76 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W} \quad (5.36)$$

après multiplication de la valeur de la référence par un facteur 9/8 afin d'obtenir une valeur applicable à une polarisation linéaire plutôt que la lumière non polarisée. La fibre à trous utilisée a une concentration en GeO_2 similaire à celle de la référence 42. À l'aide de l'équation A.80, on déduit de cette valeur que pour la fibre à trous, la

contribution instantanée à $\chi^{(3)}$ se chiffre à

$$\chi_{iiii}^{(3)\text{inst}}(\omega, -\omega, \omega) = 2,07 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2. \quad (5.37)$$

La partie instantanée de l'effet électro-optique $\chi_{iiii}^{(3)\text{inst}}(0, 0, \omega)$, bien que non strictement égale à cette valeur, ne doit pas être numériquement différente de plus de 10 % [43]. Puisque la symétrie de Kleinmann s'applique dans ce cas, $\chi_{ijji}^{(3)\text{inst}} = \chi_{iiii}^{(3)\text{inst}}/3$. On estime donc la susceptibilité totale en faisant la somme de la contribution électronique instantanée (équation 5.37) et la contribution électrostrictive (équation 5.35) à

$$\begin{aligned} \chi_{iiii}^{(3)\text{tot}}(0, 0, \omega) &= 2,54 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2 \\ \chi_{ijji}^{(3)\text{tot}}(0, 0, \omega) &= 1,90 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2. \end{aligned}$$

Les valeurs obtenues par ce modèle sont très proches des valeurs mesurées mentionnées plus tôt (équations 5.11 et 5.12). Par contre, la différence estimée entre les deux éléments du tenseur est plus grande que celle mesurée par LIU et QUIQUEMPOIS. La procédure utilisée ici pour obtenir le coefficient électrostrictif s'applique en toute rigueur seulement à des champs de fréquence optique. La valeur du coefficient électrostrictif pour des champs statiques est probablement plus grande à cause de l'addition de la contribution de la déformation du réseau à la contribution électronique. Des coefficients γ^{ES} plus grands augmenteraient la valeur des susceptibilités $\chi^{(3)}$ et diminueraient encore plus la biréfringence calculée. L'addition de l'effet électrostrictif à l'évaluation des susceptibilités $\chi^{(3)}(0, 0, \omega)$ donne des estimations proches des valeurs mesurées, et confirme l'importance de cet effet dans les expériences de modulation électro-optique.

5.4 Conséquences sur les applications

De la même façon qu'un champ électrique interne permanent E^{DC} crée un $\chi^{(2)}$ effectif par le biais de $\chi^{(3)}$, ce champ crée un effet piézo-électrique effectif par le biais de l'électrostriction. Les effets piézo-électriques sont indésirables, puisqu'ils conduisent à des $\chi^{(2)}$ électro-optiques ayant des résonances, et de ce fait une forte dispersion. Les résonances dépendent de plus de la géométrie du dispositif et des matériaux utilisés pour sa construction. L'effet électrostrictif et l'effet piézo-électrique associé nuisent

donc aux applications électro-optiques des $\chi^{(2)}$ dans les fibres optiques. L'effet électro-optique peut être utilisé sans effets résonnants pour des fréquences de modulation supérieures à quelques centaines de mégahertz.

Résumé

Dans le cadre du modèle $\chi^{(3)}E_{DC}$, les symétries du tenseur $\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2)$ après poling se déduisent directement de celles de $\chi^{(3)}(\omega_1, \omega_2, 0)$. Les symétries de $\chi^{(3)}$ dans la silice sont complètement déterminées par les symétries intrinsèques, la symétrie du matériau (isotropie), et la symétrie de Kleinmann (aucune dispersion). Plusieurs expériences montrent que cette dernière symétrie ne s'applique pas en présence de champs statiques ou radio-fréquences. Dans ces régimes, l'effet électrostrictif s'ajoute aux effets non-linéaires de troisième ordre d'origine électronique. Le modèle développé donne des valeurs de $\chi^{(3)}$ électro-optiques très proches des valeurs rapportées dans la littérature. L'électrostriction cause une variation d'indice typiquement plus grande sur l'axe perpendiculaire à l'application du champ électrique, diminuant ainsi la biréfringence de l'effet électro-optique quadratique. La diminution de biréfringence serait très utile pour les applications à des dispositifs. Par contre, la contribution électrostrictive disparaît aux grandes fréquences de modulation.

Conclusion

Dans le but de maximiser la susceptibilité $\chi^{(2)}$ dans les verres de silice après poling thermique, la recherche s'est orientée vers la découverte de l'origine de cette non-linéarité. La présence de cette non-linéarité d'ordre deux, a priori absente dans les verres, doit provenir d'un ou des deux mécanismes suivants : une orientation d'entités dipolaires ayant une hyperpolarisabilité d'ordre deux ; ou la présence d'un champ électrique permanent qui, couplé à la susceptibilité $\chi^{(3)}$, crée un $\chi^{(2)}$ apparent. À l'aide d'arguments théoriques basés sur l'optique non-linéaire et la structure des verres de silice, on arrive à la conclusion que le modèle d'orientation dipolaire a un potentiel beaucoup plus élevé quant à l'amplitude des éléments du tenseur $\chi^{(2)}$. Dans le cadre du modèle de champ statique, le champ de claquage du verre limite la susceptibilité $\chi^{(2)}$ à une valeur de l'ordre de 0.6 pm/V. Les observations analysées dans le cadre du travail présenté dans cette thèse mènent à la conclusion que les non-linéarités de second ordre dans les verres polés thermiquement proviennent du mécanisme $\chi^{(3)}$ -champ statique.

La contribution de cette thèse à la recherche sur les effets non-linéaires d'ordre deux dans les verres consiste en des analyses de résultats de mesures optiques par franges de Maker, des mesures de courant de conduction ionique et des mesures de l'effet électrostrictif.

La technique des franges de Maker permet d'obtenir une information relativement détaillée sur la distribution spatiale du $\chi^{(2)}$ dans des échantillons massifs. On peut spécifiquement obtenir des résultats expérimentaux la norme d'une partie de la transformée de Fourier (TF) de la distribution $\chi^{(2)}(z)$ en fonction de la profondeur z . L'utilisation de lentilles hémisphériques plaquées sur l'échantillon donne une partie très appréciable de cette TF, permettant des estimations faciles de l'épaisseur des couches optiquement actives. Une ébauche d'analyse de cette TF sur des échantillons minces polés suggère la présence d'un $\chi^{(2)}$ près de la surface anodique de signe diffé-

rent du $\chi^{(2)}$ de volume dans ces échantillons. Cette observation supporte le modèle du champ statique. Une mesure de franges de Maker pour deux polarisations de pompe met en évidence un facteur trois entre les éléments différents du tenseur de susceptibilité de deuxième ordre. Cette observation, bien que non contradictoire avec le modèle d'orientation dipolaire, est en accord avec le modèle de champ statique.

La migration ionique lors du poling thermique donne lieu à des champs électriques de très grande amplitude près de la surface anodique. Même les verres les plus purs ont une concentration ionique suffisante pour donner lieu à cet effet. La présence de plusieurs espèces ioniques se déplaçant rend la dynamique de migration relativement complexe. Nous avons démontré à l'aide d'un modèle à deux porteurs que la concentration du champ électrique engendrée par le mouvement des ions les plus rapides cause le déplacement des ions de mobilité inférieure de plusieurs ordres de grandeur. La mobilité peut également augmenter de façon exponentielle avec le champ électrique. Une analyse des courants de polarisation et de dépolarisation dans des échantillons massifs a permis d'estimer la concentration des ions mobiles. Les concentrations d'ions rapides déterminées par cette méthode sont supérieures mais du même ordre de grandeur que celles spécifiées par le fabricant pour les ions alcalins : lithium, sodium et potassium. Ces mesures démontrent aussi le mouvement d'environ dix fois plus d'ions moins mobiles que les alcalins dans les verres étudiés aux températures de l'ordre de 350 °C. Ces ions mobiles aux plus hautes températures ne sont pas identifiés. On a pu également estimer l'amplitude du champ électrique à la surface de l'échantillon (de l'ordre de $1\text{--}5 \cdot 10^8$ V/m) et l'épaisseur de la couche de champ élevé (5–20 μm) à partir des courbes de courant de dépolarisation. Ces déterminations sont cohérentes avec les mesures optiques. Un changement de régime de migration est visible à 255 °C, près de la température de transformation paramorphique de la cristobalite. Un autre changement de régime est prévu à 573 °C, température de transformation du quartz. Il est possible que le poling thermique soit plus efficace à cette température élevée.

La mesure de la dépendance en polarisation de l'effet électro-optique linéaire dans un verre polé ne constitue pas un bon test pour déterminer lequel des deux modèles est valable, puisque la symétrie du tenseur $\chi^{(3)}$ n'est pas connue avec précision dans ces conditions où des champs électriques de fréquence faible sont en jeu. Dans ce régime, l'électrostriction modifie l'amplitude des différents éléments du tenseur $\chi^{(3)}$. La symétrie du tenseur n'est même pas une propriété intrinsèque du matériau, mais dépend également de la géométrie de l'échantillon et de la façon dont il est

mécaniquement supporté. Des résonances mécaniques sont également possibles. Un champ électrique permanent dans le matériau crée un effet piézoélectrique apparent à partir de l'effet électrostrictif, de la même façon qu'il crée un $\chi^{(2)}$ apparent à partir du $\chi^{(3)}$. Les études sur l'électrostriction sont directement applicables aux effets optiques non-linéaires de deuxième ordre dans le cadre du modèle $\chi^{(3)}E^{DC}$. L'électrostriction et l'effet piézoélectrique associé après poling peuvent être nuisibles jusqu'à des fréquences de modulation de plusieurs centaines de mégahertz. Aux fréquences typiques de télécommunication de plusieurs gigahertz, on s'attend à n'observer que les non-linéarités électroniques, virtuellement instantanées, mais avec une amplitude plus faible et qui dépend de la polarisation lumineuse.

Aucun alignement dipolaire n'a donc été mis en évidence dans les résultats expérimentaux étudiés ici. C'est une mauvaise nouvelle par rapport aux applications éventuelles des effets de second ordre dans les fibre optiques, puisque le mécanisme $\chi^{(3)}E^{DC}$ limite l'amplitude du $\chi^{(2)}$ dans les verres purs à environ 0.6 pm/V. La recherche de procédés d'induction de grands $\chi^{(2)}$ dans la silice devrait donc se concentrer sur les techniques pouvant réarranger les liens atomiques dans la matrice de silice. Sur ce point, les techniques de poling UV sont plus prometteuses. Des polings thermiques extrêmes, à des températures supérieures à 600 °C ou 1200 °C donneraient peut-être également de meilleurs résultats. La première limite correspond à la température de transition paramorphique du quartz, et la deuxième au point approximatif de ramollissement du verre. Une autre stratégie possible est d'augmenter la susceptibilité $\chi^{(3)}$ de la silice, augmentant du même coup le $\chi^{(2)}$ pour le même champ statique permanent. Par contre, les recherches intenses dans ce domaine jusqu'à ce jour n'ont pas donné de recette menant à des $\chi^{(3)}$ importants, stables, sans absorption et non résonnants. L'utilisation d'autres matériaux, tels les verres de chalcogénures ayant des $\chi^{(3)}$ jusqu'à cent fois plus grands que la silice, pourrait donner de bons résultats. Par contre l'utilisation de ces matériaux suppose le sacrifice de nombreuses qualités optiques de la silice : pertes négligeables, stabilité parfaite, faible coefficient d'expansion thermique, seuil de dommage très élevé. Il vaut donc vraiment la peine de continuer les recherches sur les non-linéarités optiques de second ordre dans les verres de silice.

Bibliographie

- [1] K. O. HILL, Y. FUJII, D. C. JOHNSON, et B. S. KAWASAKI. Photosensitivity in optical fibre waveguides : Application to reflection filter fabrication. *Applied Physics*, 32(10) : 647-649, 15 mai 1978.
- [2] Jacques BURES, Suzanne LACROIX, et Jean LAPIERRE. Bragg reflector induced by photosensitivity in an optical fiber : model of growth and frequency response. *Applied Optics*, 21(19) : 3502-3506. 1982.
- [3] U. ÖSTERBERG et W. MARGULIS. Dye laser pumped by Nd:YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber. *Opt. Lett.*, 11(8) : 516-518. août 1986.
- [4] M. M. FEJER. Quasi-phasematching : materials, devices and applications. In *Digest of Conference on Lasers and Electro-Optics*, volume 19, page 578. Washington, DC, USA. 1999. Optical Society of America.
- [5] Richard A. MYERS, Nandini MUKHERJEE, et Steven R. J. BRUECK. Large second-order nonlinearity in poled fused silica. *Opt. Lett.*, 16(23) : 1732-1734. 15 novembre 1991.
- [6] Richard Abbott MYERS. *Large Second-Order Nonlinearity in Amorphous SiO₂ Using Temperature/Electric-Field Poling*. Thèse, University of New Mexico, 1995.
- [7] P. G. KAZANSKY, L. DONG, et P. St. J. RUSSELL. Vacuum poling : an improved technique for effective thermal poling of silica glass and germanosilicate optical fibres. *Electron. Lett.*, 30(16) : 1345-1347, 4 août 1994.
- [8] P. G. KAZANSKY, V. PRUNERI, et P. St. J. RUSSELL. Blue-light generation by quasi-phase-matched frequency doubling in thermally poled optical fibers. *Opt. Lett.*, 20(8) : 843-845, 15 avril 1995.

