

Étude et réalisation de composants optiques intégrés à base de photopolymères fonctionnalisés

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 6 novembre 2006

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I
(Spécialité Physique)

par

Stéphane Klein

Composition du jury

Rapporteurs externes : Gilles Pauliat
Renaud Bachelot

Rapporteur interne : Philippe Turek

Examineur : Chantal Andraud

Directeur de thèse : Kokou Dodzi Dorkenoo

Co-directeur de thèse : Alain Fort

Mis en page avec la classe thloria.

Remerciements

Mon travail de thèse a été encadré par Alain Fort et Kokou Dodzi Dorkenoo du Groupe d'Optique Non Linéaire et d'Optoélectronique (GONLO) de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Ma profonde reconnaissance va à mes deux directeurs de thèse, qui grâce à la confiance qu'ils m'ont témoignée et leur grande disponibilité ont permis le bon déroulement de ces trois années de recherches.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Madame Chantal Andraud et Messieurs Philippe Turek, Renaud Bachelot et Gilles Pauliat pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner mon manuscrit et de faire partie de mon jury de thèse.

Une pensée pour mon collègue de bureau, Jean-Philippe Bombenger, qui a dû me supporter pendant trois ans. Les nombreuses discussions que nous avons eues ont été profitables à tous point de vue.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à Alberto Barsella. Il a souvent dû regretter de m'avoir initié à linux et \LaTeX . Par ailleurs les "brainstormings" que nous avons eus ont beaucoup contribué à mon travail scientifique.

Un petit coucou à mes collègues italiens Antonio Carella et Christian Palazzesi avec qui j'ai bien rigolé et un peu travaillé.

Je remercie Loïc Mager, notamment pour son aide pour l'orientation des chromophores, ou encore pour ces sorties dans les brasseries munichoises.

Un grand merci à Denis Gindre pour les discussions scientifiques et extra-sportives.

Je n'oublie pas mon breton préféré (Monsieur Grégory Taupier), qui par sa gentillesse et son

aide a facilité ma petite vie de thésard.

Un énorme merci à Olivier Crégut, Jean-Pierre Vola, Cyril Bourgogne et Gilles Versini qui par leur aide scientifique et leurs conseils ont largement contribué à l'avancée de mes travaux.

Merci aussi à Janine Joseph et Jeannine Drivon pour leur grande gentillesse et leur aide pour toutes les tâches administratives.

J'exprime également toute ma sympathie à Virginie Stortz, Christophe Sutter, Laurence Ostwald, Michèle Albrecht et à tous les collègues que j'ai eu le plaisir de côtoyer à l'ipcms.

Je n'oublie pas tous mes "camarades" thésards du GONLO (Steeve Cronenberger, Christelle Brimont, Mircea Vomir, Abdelghani Laraoui, Emel Sungur, et le fantasque Emmanuel Maurat) du GMO (Saiwang Buathong, Annabelle Bertin, Hind Mamlouk, Alfonso Garcia Marquez, Ali Hayek, David Pires, William Dobbs, Jérôme Roser, Sylvestre Gug et Jean-Baptiste Fleury) du GMI (Aude Demessence, Rodaina Sayed Hassan, Nicolas Stenger et Thomas Fix) et du GEMME (Loïc Joly, Gabriel Vasseur et Julien Vénuat)

Je tiens également à remercier toutes ces personnes qui m'ont rappelé que la vie en dehors de la thèse ça existe!!! Merci à mes amis qui ont été extrêmement compréhensifs.

Un énorme merci à Michel, Sébastien et mes parents pour leur soutien et leur confiance sans faille.

Pour finir je remercie Gaëlle qui par sa présence et ses encouragements de tous les jours a permis le meilleur déroulement possible pour cette thèse.