- [9] P. G. KAZANSKY, P. St. J. RUSSELL, L. DONG, et C. N. PANNELL. Pockels effect in thermally poled silica optical fibres. *Electron. Lett.*, 31(1) : 62-63, 5 janvier 1995.
- [10] Takumi FUJIWARA, Danny WONG, et Simon FLEMING. Large electrooptic modulation in a thermally-poled germanosilicate fiber. *IEEE Photonics Technology Letters*, 7(10) : 1177-1179, octobre 1995.
- [11] Takumi FUJIWARA, Danny WONG, Yuxing ZHAO, Simon FLEMING, et M. SCEATS. Electro-optic modulation in germanosilicate fibre with UV-excited poling. *Electron. Lett.*, 31(7) : 573-575, 30 mars 1995.
- [12] Steven R. J. BRUECK, X.-C. LONG, et Thomas G. ALLEY. Second-order nonlinearities in poled fibers. In *24th European Conference on Optical Communication. ECOC '98*, volume 3, 1998.
- [13] Thomas G. ALLEY, S. R. J. BRUECK, et Michael WIEDENBECK. Secondary ion mass spectroscopy study of space-charge formation in thermally poled fused silica. *J. of Appl. Phys.*, 86(12) : 6634-6640, décembre 1999.
- [14] Roger H. STOLEN et H. W. K. TOM. Self-organized phase-matched harmonic generation in optical fibers. *Opt. Lett.*, 12(8) : 585-587, août 1987.
- [15] Roger H. STOLEN. The enigma of frequency-doubling optical fibres, décembre 1990. in 15th ACOFT in Sydney, Australia.
- [16] H. R. PHILIPP. *Silicon Dioxide (SiO₂) (Glass)*.
- [17] J. C. PHILLIPS. *Bonding and Structure in Solids*, pages 61-68. Academic Press, San Diego, CA, 1987.
- [18] KIHARA. *E. J. Mineral.*, 2 : 63-77, 1990.
- [19] Robert W. BOYD. *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego, CA, 1992.
- [20] Frank L. GALEENER, David L. GRISCOM, et Marvin J. WEBER, éditeurs. *Defects in Glasses*. Numéro 61 dans Materials Research Society symposia proceedings. Materials Research Society, Pittsburgh, PN, 1986.
- [21] Paul PASCAL, éditeur. *Nouveau traité de chimie minérale*. Mason et cie, Paris, 1965. Tome VIII, 2^e fasc.
- [22] Alexander GOLDSMITH, Thomas E. WATERMAN, et Harry J. HIRSHHORN, éditeurs. *Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials*, volume 3. The Macmillan Company, New York, 1961.

- [23] G. H. FRISCHAT. *Ionic Diffusion in Oxide Glasses*. Numéro 3/4 dans Diffusion and Defect Monograph Series. Trans Tech Publications, Bay Village, OH, 1975.
- [24] Alice C. LIU, Michel J. F. DIGONNET, Gordon S. KINO, et Emile J. KNYSTAUTAS. Advances in the measurement of poled silica nonlinear profile. In Michel J. F. DIGONNET et François OUELLETTE, éditeurs. *Doped Fiber Devices II*, volume 3542 de *Proceedings of the SPIE*. SPIE. 1998. Paper 21.
- [25] Yves QUIQUEMPOIS. *Création et caractérisation d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans les verres massifs et dans les fibres optiques à base de silice*. Thèse. Université des sciences et technologies de Lille. juin 1999.
- [26] A. LE CALVEZ, E. FREYSZ, et A. DUCASSE. Experimental and theoretical study of the origin of the second-order nonlinearities induced in thermally poled glasses. In *Proceedings of Bragg Grating, Photosensitivity, and Poling in Glass Fibers and Waveguides : Applications and Fundamentals*, Technical Digest Series. pages 342–345. Optical Society of America. 1997.
- [27] Walter MARGULIS et F. LAURELL. Interferometric study of poled glass under etching. *Opt. Lett.*, 21(21) : 1786–1788, novembre 1996.
- [28] T. M. PROCTOR et Paul M. SUTTON. Space-charge development in glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 43(4) : 173–179, 1 avril 1960.
- [29] T. M. PROCTOR et Paul M. SUTTON. Static space-charge distributions with a single mobile charge carrier. *Journal of Chemical Physics*, 30(1) : 212–220, janvier 1959.
- [30] David PUREUR, Alice C. LIU, Michel J. F. DIGONNET, et Gordon S. KINO. Absolute measurement of the second-order nonlinearity profile in poled silica. *Opt. Lett.*, pages 588–590, 15 avril 1998.
- [31] Alice C. LIU, Michel J. F. DIGONNET, Gordon S. KINO, et Émile J. KNYSTAUTAS. Improved nonlinear coefficient (0.7 pm/V) in silica thermally poled at high voltage and temperature. *Electron. Lett.*, 36(6) : 555–556, 16 mars 2000.
- [32] John CRANK. *The mathematics of diffusion*. Oxford, 1956.
- [33] Eric L. BUCKLAND et Robert W. BOYD. Electrostrictive contribution to the intensity-dependent refractive index of optical fibers. *Opt. Lett.*, 21(15) : 1117–1119, 1 août 1996.

- [34] Eric L. BUCKLAND et Robert W. BOYD. Measurement of the frequency response of the electrostrictive nonlinearity in optical fibers. *Opt. Lett.*, 22(10) : 676–678, 15 mai 1997.
- [35] Alice C. LIU, Michel J. F. DIGONNET, et Gordon S. KINO. A DC Kerr measurement in a silica channel waveguide. In *Doped Fiber Devices*, volume 2841 de *Proceedings of the SPIE*, pages 209–218. SPIE, 1996.
- [36] K. S. KIM, R. H. STOLEN, W. A. REED, et K. W. QUOI. Measurement of the nonlinear index of silica-core and dispersion-shifted fibers. *Opt. Lett.*, 19(4) : 257–259, 1994.
- [37] T. KATO, Y. SUETSUGU, et M. NISHIMURA. Estimation of nonlinear refractive index in various silica-based glasses for optical fibers. *Opt. Lett.*, 20(22) : 2279–2281, 1995.
- [38] Bahaa E. A. SALEH et Malvin Carl TEICH. *Fundamentals of photonics*. John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [39] W. PRIMAK et D. POST. Photoelastic constants of vitreous silica and its elastic coefficient of refractive index. *J. of Appl. Phys.*, 30 : 779–788, 1959.
- [40] Robert C. WEAST, éditeur. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 67 édition, 1986–1987.
- [41] Optical Society of America. *Handbook of Optics*, 2 édition, 1995.
- [42] R. STOLEN, W. REED, K. KIM, et G. HARVEY. Measurement of the nonlinear refractive index of long dispersion-shifted fibers by self-phase modulation at 1.55 μm . *J. of Lightwave Tech.*, 16 : 1006–1012, 1998.
- [43] Nicolas GODBOUT, Suzanne LACROIX, Yves QUIQUEMPOIS, Gilbert MARTINELLI, et Pascal BERNAGE. Measurement and calculation of electrostrictive effects in a twin-hole silica glass fiber. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17(1) : 1–5, janvier 2000.
- [44] Allan W. SNYDER et John D. LOVE. *Optical Waveguide Theory*. Chapman and Hall, New York, NY, 1983.
- [45] Nicolas GODBOUT, Xavier DAXHELET, Suzanne LACROIX, et Alain VILLENEUVE. Methodology for the optimisation of nonlinear properties of waveguides : application to chalcogenide channel waveguides. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17(4) : 561–565, avril 2000.

- [46] Govind P. AGRAWAL. *Nonlinear Fiber Optics*. Optics and Photonics. Academic Press, San Diego, CA, 2 édition, 1995.
- [47] William H. PRESS, Saul A. TEUKOLSKY, William T. VETTERLING, et Brian P. FLANNERY. *Numerical recipes in C : the art of scientific computing*. Cambridge University Press, Cambridge, 2 édition, 1992.

Annexe A

Théorie des effets non-linéaires dans les fibres

Cette annexe présente les fondements théoriques utilisés dans cette thèse. Malgré l'existence de nombreux travaux où une partie de cette théorie est exposée, l'existence de ce relativement long chapitre se justifie pour plusieurs raisons :

- Les conventions utilisées diffèrent d'un ouvrage à l'autre. Il est nécessaire au moins d'établir les conventions utilisées ici.
- Sur certains sujets, la base théorique présentée dans la littérature n'est pas très solide. On remarque ceci dans la théorie des modes couplés, et jusqu'à tout récemment en optique non-linéaire.
- Dans les sections qui suivent, une utilisation intensive de recoupements entre les différentes branches de l'optique sera faite. Une base théorique solide et des conventions cohérentes seront alors cruciales.

Un exemple de ce dernier point se trouve dans la comparaison de susceptibilités de deuxième ordre et de troisième ordre, ou des susceptibilités évaluées à des fréquences différentes. Puisque ces comparaisons supportent le fondement de cette thèse, tous les effets non linéaires y sont décrits directement par les tenseurs $\chi^{(n)}$, plutôt qu'avec les notations courantes r pour l'effet EO, d pour la GSH, etc.

A.1 Conventions

Le domaine où l'on a le plus de liberté lors de l'élaboration de conventions en optique est le passage du domaine du temps au domaine des fréquences. En pratique,

presque toutes les expériences se font avec des sources quasi-monochromatiques, ou à quelques fréquences seulement. La première chose à faire consiste donc à définir les champs dans le domaine des fréquences.

On définit le champ électrique dans le domaine de Fourier comme

$$\vec{E}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{\mathcal{E}}(t) \exp(i\omega t) dt. \quad (\text{A.1})$$

Le champ électrique dans le domaine du temps s'obtient alors par la transformée inverse

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega. \quad (\text{A.2})$$

Ces définitions sont choisies pour les raisons suivantes :

1. L'identité de Parseval s'écrit alors de la façon la plus simple

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\vec{\mathcal{E}}(t)|^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} |\vec{E}(\omega)|^2 d\omega \quad (\text{A.3})$$

permettant de calculer les puissances optiques simplement.

2. Un champ électrique statique garde *numériquement* la même amplitude dans les domaines du temps et des fréquences. Ceci permet l'utilisation directe de champs appliqués expérimentalement dans les calculs qui se font presque exclusivement dans le domaine des fréquences. En particulier, un champ sinusoïdal

$$\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{A} \cos(\omega_0 t + \phi) \quad (\text{A.4})$$

$$= \frac{\vec{A}}{2} [\exp(i\phi) \exp(i\omega_0 t) + \exp(-i\phi) \exp(-i\omega_0 t)] \quad (\text{A.5})$$

s'écrit dans le domaine des fréquences comme

$$\vec{E}(\omega) = \frac{\vec{E}^{\omega_0}}{2} \delta(\omega - \omega_0) + \frac{\vec{E}^{\omega_0*}}{2} \delta(\omega + \omega_0). \quad (\text{A.6})$$

où

$$\vec{E}^{\omega_0} = \vec{A} \exp(i\phi). \quad (\text{A.7})$$

3. Le signe de l'exponentielle est choisi de telle sorte qu'un champ ayant une dépendance $\vec{E} = \vec{e} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ se déplace dans la direction du vecteur d'onde $\vec{k}$.

Les équations de Maxwell s'écrivent alors

$$\nabla \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H} \quad (\text{A.8})$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} - i\omega\epsilon_0\vec{E} - i\omega\vec{P} \quad (\text{A.9})$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \bar{\rho} \quad (\text{A.10})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{A.11})$$

où $\bar{\rho}$ est la transformée de Fourier de la distribution de charges $\rho(t)$. Pour compléter le système, il faut ajouter les deux équations constitutives

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} \quad (\text{A.12})$$

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{A.13})$$

et l'équation de continuité

$$\nabla \cdot \vec{J} = i\omega\bar{\rho}. \quad (\text{A.14})$$

On peut évidemment effectuer en principe n'importe quel calcul en optique classique (non quantique) avec seulement ces équations. Dans tous les cas, nous traiterons de milieux non-magnétiques et isolants, donc $\vec{M} = \vec{J} = \vec{0}$.

A.2 Théorie des modes couplés

Il est très utile en théorie des guides d'ondes optiques de réécrire les équations de Maxwell de telle sorte qu'on peut réduire un problème à quelques variables décrivant l'amplitude de quelques ondes en interaction. Cette réécriture se base sur la théorie des modes couplés. La base théorique est présentée ici par souci d'uniformité des conventions.

La théorie des modes couplés est basée sur le théorème de réciprocité [44] qui

s'écrit, dans nos conventions,

$$\boxed{\int_{A_\infty} \frac{\partial}{\partial z} (\vec{E}_1 \times \vec{H}_2^* + \vec{E}_2^* \times \vec{H}_1) \cdot \hat{z} dA = i\omega \int_{A_\infty} \vec{E}_2^* \cdot \vec{P}_1 dA} \quad (\text{A.15})$$

où les indices 1 et 2 désignent les solutions de deux problèmes d'électro-magnétisme pouvant être distincts. Nous allons maintenant décomposer les champs électrique et magnétique sur une base de modes orthogonaux. Les modes guidés et de radiation forment une base de solutions d'un guide d'onde. La décomposition se fera de la façon suivante :

$$\vec{E} = \sum_{\nu} a_{\nu} \hat{e}_{\nu} \exp(i\beta_{\nu} z) \quad (\text{A.16})$$

$$\vec{H} = \sum_{\nu} a_{\nu} \hat{h}_{\nu} \exp(i\beta_{\nu} z) \quad (\text{A.17})$$

où il est sous-entendu que la sommation se transforme en intégrale sur le continuum des modes de radiation et évanescents. Considérons l'équation A.15 en prenant le champ 2 comme celui du mode d'indice ν .

$$\begin{aligned} \int_{A_\infty} \frac{\partial}{\partial z} [\vec{E}_1 \times \hat{h}_{\nu}^* \exp(-i\beta_{\nu} z) + \hat{e}_{\nu}^* \exp(-i\beta_{\nu} z) \times \vec{H}_1] \cdot \hat{z} dA \\ = i\omega \int_{A_\infty} \hat{e}_{\nu}^* \exp(-i\beta_{\nu} z) \cdot \vec{P}_1 dA \end{aligned}$$

Faisons maintenant le développement d'un champ arbitraire d'indice 1 sur la base des modes.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \left\{ \sum_{\mu} a_{\mu} \exp[i(\beta_{\mu} - \beta_{\nu})z] \int_{A_\infty} (\hat{e}_{\mu} \times \hat{h}_{\nu}^* + \hat{e}_{\nu}^* \times \hat{h}_{\mu}) \cdot \hat{z} dA \right\} \\ = i\omega \exp(-i\beta_{\nu} z) \int_{A_\infty} \hat{e}_{\nu}^* \cdot \vec{P}_1 dA \quad (\text{A.18}) \end{aligned}$$

A.2.1 Représentation en modes idéaux

Si on considère la base sur laquelle on décompose les modes comme étant invariante en z , on obtient l'expression suivante, en utilisant la propriété d'orthogonalité des

modes.

$$\boxed{\frac{d}{dz}a_\nu = \frac{i\omega \exp(-i\beta_\nu z) \int_{A_\infty} \hat{e}_\nu^* \cdot \vec{P} dA}{\int_{A_\infty} (\hat{e}_\nu \times \hat{h}_\nu^* + \hat{e}_\nu^* \times \hat{h}_\nu) \cdot \hat{z} dA}} \quad (\text{A.19})$$

où on a laissé tomber l'indice sur $\vec{P}$, qui représente la polarisation causée par la perturbation.

A.2.2 Représentation en modes locaux

Le mode d'indice ν est un mode de la base choisie localement. Cette base est considérée comme invariante en z . La somme des modes d'indice μ décrit le champ total. Cette base varie en z et contribue donc à la dérivée dans l'éq. A.18. Cette équation devient alors

$$\begin{aligned} \sum_\mu \left\{ \left[i(\beta_\mu - \beta_\nu) + iz \frac{d}{dz} \beta_\mu \right] \exp[i(\beta_\mu - \beta_\nu)z] a_\mu \int_{A_\infty} (\hat{e}_\mu \times \hat{h}_\nu^* + \hat{e}_\nu^* \times \hat{h}_\mu) \cdot \hat{z} dA \right. \\ \left. + \exp[i(\beta_\mu - \beta_\nu)z] \frac{d}{dz} a_\nu \int_{A_\infty} (\hat{e}_\nu \times \hat{h}_\nu^* + \hat{e}_\nu^* \times \hat{h}_\nu) \cdot \hat{z} dA \right. \\ \left. + \exp[i(\beta_\mu - \beta_\nu)z] a_\mu \int_{A_\infty} \left(\frac{\partial \hat{e}_\mu}{\partial z} \times \hat{h}_\nu^* + \hat{e}_\nu^* \times \frac{\partial \hat{h}_\mu}{\partial z} \right) \cdot \hat{z} dA \right\} \\ = i\omega \exp(-i\beta_\nu z) \int_{A_\infty} \hat{e}_\nu^* \cdot \vec{P}_1 dA \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{d}{dz}a_\nu + iz \left(\frac{d}{dz} \beta_\nu \right) a_\nu = \sum_\mu C_{\nu\mu} a_\mu + \frac{i\omega \exp(-i\beta_\nu z) \int_{A_\infty} \hat{e}_\nu^* \cdot \vec{P} dA}{\int_{A_\infty} (\hat{e}_\nu \times \hat{h}_\nu^* + \hat{e}_\nu^* \times \hat{h}_\nu) \cdot \hat{z} dA}} \quad (\text{A.20})$$

où

$$C_{\nu\mu} = \frac{-\exp[i(\beta_\mu - \beta_\nu)z]}{\int_{A_\infty} (\hat{e}_\nu \times \hat{h}_\nu^* + \hat{e}_\nu^* \times \hat{h}_\nu) \cdot \hat{z} dA} \int_{A_\infty} \left(\frac{\partial \hat{e}_\mu}{\partial z} \times \hat{h}_\nu^* + \hat{e}_\nu^* \times \frac{\partial \hat{h}_\mu}{\partial z} \right) \cdot \hat{z} dA$$

En particulier, si la normalisation choisie pour les champs est invariante en z , on a $C_{\mu\mu} = 0$.

A.2.3 Puissance totale

Avec les conventions utilisées, la puissance moyenne se propageant selon l'axe $\hat{z}$ s'écrit dans le domaine de Fourier

$$P = \frac{1}{4} \int_{A_\infty} (\vec{E} \times \vec{H}^* + \vec{E}^* \times \vec{H}) \cdot \hat{z} dA. \quad (\text{A.21})$$

Si on décompose chaque champ sur la base des modes, on obtient

$$P = \frac{1}{4} \sum_\nu \sum_\mu a_\nu a_\mu^* \int_{A_\infty} (\vec{e}_\nu \times \vec{h}_\mu^* + \vec{e}_\mu^* \times \vec{h}_\nu) \cdot \hat{z} dA$$

qui, en vertu de l'orthogonalité des modes, donne

$$P = \frac{1}{4} \sum_\nu a_\nu a_\nu^* \int_{A_\infty} (\vec{e}_\nu \times \vec{h}_\nu^* + \vec{e}_\nu^* \times \vec{h}_\nu) \cdot \hat{z} dA. \quad (\text{A.22})$$

Il est très utile d'utiliser la normalisation

$$\boxed{\frac{1}{4} \int_{A_\infty} (\hat{e}_\nu \times \hat{h}_\nu^* + \hat{e}_\nu^* \times \hat{h}_\nu) \cdot \hat{z} dA = \text{sgn}(\beta_\nu)} \quad (\text{A.23})$$

de telle sorte que

$$\boxed{P = \sum_\nu \text{sgn}(\beta_\nu) a_\nu a_\nu^*} \quad (\text{A.24})$$

Une puissance négative indique que l'énergie se propage vers les z négatifs.

Dans l'approximation scalaire, on peut utiliser la relation

$$||\hat{h}_\nu|| = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} N_\nu ||\hat{e}_\nu||$$

où N_ν est l'indice effectif du mode ν . La normalisation s'écrit alors

$$\frac{N_\nu}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \int_{A_\infty} ||\hat{e}_\nu||^2 dA = 1 \quad (\text{A.25})$$

A.3 Polarisation non-linéaire

L'optique non-linéaire provient d'une interaction de photons avec un milieu par la relation constitutive du champ électrique (équation A.12). La polarisation d'un milieu sous l'effet d'un champ électrique se décrit par la fonction de polarisation, dans le domaine du temps

$$\vec{P} = f(\vec{E}) \quad (\text{A.26})$$

On admet qu'on peut faire le développement en série de Taylor

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} : \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E} \cdot \vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \right) \quad (\text{A.27})$$

où le symbole $:$ représente une multiplication tensorielle: $\chi^{(n)}$ est la susceptibilité électrique d'ordre n . Par exemple, en optique linéaire, $\chi^{(1)}$ est relié à l'indice de réfraction, représenté d'une façon générale par une matrice 3×3 , de façon à décrire correctement les matériaux biréfringents. La susceptibilité d'ordre n , $\chi^{(n)}$, est un tenseur d'ordre $n+1$. $\vec{P}_0$ est la polarisation en champ nul, présente dans les matériaux polarisés, aussi appelés *électrets*.

Le travail d'établissement de définitions et de conventions doit aussi être fait pour les quantités que nous venons d'introduire. Dans le domaine de l'optique non-linéaire en particulier, une grande confusion sur les conventions a régné jusqu'à récemment. Cette confusion provient en particulier du fait que des définitions nouvelles sont souvent introduites pour chaque effet particulier. Dans cette thèse, nous comparons souvent ces $\chi^{(2)}$ d'effet électro-optique avec ceux de génération de second harmonique, et des $\chi^{(2)}$ avec des $\chi^{(3)}$. Une notation universelle est alors cruciale. Les conventions sont présentées ici dans le cas de l'optique de second ordre. Les résultats se généralisent facilement par la suite.

Une polarisation de deuxième ordre s'écrit de façon générale, dans l'approximation

dipolaire électrique¹,

$$\mathcal{P}_i(t) = \epsilon_0 \sum_j \sum_k \iint_{-\infty}^{\infty} \chi_{ijk}^{(2)}(t - t_1, t - t_2) \mathcal{E}_j(t_1) \mathcal{E}_k(t_2) dt_1 dt_2 \quad (\text{A.28})$$

où $i, j, k \in \{x, y, z\}$; les indices i, j et k représentent donc les axes x, y ou z . La sommation décrit explicitement la multiplication tensorielle. De plus, la polarisation peut ne pas être instantanée avec les champs électriques. La polarisation en un temps t est en fait une convolution des effets dûs aux champs électriques en des temps $t_1, t_2 \leq t$. Le principe de causalité impose

$$\chi_{ijk}^{(2)}(t_1, t_2) = 0 \text{ pour } t_1 < 0 \text{ ou } t_2 < 0 \quad (\text{A.29})$$

Pour passer dans le domaine de Fourier, il faut d'abord une définition de $\chi^{(2)}$ en fréquence, que l'on choisit comme

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \iint_{-\infty}^{\infty} \chi_{ijk}^{(2)}(t_1, t_2) \exp[i(\omega_1 t_1 + \omega_2 t_2)] dt_1 dt_2 \quad (\text{A.30})$$

de telle sorte que si l'effet est instantané, l'équation A.30 préserve numériquement l'amplitude du tenseur dans les domaines du temps et des fréquences. Mathématiquement,

$$\chi_{ijk}^{(2)}(t_1, t_2) = \bar{\chi}_{ijk}^{(2)} \delta(t_1) \delta(t_2) \implies \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) = \bar{\chi}_{ijk}^{(2)}$$

où $\bar{\chi}_{ijk}^{(2)}$ est la constante caractérisant le $\chi^{(2)}$ dans les deux domaines. En substituant notre définition du champ électrique (A.1) et du tenseur diélectrique (A.30) dans l'expression générale du terme de polarisation (A.28), on peut montrer que cette polarisation s'écrit formellement dans le domaine des fréquences

$$\boxed{P_i^{(2)}(\omega) = \epsilon_0 \sum_j \sum_k \iint_{-\infty}^{\infty} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega) d\omega_1 d\omega_2.}$$

(A.31)

¹ L'approximation dipolaire électrique consiste à postuler que la polarisation en un point donné ne dépend que du champ électrique en ce point. Le développement de la polarisation en quadrupôles, octupôles etc. ajouterait une dépendance avec les dérivées du champ électrique.

Cette expression se généralise de façon triviale aux effets d'ordre plus élevé.

On peut dégager de l'équation A.31 toutes les règles permettant d'écrire le terme de polarisation non-linéaire pour toute interaction entre ondes monochromatiques. En utilisant la notation introduite à l'équation A.6, la polarisation non-linéaire devient

$$P_i^{(2)\omega_p} = \epsilon_0 D_{jk}(\omega_1, \omega_2) \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2} \quad (\text{A.32})$$

où $\omega_p = \omega_1 + \omega_2$, et D est le *facteur de dégénérescence* tenant compte des termes équivalents et du nombre champs à fréquence nulle. La valeur de ce préfacteur est

$$D_{jk}(\omega_1, \omega_2) = \frac{P_p^n}{2^{q_d - q_g}} \quad (\text{A.33})$$

où p est le nombre de champs électriques distincts dans le terme de droite, n l'ordre du tenseur non-linéaire et P_p^n le nombre de permutations de p éléments différents sur un total de n . Deux termes de champs électriques sont distincts s'ils ont une fréquence ou une polarisation différente. L'expression P_p^n découle de l'intégrale et de la sommation de l'équation A.31. q_d et q_g représentent le nombre de champs à fréquence non-nulle dans le membre de droite et de gauche de l'équation A.32 respectivement. L'expression $2^{q_d - q_g}$ provient du facteur 2 associé à l'amplitude d'une onde monochromatique, comme montré à l'équation A.6. Les équations A.32 et A.33 se généralisent de façon naturelle aux processus d'ordre plus élevé. Des exemples de l'utilisation de ces relations sont donnés dans les sections qui suivent.

A.4 Effets de deuxième ordre

A.4.1 Effet électro-optique

L'effet Pockels occasionne un changement généralement anisotrope de l'indice de réfraction d'un matériau sous l'effet d'un champ électrique statique ou quasi-statique (i.e. de fréquence non-optique) appliqué de façon externe. On l'appelle quelquefois effet électro-optique *linéaire*, puisque ce changement d'indice est proportionnel au champ appliqué, bien qu'il s'agisse d'un effet optique non-linéaire du deuxième ordre.

Cet effet est décrit par un tenseur de deuxième ordre $\chi_{ijk}^{(2)}(0, \omega)$. En supposant l'application d'un champ statique appliqué sur l'axe j , une onde optique polarisée sur

l'axe k , il occasionne un terme de polarisation

$$P_i^{(2)\omega} = 2\epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(0, \omega) E_j^0 E_k^\omega. \quad (\text{A.34})$$

La polarisation totale dans le matériau est alors

$$P_i^\omega = \epsilon_0 \left(\chi_{ik}^{(1)}(\omega) + 2\chi_{ijk}^{(2)}(0, \omega) E_j^0 \right) E_k^\omega. \quad (\text{A.35})$$

Le terme entre parenthèse correspond à $n_{ik}^2 - 1$ du matériau. On trouve alors

$$n_{ik} = n_0 \sqrt{1 + \frac{2\chi_{ijk}^{(2)} E_j^0}{n_0^2}} \approx n_0 + \frac{1}{n_0} \chi_{ijk}^{(2)} E_j^0 - \frac{1}{2n_0^3} \left(\chi_{ijk}^{(2)} E_j^0 \right)^2 + \dots \quad (\text{A.36})$$

où $n_0^2 = 1 + \chi_{ik}^{(1)}$; n_0 est donc l'indice sans champ appliqué. L'indice de réfraction varie linéairement avec un champ électrique de petite amplitude, comme

$$\Delta n_{ik} = \frac{\chi_{ijk}^{(2)}(0, \omega) E_j^0}{n_0}. \quad (\text{A.37})$$

La partie quadratique avec le champ est indétectable dans les verres; elle est noyée par l'effet électro-optique quadratique (effet Kerr), un effet de troisième ordre.

Si la modulation se fait dans un guide d'onde où $\chi^{(2)}(0, \omega) \equiv \chi^{(2)}(\vec{r}; 0, \omega)$ n'est pas uniforme sur tout le mode, on peut définir un $\chi^{(2)}$ effectif comme

$$\chi_{ijk}^{(2)\text{eff}}(0, \omega) = \frac{\int_{A_\infty} \chi_{ijk}^{(2)}(\vec{r}; 0, \omega) \vec{e}_i \cdot \vec{e}_k dA}{\int_{A_\infty} \vec{e}_i \cdot \vec{e}_k dA} \quad (\text{A.38})$$

A.4.2 Processus paramétriques

On appelle *processus paramétriques* les interactions non-linéaires dont l'efficacité dépend du vecteur d'onde des ondes impliquées. Plus spécifiquement, ils doivent respecter la condition de conservation de la quantité de mouvement des photons impliqués. Leur efficacité dépend donc de l'indice de réfraction linéaire du matériau aux différentes fréquences présentes dans l'interaction. On les distingue de l'effet électro-optique, par exemple, dont l'efficacité ne dépend pas (ou très peu) des propriétés linéaires.

Il existe trois processus paramétriques de second ordre : la génération de somme

de fréquences (GSF) : la génération de second harmonique (GSH), un cas spécial de GSF ; et la génération de différence de fréquences (GDF). À partir du résultat de la section A.3, on peut écrire le terme de polarisation de chacun de ces processus par

$$P_i^{(2)\omega_p} = \epsilon_0 D_{jk}(\omega_1, \omega_2) \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2} \quad (\text{A.39})$$

où $\omega_p = \omega_1 + \omega_2$ est la fréquence du terme de polarisation. Le cas de la différence de fréquences correspond à ω_1 ou ω_2 négatif.

Le terme de polarisation agit comme un terme de couplage entre les différentes fréquences en jeu. On décrit la variation de l'amplitude de l'onde à chaque fréquence avec les équations des modes couplés. Une substitution de $P^{(2)}$ de l'équation A.39 dans l'équation A.19 avec la normalisation A.23 donne,

$$\frac{d}{dz} a_p = \frac{i\omega_p \epsilon_0}{4} \exp[i(\beta_1 + \beta_2 - \beta_p)z] a_1 a_2 \int_{A_\infty} \hat{e}^{\omega_p} \cdot [D_{jk}(\omega_1, \omega_2) \chi_{ijk}^{(2)}] \hat{e}^{\omega_1} \cdot \hat{e}^{\omega_2} dA \quad (\text{A.40})$$

où les crochets dans l'intégrale représentent le tenseur résultant de la multiplication des éléments y étant inscrits. Le calcul tenant compte de la nature vectorielle de la lumière devient manifestement trop lourd. Il est nécessaire seulement lorsqu'on traite les processus paramétriques avec des modes d'ordre supérieur dans des guides d'ondes. Dans tous les autres cas, le formalisme scalaire est plus approprié. On suppose alors que tous les champs sont linéairement polarisés. Ils peuvent alors être considérés réels. On appelle par convention ψ la valeur du champ électrique alors réel selon une certaine polarisation. On écrit alors l'expression plus simple

$$\frac{d}{dz} a_p = \frac{i\omega_p \epsilon_0 D_{jk}(\omega_1, \omega_2)}{4} \exp[i(\beta_1 + \beta_2 - \beta_p)z] a_1 a_2 \int_{A_\infty} \chi_{ijk}^{(2)} \hat{\psi}_i^{\omega_p} \hat{\psi}_j^{\omega_1} \hat{\psi}_k^{\omega_2} dA. \quad (\text{A.41})$$

Il est très utile d'écrire l'intégrale sous une forme qui ne dépend pas de la normalisation, c.-à-d. qui reste inchangée par la multiplication d'un ψ par un facteur non-nul. On effectue ceci en divisant l'intégrale par 1, en se souvenant qu'avec notre normalisation (équation A.25), une des nombreuses façons d'écrire 1, et la plus utile dans le

contexte, est

$$\sqrt{\frac{1}{8} \left(\frac{\epsilon_0}{\mu_0} \right)^{3/2} N_p N_1 N_2 \int_{A_\infty} (\hat{\psi}_i^{\omega_p})^2 dA \int_{A_\infty} (\hat{\psi}_j^{\omega_1})^2 dA \int_{A_\infty} (\hat{\psi}_k^{\omega_2})^2 dA}. \quad (\text{A.42})$$

L'équation s'écrit donc maintenant

$$\boxed{\frac{d}{dz} a_p = i \Gamma_{jk} \exp(i \Delta \beta z) a_1 a_2} \quad (\text{A.43})$$

où le *coefficient non-linéaire de second ordre* Γ_{jk} (j et k mettant en évidence la dépendance en polarisation) a été introduit pour clarifier l'expression :

$$\Gamma_{jk} = \frac{\omega_p D_{jk}(\omega_1, \omega_2)}{\sqrt{2 N_p N_1 N_2} c} \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{1/4} \frac{\int_{A_\infty} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \hat{\psi}_i^{\omega_p} \hat{\psi}_j^{\omega_1} \hat{\psi}_k^{\omega_2} dA}{\sqrt{\int_{A_\infty} (\hat{\psi}_i^{\omega_p})^2 dA \int_{A_\infty} (\hat{\psi}_j^{\omega_1})^2 dA \int_{A_\infty} (\hat{\psi}_k^{\omega_2})^2 dA}} \quad (\text{A.44})$$

où les chapeaux dénotant les champs normalisés ne sont plus nécessaires. Le *désaccord de phase* a également été introduit, avec la définition

$$\boxed{\Delta \beta = \beta_1 + \beta_2 - \beta_p}. \quad (\text{A.45})$$

Dans les cas d'ondes planes, cette expression s'exprime par convention à l'aide des nombres d'onde k plutôt que les nombres d'ondes effectifs β .

Cette forme permet de mettre en évidence deux cas très courants : ondes planes dans un matériau massif et modes dans un guides d'onde. Dans le premier cas, les champs sont constants sur une section transverse et le rapport des intégrales donne simplement $\chi_{ijk}^{(2)}$.

$$\Gamma_{\text{plane}} = \frac{\omega_p D_{jk}(\omega_1, \omega_2) \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)}{\sqrt{2 N_p N_1 N_2} c} \left(\frac{\mu_0}{\epsilon_0} \right)^{1/4} \quad (\text{A.46})$$

Dans le cas des guides d'ondes, un peu de clairvoyance permet de définir deux autres quantités dérivées qui simplifient énormément les expressions qui suivent :

$$\Gamma_{\text{guide}}^2 = \frac{[\omega_p D_{jk}(\omega_1, \omega_2) \chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega_1, \omega_2)]^2}{2 N_p N_1 N_2 c^2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \frac{1}{A_{\text{eff}}} \quad (\text{A.47})$$

où sont utilisées la *susceptibilité effective* de deuxième ordre $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ et l'aire effective A_{eff} .

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = \frac{\int_{A_{\infty}} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \psi_i^{\omega_p} \psi_j^{\omega_1} \psi_k^{\omega_2} dA}{\int_{A_{\infty}} \psi_i^{\omega_p} \psi_j^{\omega_1} \psi_k^{\omega_2} dA} \quad (\text{A.48})$$

$$A_{\text{eff}} = \frac{\int_{A_{\infty}} (\psi_i^{\omega_p})^2 dA \int_{A_{\infty}} (\psi_j^{\omega_1})^2 dA \int_{A_{\infty}} (\psi_k^{\omega_2})^2 dA}{\left(\int_{A_{\infty}} \psi_i^{\omega_p} \psi_j^{\omega_1} \psi_k^{\omega_2} dA \right)^2} \quad (\text{A.49})$$

Le coefficient $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ a une valeur comprise entre le minimum et le maximum de $\chi^{(2)}$ sur la section du guide d'onde et les mêmes unités (typiquement pm/V). L'aire effective a les unités d'une aire (typiquement en μm^2) et est de l'ordre de grandeur de la dimension des modes impliqués. Une aire effective plus petite signifie une efficacité d'interaction plus grande, puisque les amplitudes et intensités sont plus grandes pour la même puissance guidée. Dans le non-guidé, le profil transverse est souvent considéré gaussien, dans quel cas on peut montrer que l'aire effective de GSH est [20]

$$A_{\text{eff}} = \pi w^2 \quad (\text{A.50})$$

où w est la demi-largeur $1/e$ en amplitude de la gaussienne.

Tout ce long travail se réduit à la solution d'une ou plusieurs équations différentielles de la forme de l'équation A.43. Avant de voir comment la solution exacte de ces équations peut se visualiser facilement, il est très utile de traiter plusieurs cas spéciaux ou approximatifs.

A.4.3 Génération de second harmonique

A.4.3.1 Approximation de pompe non-dépeuplée

Dans beaucoup de cas expérimentaux, le taux de conversion d'une pompe en son second harmonique est très petit. C'est malheureusement encore souvent le cas dans les verres de silice. Il est alors raisonnable de prendre l'hypothèse que l'onde de pompe n'est pas affectée par le processus de GSH. En particulier, on prend son intensité constante ; c'est l'approximation de la *pompe non-dépeuplée*. La solution se trouve de la façon suivante : on ne traite que l'équation d'évolution du signal à 2ω ; la condition initiale $a_{2\omega}(0) = 0$ est appliquée.

Accord de phase parfait Le cas le plus simple et le plus efficace est lorsque $\Delta\beta = 0$, c.-à-d. lorsque la condition de conservation de la quantité de mouvement est parfaitement observée. Alors

$$\frac{d}{dz}a_{2\omega} = i\Gamma_{jk}a_{\omega}^2 \quad (\text{A.51})$$

dont la solution se trouve trivialement, en se souvenant que $aa^* = P$.

$$\boxed{P_i^{2\omega} = \Gamma_{jk}^2 P_j^{\omega} P_k^{\omega} L^2} \quad (\text{A.52})$$

Les indices indiquant la polarisation des signaux sont indiqués explicitement pour souligner que Γ dépend des polarisations.

Sans accord de phase Dans le cas où $\Delta\beta \neq 0$, la solution avec la condition initiale donnée plus tôt donne

$$P_i^{2\omega} = \Gamma_{jk}^2 P_j^{\omega} P_k^{\omega} \frac{4}{\Delta\beta^2} \sin^2 \left(\frac{\Delta\beta L}{2} \right) \quad (\text{A.53})$$

$$= \Gamma_{jk}^2 P_j^{\omega} P_k^{\omega} \frac{L_b^2}{\pi^2} \sin^2 \left(\frac{\Delta\beta L}{2} \right) \quad (\text{A.54})$$

$$= \Gamma_{jk}^2 P_j^{\omega} P_k^{\omega} L^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta\beta L}{2} \right) \quad (\text{A.55})$$

où L_b est la *longueur de battement* entre les ondes de pompe est le signal

$$L_b = \frac{2\pi}{\Delta\beta} = \frac{\lambda}{2(n_{\omega} - n_{2\omega})}. \quad (\text{A.56})$$

La forme A.55 de la solution met en évidence la dépendance en sinus cardinal de l'efficacité de conversion en fonction du désaccord de phase. Le signal ne croit donc pas de façon monotone, mais oscille en z avec une intensité maximale d'autant plus faible que $\Delta\beta$ est grand ou L_b petit.

Quasi-accord de phase Une stratégie classique pour compenser le désaccord de phase est de moduler la valeur de $\chi^{(2)}$ selon z , comme le montre la figure A.1. On peut faire une modulation demi-période : on fait $\chi^{(2)} = 0$ sur les portions en z où le signal subirait une décroissance ; ou une modulation pleine période : on inverse le

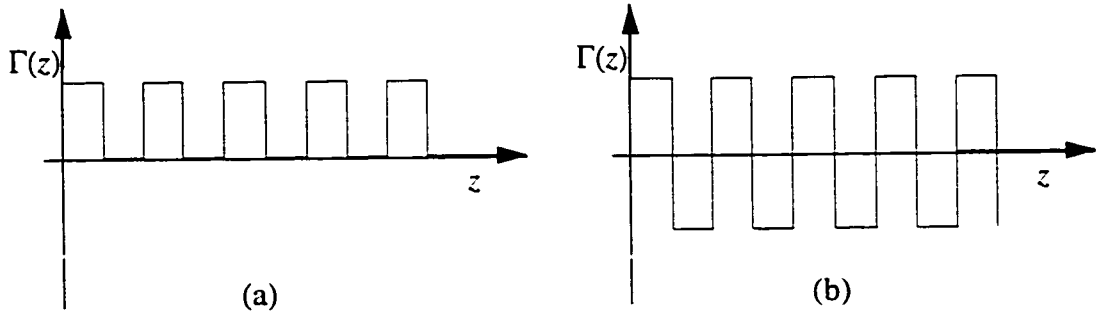


FIG. A.1 – Profil longitudinal de $\Gamma(z)$, proportionnel à $\chi^{(2)}$, inscrit pour le quasi-accord de phase. (a) quasi-accord de phase demi-période; (b) QAP pleine période.

signe de $\chi^{(2)}$ périodiquement de telle sorte que le signal croît en tous z . La croissance du signal se fait alors selon la tendance

$$\left\langle \frac{d}{dz} a_{2\omega} \right\rangle = i a_{\omega}^2 \langle \Gamma(z) \exp(i\Delta\beta z) \rangle \quad (\text{A.57})$$

où

$$\langle \Gamma(z) \exp(i\Delta\beta z) \rangle = \begin{cases} \frac{\Gamma_0}{2\pi} \int_0^\pi \exp(i\theta) d\theta & \text{demi-période} \\ \frac{\Gamma_0}{2\pi} \left(\int_0^\pi \exp(i\theta) d\theta - \int_\pi^{2\pi} \exp(i\theta) d\theta \right) & \text{pleine période.} \end{cases} \quad (\text{A.58})$$

Après intégration, on obtient la tendance de la croissance du signal

$$P_i^{2\omega} = \Gamma_{jk}^2 P_j^\omega P_k^\omega \frac{L^2}{\pi^2} \quad (\text{A.59})$$

pour une modulation demi-période et

$$P_i^{2\omega} = \Gamma_{jk}^2 P_j^\omega P_k^\omega \frac{4L^2}{\pi^2} \quad (\text{A.60})$$

pour une modulation pleine période. Dans le premier cas, la pénalité est relativement sévère : baisse d'un facteur $\pi^2 \approx 10$ de la puissance du signal généré par rapport à l'accord de phase parfait.

A.4.4 Génération de différence de fréquences

La génération de différence de fréquences met en jeu trois ondes à des fréquences différentes : la pompe, le signal et le complémentaire, ces deux derniers étant de fréquences plus petites que la pompe. Le signal et le complémentaire sont équivalents ; un photon de chacun est généré lors de l'annihilation d'un photon de pompe. La distinction entre les deux dépend du contexte. Dans un oscillateur paramétrique optique, la lumière faisant des allers-retours dans le résonateur est appelé signal.

Nous allons considérer seulement un cas de GDF, applicable à l'amplification paramétrique ou à l'étude d'un OPO : on suppose une pompe et un niveau de signal initial incident dans le milieu d'interaction. On suppose une puissance nulle dans le complémentaire. Ce dernier doit par contre être considéré car il connaît une croissance rapide de sa puissance dans le milieu. L'approximation de la pompe non-dépeuplée est utilisée, afin de calculer le gain effectif du milieu loin de la saturation. Le gain est également considéré faible. La croissance du signal et du complémentaire est décrite par

$$\frac{d}{dz}a_s = i\Gamma_s a_p a_c^* \quad (\text{A.61})$$

$$\frac{d}{dz}a_c = i\Gamma_c a_p a_s^* \quad (\text{A.62})$$

où les Γ peuvent être considérés réels sans perte de généralité si l'interaction se fait sans pertes non-linéaires. Dans ce cas-ci, Γ est différent dans les deux équations à cause de sa dépendance en ω (équation A.44). La deuxième équation est facilement intégrée pour donner

$$a_c(z) = i\Gamma_c a_p a_s^*(0)z \quad (\text{A.63})$$

où nous avons considéré a_s constant en z , conséquence du gain faible. La substitution dans l'équation A.61 et l'intégration donnent

$$a_s(L) = \frac{\Gamma_s \Gamma_c L^2}{2} |a_p|^2 a_s(0) + a_s(0). \quad (\text{A.64})$$

On calcule la puissance de sortie du signal $P_{\text{out}}^s = |a_s(L)|^2$, toujours avec l'approximation

mation du gain faible

$$P_{\text{out}}^s = P_{\text{in}}^s (1 + \Gamma_s \Gamma_c L^2 P^p) \quad (\text{A.65})$$

Le gain est donc directement donné par

$$\boxed{g = \Gamma_s \Gamma_c L^2 P^p.} \quad (\text{A.66})$$

On doit bien sûr ajouter à cette expression une pénalité de $4/\pi^2$ ou π^2 dans le cas du quasi-accord de phase pleine période ou demi-période respectivement.

A.4.5 Effet de cascade

Il a été récemment découvert que des effets très intéressants sont observables lors d'un processus de GSH même lorsque l'accord de phase n'est pas respecté. Considérons l'évolution d'une pompe et de son second harmonique, décrite par

$$\frac{d}{dz} a_{2\omega} = i\Gamma \exp(i\Delta\beta z) a_{\omega}^2 \quad (\text{A.67})$$

$$\frac{d}{dz} a_{\omega} = i\Gamma \exp(-i\Delta\beta z) a_{2\omega} a_{\omega}^*. \quad (\text{A.68})$$

Dans l'approximation de la pompe non-dépeuplée, la première équation s'exprime après intégration

$$a_{2\omega}(z) = \frac{\Gamma a_{\omega}^2}{\Delta\beta} [\exp(i\Delta\beta z) - 1] \quad (\text{A.69})$$

où la condition initiale $a_{2\omega}(0) = 0$ a été utilisée. La substitution de ce résultat dans la deuxième équation donne

$$\frac{d}{dz} a_{\omega} = \frac{i\Gamma^2}{\Delta\beta} [1 - \exp(-i\Delta\beta z)] |a_{\omega}|^2 a_{\omega} \quad (\text{A.70})$$

dont la valeur moyenne est

$$\left\langle \frac{d}{dz} a_{\omega} \right\rangle = \frac{i\Gamma^2}{\Delta\beta} |a_{\omega}|^2 a_{\omega}. \quad (\text{A.71})$$

Cette expression a exactement la forme d'une auto-modulation de phase. Une comparaison avec l'équation A.85 permet de définir un coefficient non-linéaire effectif

$$\gamma = \frac{\Gamma^2}{\Delta\beta} \quad (\text{A.72})$$

ce qui permet de définir également un n_2 d'auto-modulation de phase effectif dans le cas d'interaction entre ondes planes

$$n_2 = \frac{\Gamma^2}{\Delta\beta k_0}. \quad (\text{A.73})$$

Pour une interaction dans un guide d'onde, il faut remplacer cette expression par

$$n_2 = \frac{\Gamma^2}{\Delta\beta k_0} \frac{1}{A_{\text{eff}}} \quad (\text{A.74})$$

où l'aire effective d'interaction paramétrique de deuxième ordre est utilisée, et non pas l'aire effective d'AMP calculée plus loin. Les équations A.73 et A.74 semblent indiquer qu'on peut obtenir un n_2 arbitrairement grand pour $\Delta\beta$ petit. En réalité, $\Delta\beta$ petit suppose une efficacité de GSH grande, ce qui fait que l'approximation de la pompe non-dépeuplée ne s'applique plus. On peut montrer qu'à $\Delta\beta = 0$, le n_2 d'effet de cascade est nul. L'approximation de la pompe non-dépeuplée utilisée ici force donc l'application de cette estimation à des désaccords de phase raisonnablement grands. Pour $\Delta\beta = 2\pi \text{ cm}^{-1}$, $\chi^{(2)} = 1 \text{ pm/V}$, on obtient à $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$

$$n_2 = 40 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}.$$

ce qui est 16 fois plus grand que le n_2 naturel de la silice provenant de la non-linéarité de troisième ordre.

A.5 Effets de troisième ordre

A.5.1 Auto-modulation de phase

L'auto-modulation de phase provient d'une rétro-action d'un signal lumineux sur lui-même. Elle est décrite par le terme de polarisation non-linéaire

$$P_i^{(3)\omega} = \frac{3\epsilon_0}{4} \chi_{iiii}^{(3)}(\omega, \omega, -\omega) (E_i^\omega)^2 E_i^{\omega*}. \quad (\text{A.75})$$

La polarisation totale dans un milieu est donc

$$P_i^\omega = \epsilon_0 \left(\chi_{ii}^{(1)}(\omega) + \frac{3}{4} \chi_{iiii}^{(3)}(\omega, \omega, -\omega) |E_i^\omega|^2 \right) E_i^\omega \quad (\text{A.76})$$

qui correspond à une variation d'indice

$$n = n_0 \sqrt{1 + \frac{3\chi^{(3)}|E|^2}{4n_0^2}} \approx n_0 + \frac{3\chi^{(3)}|E|^2}{8n_0} - \frac{9(\chi^{(3)}|E|^2)^2}{128n_0^3} + \dots \quad (\text{A.77})$$

On définit n_{2E} comme

$$n_{2E} = \frac{3\chi^{(3)}}{8n_0} \quad (\text{A.78})$$

de telle sorte que

$$n = n_0 + n_{2E}|E|^2. \quad (\text{A.79})$$

À l'aide de la normalisation de l'équation A.25, on dérive aussi facilement, pour une onde plane,

$$n_{2I} = \frac{2}{n_0} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} n_{2E} = \frac{3\chi_{iiii}^{(3)}(\omega, \omega, -\omega)}{4n_0^2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad (\text{A.80})$$

de telle sorte que

$$n = n_0 + n_{2I}I. \quad (\text{A.81})$$

Dans le cas d'un guide d'onde, on peut définir une aire effective avec une procédure similaire à celle utilisée à la section A.4.2 pour obtenir la perturbation sur l'indice effectif du mode [45]

$$N = N_0 + \frac{N_{2\text{eff}} P}{A_{\text{eff}}^{\text{AMP}}} \quad (\text{A.82})$$

où

$$N_{2\text{eff}} = \frac{\int_{A_\infty} n_2 I \psi^4 dA}{\int_{A_\infty} \psi^4 dA} \quad (\text{A.83})$$

$$A_{\text{eff}}^{\text{AMP}} = \frac{\left(\int_{A_\infty} \psi^2 dA \right)^2}{\int_{A_\infty} \psi^4 dA} \quad (\text{A.84})$$

Le changement de phase auto-induit sur la crête d'une impulsion lumineuse par rapport aux bords à faible puissance devient donc

$$\Delta\phi = \frac{k_0 N_{2\text{eff}}}{A_{\text{eff}}^{\text{AMP}}} LP.$$

qu'on voit souvent dans la littérature [46]

$$\Delta\phi = \gamma_{\text{AMP}} LP$$

où on introduit la *coefficient de non linéarité*

$$\gamma_{\text{AMP}} = \frac{k_0 N_{2\text{eff}}}{A_{\text{eff}}^{\text{AMP}}}. \quad (\text{A.85})$$

On définit la longueur d'auto-modulation de phase comme la longueur de propagation pour que la crête soit déphasée de 1 radian :

$$L_{\text{NL}} = \frac{A_{\text{eff}}^{\text{AMP}}}{k_0 N_{2\text{eff}} P} \quad (\text{A.86})$$

C'est environ la longueur de propagation nécessaire à une puissance donnée pour que l'effet d'AMP soit aisément détectable.

A.5.2 Effet électro-optique quadratique

La polarisation totale sous l'effet d'un champ électrique statique s'écrit

$$P_i^\omega = \epsilon_0 \left(\chi_{ik}^{(1)}(\omega) + 3\chi_{ijji}^{(3)}(0, 0, \omega)(E_j^0)^2 \right) E_k^\omega.$$

Selon une procédure similaire à celle utilisée pour le calcul de l'effet électro-optique linéaire (de deuxième ordre), on trouve

$$\Delta n_{ik} = \frac{3\chi_{ijjk}^{(3)}(0, 0, \omega)(E_j^0)^2}{2n_0}. \quad (\text{A.87})$$

A.6 Modèle troisième ordre/champ statique

Un des deux modèles courants pour expliquer les effets de second ordre dans les verres repose sur la présence dans le matériau d'un champ statique E_l^{DC} . La polarisation non-linéaire s'écrit alors

$$P_i^{(3)\omega_p} = \epsilon_0 D_{jkl}(\omega_1, \omega_2, 0) \chi_{ijkl}^{(3)} E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2} E_l^{\text{DC}} \quad (\text{A.88})$$

On peut vérifier que cette polarisation est tout à fait équivalente à

$$P_i^{(2)\omega_p} = \epsilon_0 D_{jk}(\omega_1, \omega_2) \chi_{ijk}^{(2)\text{eff}} E_j^{\omega_1} E_k^{\omega_2} \quad (\text{A.89})$$

où on a défini un $\chi^{(2)}$ effectif

$$\boxed{\chi_{ijk}^{(2)\text{eff}}(\omega_1, \omega_2) = 3\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_1, \omega_2, 0) E_l^{\text{DC}}.} \quad (\text{A.90})$$

Le facteur 3 provient du fait que le champ E^{DC} est toujours distinguable des autres, ce qui fait que le rapport des facteurs D égale toujours 3, à cause des trois permutations de E^{DC} possibles avec les autres champs.

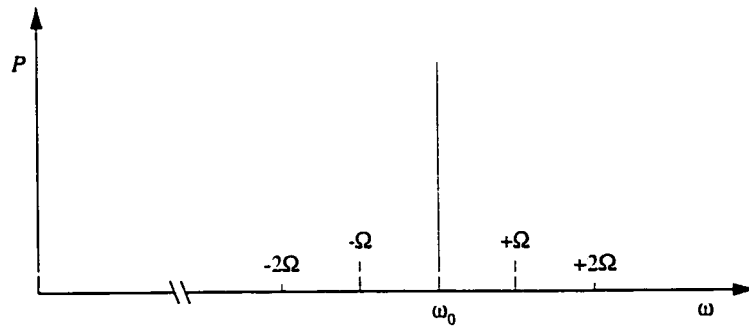


FIG. A.2 – Pics secondaires causés par la modulation de phase d'un signal optique. Les pics à $\pm\Omega$ proviennent de l'effet électro-optique linéaire décrit par $\chi^{(2)}$, et les pics à $\pm 2\Omega$ de l'effet EO quadratique décrit par $\chi^{(3)}$.

A.7 Analyse détaillée de la mesure de coefficients électro-optiques

Cette analyse se rapporte aux méthodes de mesure de coefficients électro-optiques présentées à la section 2.2.2. Nous cherchons à calculer la modulation d'intensité $I(t)$ à la sortie d'un interféromètre en fonction du champ électrique sinusoïdal appliqué et des tenseurs de susceptibilité non-linéaire du matériau. Cette modulation est mesurée à l'aide d'une détection synchrone.

Polarisations Les termes de polarisation non-linéaire en jeu sont

$$P_i^{(2)\omega\pm\Omega} = \epsilon_0 \chi_{iji}^{(2)}(\pm\Omega, \omega) E_j^{\pm\Omega} E_i^\omega \quad (\text{A.91})$$

$$P_i^{(3)\omega\pm 2\Omega} = \frac{3\epsilon_0}{4} \chi_{ijji}^{(3)}(\pm\Omega, \pm\Omega, \omega) (E_j^\Omega)^2 E_i^\omega \quad (\text{A.92})$$

$$P_i^{(3)\omega} = \frac{3\epsilon_0}{2} \chi_{ijji}^{(3)}(\Omega, -\Omega, \omega) |E_j^\Omega|^2 E_i^\omega \quad (\text{A.93})$$

Le troisième terme de polarisation correspond à un changement d'indice continu, c.-à-d. indépendant du temps. Puisqu'il est indétectable à la détection synchrone, nous allons l'ignorer par la suite. Les deux autres termes montrent la création d'une polarisation à une nouvelle fréquence optique. La modulation du champ crée donc quatre pics secondaires dans le spectre, comme montré à la figure A.2. Pour des grandes modulations de phase, ces pics secondaires en génèrent d'autres en cascade. Le calcul qui suit suppose une faible modulation. On néglige donc les pics supplémentaires. On

néglige également la baisse de puissance du pic principal.

Croissance des pics secondaires Au long de la propagation dans le milieu soumis au champ électrique modulé, les pics secondaires deviennent de plus en plus importants. La croissance de l'amplitude de ces pics se calcule facilement à l'aide de la théorie des modes couplés. Afin d'alléger la présentation, seulement l'effet de $\chi^{(2)}$ est calculé explicitement dans ce qui suit. Le résultat se généralisera simplement avec l'inclusion du $\chi^{(3)}$.

La normalisation en intensité des équations couplées est utilisée. La substitution du terme de polarisation de deuxième ordre A.91 dans l'équation des modes couplés A.19 donne

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} a_{\omega \pm \Omega} = & \frac{i(\omega \pm \Omega)}{4} \exp(-i\beta_{\omega \pm \Omega} z) \\ & \times \sqrt{\frac{2}{n_{\omega \pm \Omega}}} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \frac{2}{n_{\omega}} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \epsilon_0 \chi^{(2)}(\pm \Omega, \omega) E^{\Omega} a_{\omega} \exp(i\beta_{\omega} z) \quad (\text{A.94}) \end{aligned}$$

Les approximations suivantes sont faites :

$$\begin{aligned} \omega & \approx \omega \pm \Omega \\ n_{\omega} & \approx n_{\omega \pm \Omega} \\ \exp[i(\beta_{\omega} - \beta_{\omega \pm \Omega})z] & \approx 1 \end{aligned}$$

Cette dernière approximation se justifie par le fait que

$$\beta_{\omega} - \beta_{\omega \pm \Omega} \approx \mp \left. \frac{d\beta}{d\omega} \right|_{\omega} \Omega = \frac{-n_g \Omega}{c}$$

où n_g est l'indice de groupe du milieu. À une fréquence de modulation de 100 kHz, ce dernier terme vaut environ $3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$. Sur des longueurs de quelques centimètres, l'argument de l'exponentielle vaut essentiellement zéro. Ce terme correspond physiquement au fait qu'un paquet d'onde se déplaçant à sa vitesse de groupe ne voit pas toujours la même phase du champ de modulation si l'électrode est très longue.

Avec toutes ces approximations, nous obtenons donc

$$\frac{d}{dz}a_{\omega\pm\Omega} = \frac{ik_0}{2n_\omega}\chi^{(2)}(\pm\Omega, \omega)E^\Omega a_\omega \quad (\text{A.95})$$

dont l'intégration, avec la condition initiale $a_{\omega\pm\Omega}(0) = 0$ donne

$$a_{\omega\pm\Omega}(L) = \frac{ik_0L}{2n_\omega}\chi^{(2)}(\pm\Omega, \omega)E^\Omega a_\omega \quad (\text{A.96})$$

où L est la longueur d'interaction.

Intensité résultante L'intensité de l'onde résultante est donnée par la norme au carré de la somme de l'amplitude de toutes les ondes. L'amplitude de chaque onde dans le temps est sa transformée de Fourier inverse.

$$I(t) = |a_\omega \exp(-i\omega t) + a_{\omega+\Omega} \exp[-i(\omega + \Omega)t] + a_{\omega-\Omega} \exp[-i(\omega - \Omega)t]|^2 \quad (\text{A.97})$$

$$= |a_\omega|^2 + [a_\omega a_{\omega-\Omega}^* \exp(-i\Omega t) + a_{\omega-\Omega}^* a_{\omega+\Omega} \exp(-i\Omega t) + \text{c.c.}] + O(2) \quad (\text{A.98})$$

Les termes d'ordre 2, provenant du battement entre les deux pics secondaires, sont négligés. Une substitution des amplitudes obtenues plus tôt, en supposant l'amplitude du pic principal inchangée, donne

$$I(t) = |a_\omega|^2 + \frac{k_0L}{2n_\omega}|a_\omega|^2 E^\Omega \{i[\chi^{(2)}(\Omega, \omega) - \chi^{(2)}(-\Omega, \omega)] \exp(-i\Omega t) + \text{c.c.}\} \quad (\text{A.99})$$

où on a pris E^Ω réel. L'intensité d'une source préalablement monochromatique devient modulée sinusoïdalement à la fréquence d'application du champ électrique externe, possiblement avec un déphasage supplémentaire ; c'est l'effet d'*électro-absorption* (EA). On peut relever trois cas particuliers :

$$\chi^{(2)}(\Omega, \omega) - \chi^{(2)*}(-\Omega, \omega) = \begin{cases} 0 & \text{pas d'électro-absorption} \\ \text{imag. pur} & \text{EA en phase avec } E^\Omega \\ \text{réel} & \text{EA en quadrature avec } E^\Omega. \end{cases}$$

Interférence avec une référence Pour mesurer une différence de phase, il est nécessaire de faire interférer les ondes avec une onde de référence, à l'aide d'un interféromètre de Mach-Zehnder (IMZ), par exemple. Nous associons à cette onde de

référence une amplitude b_ω et une phase $-\phi$. Le signe négatif est choisi de façon à ce qu'une augmentation de ϕ corresponde à une augmentation de la phase de a_ω par rapport à b_ω , la convention choisie dans la section 2.2.2. Ces deux amplitudes seront considérées réelles sans perte de généralité. L'intensité résultante est

$$I(t) = |a_\omega \exp(-i\omega t) + a_{\omega+\Omega} \exp[-i(\omega + \Omega)t] + a_{\omega-\Omega} \exp[-i(\omega - \Omega)t] + b_\omega \exp(-i\omega t - i\phi)|^2 \quad (\text{A.100})$$

$$\begin{aligned} &= |a_\omega|^2 + |b_\omega|^2 + [a_\omega b_\omega^* \exp(i\phi) + \text{c.c.}] \\ &\quad + [a_\omega a_{\omega-\Omega}^* \exp(-i\Omega t) + a_{\omega-\Omega}^* a_{\omega+\Omega} \exp(-i\Omega t) + \text{c.c.}] \\ &\quad + [a_{\omega+\Omega} b_\omega^* \exp(-i\Omega t + i\phi) + a_{\omega-\Omega}^* b_\omega \exp(-i\Omega t - i\phi) + \text{c.c.}] + O(2). \quad (\text{A.101}) \end{aligned}$$

En prenant a_ω , b_ω et E^Ω réels, on trouve

$$\begin{aligned} I(t) &= |a_\omega|^2 + |b_\omega|^2 + 2a_\omega b_\omega \cos \phi \\ &\quad + |a_\omega|^2 \frac{k_0 L}{2n_\omega} E^\Omega \{ i[\chi^{(2)}(\Omega, \omega) - \chi^{(2)*}(-\Omega, \omega)] \exp(-i\Omega t) + \text{c.c.} \} \\ &\quad + a_\omega b_\omega \frac{k_0 L}{2n_\omega} E^\Omega \cos \phi \{ i[\chi^{(2)}(\Omega, \omega) - \chi^{(2)*}(-\Omega, \omega)] \exp(-i\Omega t) + \text{c.c.} \} \\ &\quad - a_\omega b_\omega \frac{k_0 L}{2n_\omega} E^\Omega \sin \phi \{ [\chi^{(2)}(\Omega, \omega) + \chi^{(2)*}(-\Omega, \omega)] \exp(-i\Omega t) + \text{c.c.} \} \\ &\quad + O(2). \quad (\text{A.102}) \end{aligned}$$

On reconnaît sur la première ligne l'interférogramme standard de l'IMZ. Le terme qui suit provient de la modulation d'intensité de l'onde a ; il décrit un changement périodique d'intensité indépendant de la phase de l'interféromètre. Le terme qui suit est également modulé à la fréquence du champ appliqué, avec une partie en phase avec la réponse de l'IMZ en $\cos \phi$, présente seulement s'il y a électro-absorption, et une partie en quadrature, en $\sin \phi$, correspondant strictement à un changement de phase électro-optique. C'est ce dernier terme qui est observé dans les expériences présentées dans cette thèse. Dans tous les cas, les coefficients χ étant généralement complexes, il peut y avoir un déphasage entre le terme de modulation d'intensité et le champ électrique appliqué. Cette phase est mesurée par la détection synchrone. Le tableau A.1 résume les valeurs mesurées par projection sur les différentes phases : la phase de l'IMZ et la phase du champ électrique appliqué.

TAB. A.1 – Valeurs mesurées par un interféromètre de Mach-Zehnder par projection.

	$\sin(\Omega t)$	$\cos(\Omega t)$
$\sin \phi$	$\Im\{\chi^{(2)}(\Omega, \omega) + \chi^{(2)*}(-\Omega, \omega)\}$	$\Re\{\chi^{(2)}(\Omega, \omega) + \chi^{(2)*}(-\Omega, \omega)\}$
$\cos \phi$	$\Re\{\chi^{(2)}(\Omega, \omega) - \chi^{(2)*}(-\Omega, \omega)\}$	$\Im\{\chi^{(2)}(\Omega, \omega) - \chi^{(2)*}(-\Omega, \omega)\}$
indép. de ϕ	$\Re\{\chi^{(2)}(\Omega, \omega) - \chi^{(2)*}(-\Omega, \omega)\}$	$\Im\{\chi^{(2)}(\Omega, \omega) - \chi^{(2)*}(-\Omega, \omega)\}$

Modulation sur les deux signaux Dans le cas où les deux branches optiques subissent une modulation, ces dernières développeront des pics secondaires. Cette condition se présente expérimentalement lorsqu'on compare la modulation sur deux polarisations, comme le montre le montage de la section 2.2.2.1. L'intensité résultante s'écrit alors

$$I(t) = |a_\omega \exp(-i\omega t) + a_{\omega+\Omega} \exp[-i(\omega + \Omega)t] + a_{\omega-\Omega} \exp[-i(\omega - \Omega)t] + \{b_\omega \exp(-i\omega t) + b_{\omega+\Omega} \exp[-i(\omega + \Omega)t] + b_{\omega-\Omega} \exp[-i(\omega - \Omega)t]\} \exp(-i\phi)|^2 \quad (\text{A.103})$$

Dans le contexte d'une comparaison de modulation entre deux polarisations de signal, on peut associer à l'onde a un $\chi_{\parallel}^{(2)}$ et à b un $\chi_{\perp}^{(2)}$. Le développement de l'équation A.103 donne un résultat tout à fait similaire à l'équation A.102 mais avec un terme d'électro-absorption en b ajouté, et où tous les $\chi^{(2)}$ dans le dernier terme sont remplacés par $\chi_{\parallel}^{(2)} - \chi_{\perp}^{(2)}$. Les signaux modulés à la fréquence Ω sont donc tous proportionnels à la différence de modulation sur les deux branches.

A.8 Franges de Maker

La géométrie de la propagation du champ électro-magnétique lors de la mesure de franges de Maker est montré à la figure A.3. La croissance du signal généré se fait selon la formule

$$\frac{d}{dl} a_{2\omega} = i\Gamma(z) \exp(i\Delta kl) a_{\omega}^2. \quad (\text{A.104})$$

où l est une coordonnée selon l'axe de propagation. Γ varie selon la profondeur z , le $\chi^{(2)}$ généré n'étant pas uniforme dans tout l'échantillon. Dans le calcul du $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ nécessaire à l'évaluation de Γ , il faut tenir compte de la projection du champ électrique de pompe

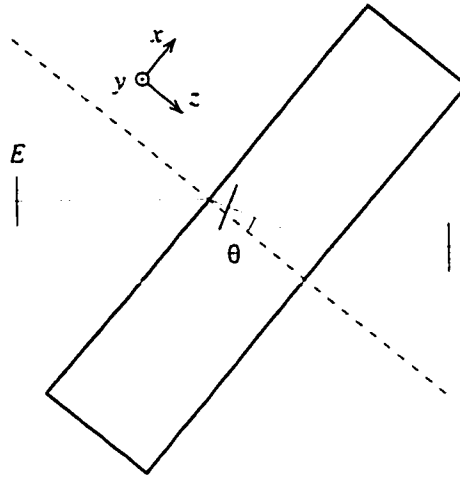


FIG. A.3 – Géométrie de la propagation des ondes optiques lors de la mesure de franges de Maker.

et du signal sur le tenseur de susceptibilité. À cause de considérations de symétrie du tenseur, le signal généré a toujours la polarisation P (parallèle au plan d'incidence). Par contre, la pompe peut être polarisée S ou P.

A.8.1 Polarisation P→P

La polarisation générée à la fréquence double selon l'axe perpendiculaire à l'axe de propagation (la partie qui se projette sur le champ électrique de l'onde générée) est donnée par

$$P_P^{(2)2\omega} = P_x^{2\omega} \cos \theta - P_z^{2\omega} \sin \theta$$

où θ est l'angle de propagation interne au matériau. Les composantes de la polarisation sont données par

$$P_x^{2\omega} = \frac{\epsilon_0}{2} \cdot 2\chi_{xxz}^{(2)} E_x^\omega E_z^\omega$$

$$P_z^{2\omega} = \frac{\epsilon_0}{2} [\chi_{xxx}^{(2)} (E_x^\omega)^2 + \chi_{zzz}^{(2)} (E_z^\omega)^2]$$

où seuls les éléments prévus non-nuls par la symétrie ont été pris en compte. Puisque

$$\begin{aligned} E_x^\omega &= E_P^\omega \cos \theta \\ E_z^\omega &= -E_P^\omega \sin \theta \end{aligned}$$

on obtient

$$P_P^{(2)2\omega} = \frac{\epsilon_O}{2} \cdot -\sin \theta [\sin^2 \theta \chi_{zzz}^{(2)} + \cos^2 \theta (2\chi_{xxz}^{(2)} + \chi_{zzx}^{(2)})] (E_P)^\omega{}^2.$$

Si le modèle $\chi^{(3)}$ / champ statique s'applique, on s'attend à ce que

$$2\chi_{xxz}^{(2)} + \chi_{zzx}^{(2)} = \chi_{zzz}^{(2)}.$$

Un analyse des mesures en franges de Maker ont permis de déterminer que cette relation semble respectée [25]. Dans ce cas, on déduit que la susceptibilité effective s'exprime

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = -\sin \theta \chi_{zzz}^{(2)}. \quad (\text{A.105})$$

A.8.2 Polarisation S→P

Dans le cas où la pompe est polarisée S, la seule composante de la polarisation non linéaire non nulle par symétrie s'écrit

$$P_z^{2\omega} = \frac{\epsilon_0}{2} \cdot \chi_{zyy}^{(2)} (E_y^\omega)^2$$

On en déduit une susceptibilité effective

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)} = -\sin \theta \chi_{zyy}^{(2)} \quad (\text{A.106})$$

A.8.3 Transformée de Fourier de $\chi^{(2)}(z)$

La relation

$$z = l \cos \theta$$

entre les coordonnées sur l'axe de propagation et l'axe de l'échantillon permet de réécrire l'équation de la croissance du signal A.104 comme

$$\frac{d}{dz} a_{2\omega} = \frac{i\omega \chi^{(2)}(z)}{\sqrt{2n_{2\omega}n_{\omega}c}} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \frac{\sin \theta}{\cos \theta} \exp\left(\frac{i\Delta k z}{\cos \theta}\right) a_{\omega}^2$$

où on a développé Γ explicitement, $\chi^{(2)} = \chi_{zzz}^{(2)}$ ou $\chi_{zyy}^{(2)}$ selon la conversion P→P ou S→P. L'intégration de cette équation et l'utilisation de $aa^* = I$ donne

$$I_{2\omega} = \frac{\omega^2}{2n_{\omega}^2 n_{2\omega} c^2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} I_{\omega}^2 \tan^2 \theta \left| \int_0^L \chi_{\text{eff}}^{(2)}(z) \exp(ik'z) dz \right|^2 \quad (\text{A.107})$$

où L est l'épaisseur de l'échantillon, ω est la pulsation de la pompe, et

$$k' = \frac{\Delta k}{\cos \theta}. \quad (\text{A.108})$$

Le signal mesuré est donc proportionnel à la norme du spectre de Fourier de $\chi^{(2)}(z)$. Les fréquences spatiales disponibles expérimentalement sont par contre bornées par le bas par $k'_{\min} = \Delta k$, le désaccord de phase entre la pompe et son second harmonique. Il est également important de noter que les intensités *internes* sont impliquées. Les intensités internes et externes peuvent différer de beaucoup à une interface verre/air à grand angle d'incidence.

Annexe B

Modèle de diffusion ionique

Le modèle de diffusion ionique dans les verres est basé sur les hypothèses et équations proposées par PROCTOR [29]. Le système est résolu en régime permanent dans des conditions de haute tension appliquée, et certaines propriétés du régime transitoire sont considérées.

Système à résoudre Le système à résoudre, comme expliqué à la section 3.3, est

$$\frac{\partial p}{\partial t} = q - a + D \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} - \mu \frac{\partial(Ep)}{\partial z} \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = q - a \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = a - q \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{e}{\epsilon}(p - n) \quad (\text{B.4})$$

où on a tenu compte du fait que les porteurs de charge négative sont considérés immobiles. La signification des symboles utilisés se trouve à la section 3.3 et dans la liste des symboles à la page xxiii.

Conditions frontières Les conditions aux frontières suivantes sont utilisées :

$$\left(D \frac{dp}{dz} - \mu E p \right) \Big|_{z=0,L} = 0 \quad (\text{B.5})$$

$$\int_0^L E dz = V_0 \quad (\text{B.6})$$

$$\int_0^L (p - n) dz = 0 \quad (\text{B.7})$$

$$c + n = c_0. \quad (\text{B.8})$$

$$(\text{B.9})$$

Expression de a et q Les taux de recombinaison et de dissociation sont donnés respectivement par

$$a = \alpha p n \quad (\text{B.10})$$

$$q = \kappa c. \quad (\text{B.11})$$

B.1 Régime stationnaire

Première intégration En régime stationnaire, $q = a$ et toutes les dérivées temporelles sont nulles. L'équation B.1 devient donc

$$D \frac{d^2 p}{dz^2} - \mu \frac{d}{dz} (E p) = 0.$$

L'intégration et l'utilisation de la condition frontière B.5 donnent

$$D \frac{dp}{dz} - \mu E p = 0 \quad \forall z. \quad (\text{B.12})$$

Définition de R Puisque $q = a$,

$$\alpha p n = \kappa c.$$

On réécrit cette expression

$$R p n = c c_0 \quad (\text{B.13})$$

où on a défini le rapport sans dimension

$$\boxed{R = \frac{\alpha c_0}{\kappa}}. \quad (\text{B.14})$$

Porteurs négatifs Les porteurs négatifs sont immobiles. Ils peuvent être liés ou non liés, mais leur concentration totale locale reste inchangée :

$$n = c_0 - c = c_0 - \frac{Rpn}{c_0}$$

où la dernière égalité provient de l'équation B.13. On trouve donc que

$$n = c_0 \left(1 + \frac{Rp}{c_0} \right)^{-1} \quad (\text{B.15})$$

Écriture en notation y La résolution du problème est beaucoup plus aisée si on fait le changement de variable

$$p = c_0 \exp(\beta y). \quad (\text{B.16})$$

où

$$\boxed{\beta = \frac{\mu V_0}{D}}. \quad (\text{B.17})$$

L'équation B.12 donne alors

$$Dc_0\beta \frac{dy}{dz} \exp(\beta y) + \mu \frac{dV}{dz} c_0 \exp(\beta y) = 0$$

où on a utilisé $E = -dV/dz$. Avec la définition

$$v = \frac{V(z)}{V_0}. \quad (\text{B.18})$$

on peut démontrer

$$c_0\beta \frac{d}{dz}(y + v) \exp(\beta y) = 0.$$

On en déduit que

$$y + v = \text{cte} \implies \frac{d^2 y}{dz^2} = \frac{-d^2 v}{dz^2} \quad (\text{B.19})$$

On remarque en particulier un résultat utile

$$E = \frac{-dV}{dz} = V_0 \frac{dy}{dz}. \quad (\text{B.20})$$

Le champ électrique est donc relié à la dérivée de y .

Deuxième intégration L'utilisation de l'équation sur le champ B.4 permet d'écrire l'équation finale à résoudre.

$$\frac{dE}{dz} = \frac{-d^2 V}{dz^2} = \frac{c_0 e}{\epsilon} \{ \exp(\beta y) - [1 + R \exp(\beta y)]^{-1} \}$$

où on a utilisé la relation B.15 pour n .

On utilise pour la suite deux autres variables normalisées

$$h = \frac{z}{L} \quad (\text{B.21})$$

$$L_D = \sqrt{\frac{D\epsilon}{2\mu e c_0}} \quad (\text{B.22})$$

La variable de distance h varie donc de 0 à 1 ; L_D est la longueur de Debye. Avec ces variables, l'équation à résoudre se réduit à

$$2 \frac{d^2 y}{dh^2} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{L}{L_D} \right)^2 \{ \exp(\beta y) - [1 + R \exp(\beta y)]^{-1} \}.$$

En multipliant les deux membres de l'équation par $y' = dy/dh$ et se servant du truc

$$2 \frac{dy}{dh} \frac{d^2 y}{dh^2} = \frac{d}{dh} \left(\frac{dy}{dh} \right)^2,$$

on obtient la deuxième intégrale

$$\int d(y')^2 = \frac{1}{\beta} \left(\frac{L}{L_D} \right)^2 \int \{ \exp(\beta y) - [1 + R \exp(\beta y)]^{-1} \} dy$$

dont la solution est donnée par

$$(y')^2 = \frac{1}{\beta^2} \left(\frac{L}{L_D} \right)^2 \{ \exp(\beta y) + \ln[R + \exp(-\beta y)] \} + C \quad (\text{B.23})$$

où C est une constante d'intégration.

Conditions frontières sur $y(h)$ La condition frontière B.6 s'écrit maintenant simplement

$$\int_0^1 y' dh = 1$$

qui s'intègre pour donner

$$y(1) - y(0) = 1 \quad (\text{B.24})$$

L'équation B.4 s'écrit, en la combinant avec l'équation B.7.

$$\int_0^1 \frac{d^2 y}{dh^2} dh = 0$$

puisque l'échantillon est neutre. Après intégration de cette équation, on obtient

$$y'(1) - y'(0) = 0 \quad (\text{B.25})$$

ce qui signifie que le champ électrique est égal aux deux surfaces de l'échantillon.

Il reste enfin une dernière condition permettant de déterminer la constante d'intégration C . Il faut que la solution décrive un échantillon de l'épaisseur spécifiée. Cette condition s'écrit dans cette notation comme

$$\int_0^1 dh = \int_0^1 \frac{dy}{y'} = 1 \quad (\text{B.26})$$

C'est la condition la plus difficile à appliquer en pratique. Dans le cas général, l'intégration doit être faite numériquement. Il est par contre possible, pour plusieurs cas limites qui nous intéressent, d'évaluer la solution analytiquement.

Résumé Le problème du calcul du régime permanent de la diffusion ionique a été réduit à quelques variables normalisées, sans dimension :

y est proportionnel au logarithme (équ. B.16) de la concentration locale de charges positives ; aussi,

$$E = \frac{V_0}{L} \frac{dy}{dh} ;$$

β est proportionnel à la tension appliquée : plus spécifiquement $20.25 \cdot V_0$ à 300°C ;

R indique le niveau de dissociation des charges ; R très grand signifie des charges combinées, R petit des charges libres ;

L_D est la longueur de Debye, de l'ordre des dizaines de nm.

Les équations B.23, B.24, B.25 et B.26 définissent la solution de façon unique.

Méthode graphique de résolution Beaucoup d'information sur la forme de la solution peut être tirée de l'observation de l'équation B.23. La figure B.1 montre comment cette fonction varie en fonction de y . Le terme $\ln[R + \exp(-\beta y)]$ peut être représenté par deux segments de droite : $\ln(R)$ lorsque $R \gg \exp(-\beta y)$ et $-\beta y$ pour $\ln(R) \ll \exp(-\beta y)$. La jonction entre ces deux droites se fait en $y = -\ln(R)/\beta$. Puisque les cas qui nous intéressent sont ceux avec $\beta \gg 1$, le terme $\exp(\beta y)$ peut être considéré comme un "mur infini", c.-à-d. une fonction nulle pour $y < 0$ et infinie pour $y > 0$.

La solution recherchée est décrite par une section de cette courbe bornée par deux points tels que la condition suivante soit respectée : ces deux points ont la même ordonnée (condition B.25) et sont séparés en abscisse d'une unité (condition B.24). Il est bon de se rappeler également qu'avec la notation choisie, la moyenne de $1/y'$ sur $h \in [0, 1]$ est égale à 1 (condition B.26). Il faudra donc une valeur de C telle que y' prend des valeurs supérieures et inférieures à 1 dans l'intervalle $y \in [-1, 0]$. Ce truc permet de déduire facilement la forme du champ électrique dans l'échantillon. On résout facilement trois cas, schématisé à la figure B.2.

(a) $\beta < \ln(R)$ Dans cette condition, l'abscisse du croisement entre les deux droites représentant le terme $\ln[R + \exp(-\beta y)]$ est plus petite que -1, comme représenté à la figure B.2a. Le segment représentant la solution a donc y' constant. Le champ est

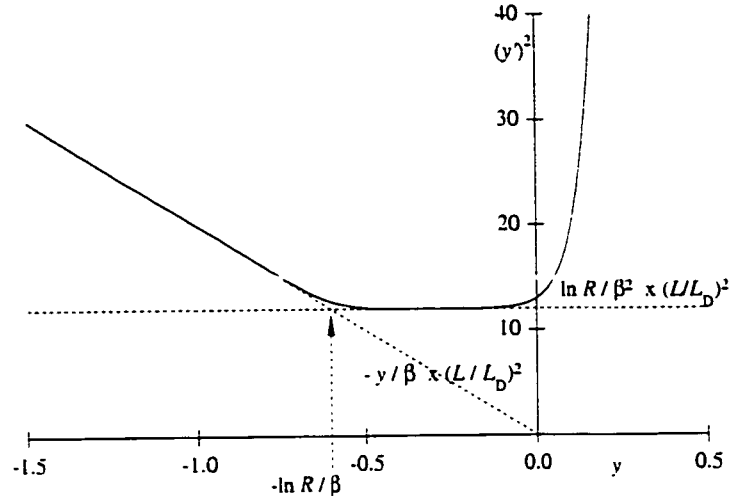


FIG. B.1 – Représentation graphique de $(y')^2$ de l'équation B.23. La constante d'intégration C permet une translation sur l'axe vertical de façon à respecter la condition B.26. La courbe représentée est pour $\beta = 20$, $R = \exp(12)$, $L/L_D = 20$, et $C = 0$.

alors constant dans tout l'échantillon et la solution est

$$E = \frac{V_0}{L}.$$

(b) $\beta \gg \ln(R)$ Comme montré à la figure B.2b, la solution dans ce cas comprend une variation importante du champ électrique dans l'échantillon. La droite $-\beta y$ représente la couche de déplétion, où le champ est élevé. On trouve facilement la valeur maximale du champ électrique à l'intersection de cette droite avec $y = -1$:

$$y'_{\max} = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \frac{L}{L_D} \quad (\text{B.27})$$

Cette solution est valable en autant que

$$\frac{1}{\beta} \left(\frac{L}{L_D} \right)^2 \gg 1$$

c.-à-d. que la solution permette un segment avec $y' \gg 1$ et un autre avec y près de zéro. Cette condition est toujours respectée dans notre cas. Par exemple, pour $V_0 = 10$ kV, $L = 100 \mu\text{m}$, cette expression a une valeur de l'ordre de 200.

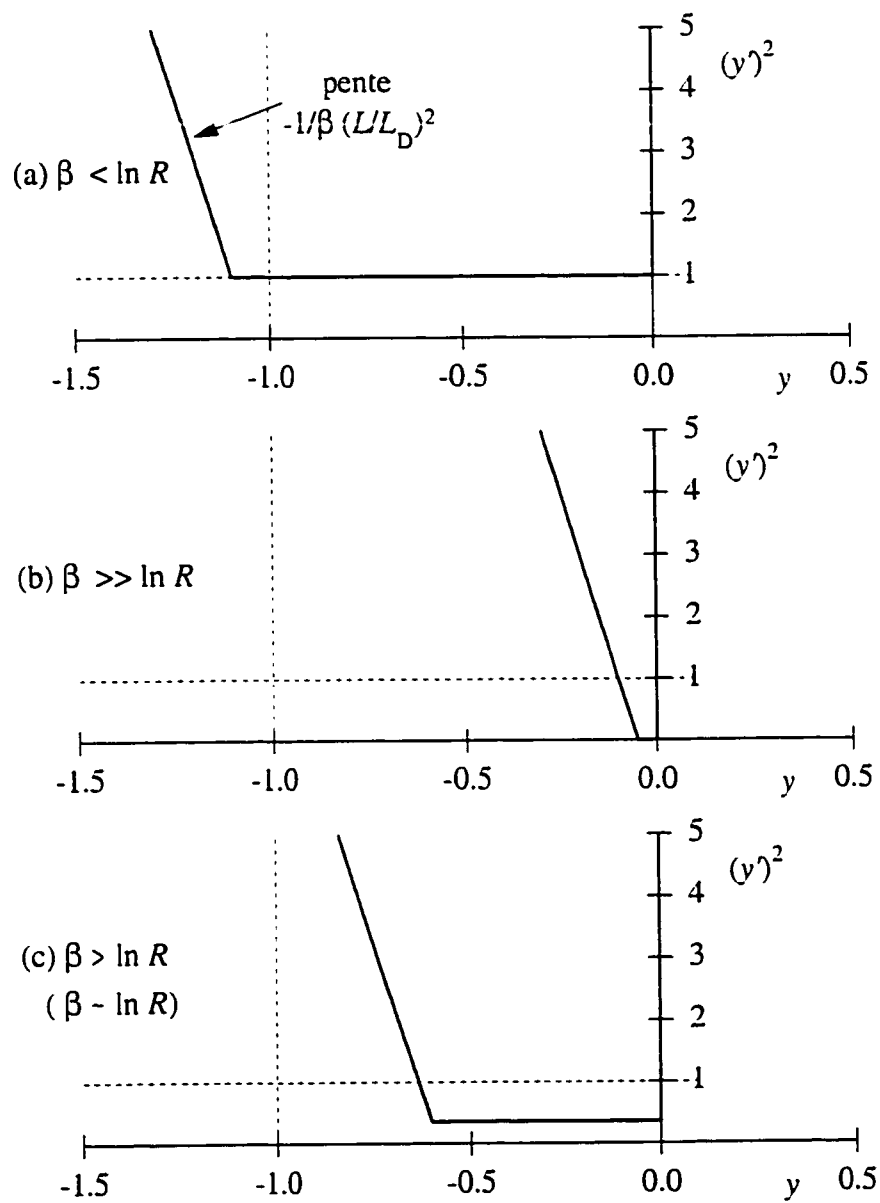


FIG. B.2 – Fonction $(y')^2$ pour trois cas selon le rapport $\beta/\ln(R)$.

On peut évaluer la dépendance spatiale du potentiel électrique par intégration

$$\int_{-1}^y \frac{dy}{\sqrt{-\frac{1}{\beta} \left(\frac{L}{L_D}\right)^2 y}} = \int_0^h dh$$

dont l'intégration donne

$$y = - \left(1 - \frac{h}{2\sqrt{\beta}} \frac{L}{L_D} \right)^2$$

Puisque $y = -v + \text{cte}$ varie de façon quadratique, le champ décroît de façon linéaire en fonction de h . La frontière de la couche de déplétion $h_{\text{dép}}$ se situe à l'endroit où y s'annule

$$h_{\text{dép}} = 2\sqrt{\beta} \frac{L_D}{L}. \quad (\text{B.28})$$

Si on ramène tout en fonction des variables physiques originales, on trouve à partir des équations B.28 et B.27

$$L_{\text{dép}} = \sqrt{\frac{2\epsilon}{ec_0}} \sqrt{V_0} \quad (\text{B.29})$$

$$E_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2ec_0}{\epsilon}} \sqrt{V_0} \quad (\text{B.30})$$

(c) $\beta \gtrsim \ln(R)$ La figure B.2c montre le cas intermédiaire entre les deux premiers. Dans ce cas, pour une certaine gamme de y , donc de potentiel normalisé v , le champ électrique est constant. Il reste par contre une couche de déplétion partielle. Une fraction $\ln(R)/\beta$ de la chute de potentiel se fait dans le volume, et le reste dans la couche de déplétion. La valeur de y' devant être dans l'intervalle $[0, 1]$ dans le volume, on en déduit que le segment de pente $-1/\beta(L/L_D)^2$ doit satisfaire approximativement l'équation

$$(y')^2 = \frac{-1}{\beta^2} \left(\frac{L}{L_D} \right)^2 [\beta y + \ln(R)] \quad y \in [-1, -\ln(R)/\beta].$$

On trouve donc

$$y'_{\max} = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \frac{L}{L_D} \sqrt{1 - \frac{\ln(R)}{\beta}}.$$

On trouve l'épaisseur de la couche de déplétion par l'intégration sur y de $1/y'$

$$\int_{-1}^{-\ln(R)/\beta} \frac{dy}{\sqrt{\frac{-1}{\beta} \left(\frac{L}{L_D}\right)^2 \left[y + \frac{\ln(R)}{\beta}\right]}} = h_{\text{dép}}$$

dont la solution donne

$$h_{\text{dép}} = 2\sqrt{\beta} \frac{L_D}{L} \sqrt{1 - \frac{\ln(R)}{\beta}}$$

La solution exprimée en fonction des variables physiques donne

$$L_{\text{dép}} = \sqrt{\frac{2\epsilon}{ec_0}} \sqrt{1 - \frac{\ln(R)}{\mu V_0/D}} \sqrt{V_0} \quad (\text{B.31})$$

$$E_{\text{vol}} = \frac{\ln(R)}{\mu V_0/D} \frac{V_0}{L} \quad (\text{B.32})$$

$$E_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2ec_0}{\epsilon}} \sqrt{1 - \frac{\ln(R)}{\mu V_0/D}} \sqrt{V_0} \quad (\text{B.33})$$

B.2 Mobilités ioniques

L'équation de diffusion s'écrit

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}.$$

La discrétisation de cette équation en des points espacés de Δz , en utilisant les notations $c_{-1} = c(-\Delta z)$, $c_0 = c(0)$ et $c_1 = c(\Delta z)$, selon la procédure habituelle des différences finies donne

$$\frac{\Delta c_0}{\Delta t} = D \frac{c_{-1} + c_2 - 2c_0}{\Delta z^2}.$$

Dans le cas extrême où il n'y a qu'un porteur à la position $z = 0$ et aucun ailleurs, on trouve que le temps moyen avant que ce porteur ne se déplace est

$$\Delta t = \frac{\Delta z^2}{2D}.$$

La probabilité, par unité de temps, qu'un porteur ne saute *dans une direction donnée* vaut donc

$$P_D = \frac{D}{\Delta z^2}.$$

L'équation de la conduction est

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mu \frac{\partial (Ec)}{\partial z}$$

qui s'exprime en différences finies comme

$$\frac{\Delta c_0}{\Delta t} = \mu E \frac{c_1 - c_0}{\Delta z}.$$

Dans le cas où il n'y a qu'un porteur à la position $z = 0$ et aucun à $z = \Delta z$, la probabilité que le porteur se déplace vers cette dernière position (en supposant un champ positif) devient

$$P_c = \frac{\mu E}{\Delta z}.$$

B.3 Modèle numérique de conduction dynamique

La résolution d'équations aux dérivées partielles décrivant une conduction n'est pas du tout un problème trivial. L'utilisation d'un algorithme à différences finies à intégration d'Euler dans le temps mène inévitablement à des instabilités numériques croissant exponentiellement [47]. Afin d'obtenir la meilleure fidélité possible, l'algorithme de LAX-WENDROFF décrit à la section 19.1 de la référence [47] est utilisé pour le calcul de la conduction. Il s'agit d'une méthode à convergence d'ordre deux dans l'espace *et* dans le temps. La diffusion est calculée par la méthode triviale de différences finies, qui est stable pour cette étape.

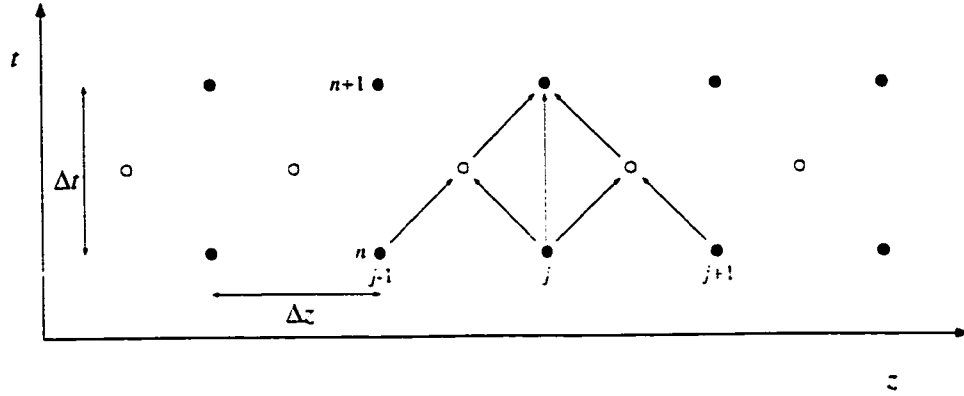


FIG. B.3 – Grille de calcul utilisée pour la modélisation numérique de la diffusion ionique. La méthode de LAX-WENDROFF utilisée implique le calcul de nouvelles concentrations sur des points intermédiaires (cercles creux).

B.3.1 Grille de calcul

L'échantillon est conceptuellement séparé en N tranches d'égale épaisseur ayant initialement chacune sa concentration de charges positives p_j^0 . Le champ électrique est numériquement évalué sur la frontière de chaque tranche. Il y a donc $N + 1$ valeurs stockées du champ électrique.

B.3.2 Calcul de la conduction

La conduction est calculée en deux étapes à chaque pas de calcul Δt . Tout d'abord, la valeur de la concentration sur les frontières est calculé

$$p_{j+1/2}^{n+1/2} = \frac{p_j^n + p_{j+1}^n}{2} - \frac{\Delta t}{2\Delta z} \mu \left(\frac{E_{j+1}^n + E_{j+2}^n}{2} p_{j+1} - \frac{E_j^n + E_{j+1}^n}{2} p_j \right) \quad (\text{B.34})$$

permettant un calcul plus précis du flux entre les frontières pour calculer les nouvelles valeurs stockées des concentrations

$$p_j^{n+1} = p_j^n - \frac{\Delta t}{\Delta z} \mu \left(E_{j+1}^n p_{j+1/2}^{n+1/2} - E_j^n p_{j-1/2}^{n+1/2} \right). \quad (\text{B.35})$$

Cette relation a l'avantage de conserver numériquement la quantité totale de porteurs positifs, puisque le flux servant à calculer la diminution de concentration dans une tranche est le même servant à en calculer l'augmentation dans la tranche voisine. Le

champ électrique est alors évalué par intégration de RIEMANN

$$E_{j+1}^{n+1} = \frac{e}{\epsilon} \Delta z \sum_1^j (p_j^{n+1} - \bar{p}) + \text{cte} \quad (\text{B.36})$$

La constante d'intégration est ajustée pour que la circulation du champ électrique à travers l'échantillon soit égale au potentiel appliqué.

Cette méthode (ainsi que la plupart des méthodes de calcul de conduction) est stable en autant que la condition de COURANT soit respectée. Cette condition s'écrit

$$\frac{\Delta t \mu E}{\Delta z} < 1. \quad (\text{B.37})$$

Elle décrit le fait que la vitesse de migration des porteurs ne doit pas les faire passer de plus d'une tranche à chaque pas Δt , la méthode numérique ne considérant que les plus proches voisins. L'utilisation de Δz très petits devient prohibitive, puisque le temps de calcul est d'ordre Δz^{-2} , si Δt est ajusté pour conserver la stabilité. Tous les calculs présentés dans cette thèse ont été effectués avec $\Delta z = 0,1 \mu\text{m}$.

La méthode de calcul devient par contre instable aux points de forts gradients de la concentration. Cette situation arrive toujours dans notre cas en deux points : à la frontière de la zone de déplétion et à la cathode où un empilement d'ions se fait. Un détecteur de fort gradient a donc été rajouté. Lorsque la concentration satisfait

$$\frac{|p_{j+1}^n - p_j^n|}{|p_{j+1}^n| + |p_j^n|} > \frac{1}{8}, \quad (\text{B.38})$$

le calcul du point intermédiaire est remplacé par

$$p_{j+1/2}^{n+1} = \begin{cases} p_j^n & E > 0 \\ p_{j+1}^n & E < 0 \end{cases} \quad (\text{B.39})$$

Le flux utilisé pour le calcul de p_j^{n+1} se réduit alors à celui utilisé dans un algorithme "upwind differencing", stable dans ces conditions.

B.3.3 Diffusion

L'utilisation de l'algorithme trivial est toujours stable pour le calcul de diffusion (en autant que le coefficient D soit positif, donc le problème physiquement stable). Le calcul se fait donc par

$$p_j^{n+1} = p_j^n + \frac{\Delta t}{\Delta z^2} D(p_{j-1}^n - 2p_j^n + p_{j+1}^n). \quad (\text{B.40})$$