“Le but de la discussion ne doit pas être la victoire, mais l’amélioration. “
J. Joubert

Table des matières

Introduction générale	17
-----------------------	----

Chapitre 1	
Élaboration de guides d'ondes par auto-inscription	21
1.1 Phénomène d'auto-inscription	22
1.2 Guides d'ondes auto-inscrits dans un photopolymère	23
1.2.1 La matrice photopolymérisable	23
1.2.2 Influence de l'intensité actinique sur le guide d'onde auto-inscrit	23
1.3 Contrôle de la nature de la propagation : multimode ou monomode	24
1.4 Modélisation de la propagation des guides d'ondes	28

Chapitre 2	
Absorption à deux photons (ADP)	31
2.1 Notions d'optique non-linéaire	32
2.2 L'absorption à deux photons (ADP)	33
2.2.1 Approche microscopique	34
2.2.2 Approche macroscopique	36
2.3 La microscopie par excitation à deux photons	39
2.3.1 Principe de la microscopie par excitation à deux photons	39
2.3.2 Performances de la microscopie par excitation à deux photons	41
2.4 Les applications de l'ADP : état de l'art	46
2.4.1 Le stockage optique 3D	47
2.4.2 Imagerie de fluorescence par excitation à deux photons	48
2.4.3 La thérapie photodynamique	51
2.4.4 La limitation optique	51
2.4.5 Microfabrication 3D de polymères	52

Chapitre 3	
Formulation et dispositif expérimental pour le processus d'absorption à deux photons	55
3.1 Description du processus de photopolymérisation	56
3.1.1 Le rôle du photoamorceur	56
3.1.2 L'amorçage	56
3.1.3 La propagation	57
3.1.4 La terminaison	57
3.1.5 Inhibition de la photopolymérisation par le dioxygène	58
3.2 La matrice photopolymérisable	58
3.2.1 Le monomère	58
3.2.2 Le plastifiant	58
3.2.3 Le photoamorceur à deux photons	59
3.3 Dispositif expérimental	61
3.3.1 La source laser	62
3.3.2 Configuration expérimentale	63
3.3.3 Contrôle du déplacement des platines de translation	65
3.4 Procédure d'inscription	66
Chapitre 4	
Élaboration de guides d'ondes via l'absorption à deux photons	69
4.1 Caractérisation des inscriptions	70
4.1.1 Spectre d'absorption des échantillons	70
4.1.2 Contrôle du saut d'indice	70
4.1.3 Mesure de la taille des inscriptions par fluorescence par excitation à deux photons	72
4.2 Réalisation de composants optiques via l'absorption à deux photons	77
4.2.1 Connexion droite de fibres optiques	77
4.2.2 Connexion courbe de fibres optiques	79
4.2.3 Réalisation de séparateurs en forme de Y	80
4.2.4 Réalisation d'une structure guidante de type Mach-Zehnder	82
4.3 Simulation des guides réalisés par ADP	84
Chapitre 5	
Fonctionnalisation de la matrice photopolymérisable	89
5.1 Modulateur électro-optique à base de polymères	90
5.1.1 L'effet électro-optique	90

5.1.2	Principe d'un modulateur électro-optique de type Mach-Zehnder	90
5.1.3	Intérêts des polymères pour l'électro-optique	91
5.2	Orientation des chromophores en couche laminée	94
5.2.1	Formulation utilisée	94
5.2.2	Méthode d'orientation des chromophores	96
5.2.3	Conditions expérimentales	98
5.3	Caractérisations des échantillons : imagerie par génération de second harmonique	99
5.3.1	La génération de second harmonique	99
5.3.2	Montage expérimental	100
5.3.3	Résultats	101

Chapitre 6

Présentation du laser à rétroaction distribuée

105

6.1	Le colorant laser	107
6.1.1	Les processus d'excitation et de désexcitation des colorants laser	107
6.1.2	Émission stimulée obtenue à partir des colorants laser :	109
6.1.3	Émission stimulée par guidage par le gain	109
6.1.4	La photostabilité	110
6.2	Principe de l'effet de rétroaction distribuée	112
6.2.1	Sélectivité spectrale	112
6.2.2	Modèle des ondes couplées	113
6.2.3	Nature de l'émission laser : approximation à fort gain et à faible gain	118
6.2.4	Les conditions de seuil et la largeur spectrale de l'émission laser	120
6.3	État de l'art des lasers à rétroaction distribuée	121
6.3.1	Matériaux et procédés de fabrication	121
6.3.2	Les paramètres influant sur l'émission laser	124
6.3.3	Effet de rétroaction distribuée dynamique	125

Chapitre 7

Émission laser multimode

131

7.1	Présentation de l'émission laser aléatoire	132
7.2	Caractérisation des échantillons	133
7.2.1	Les composants structurels du laser	133
7.2.2	La photopolymérisation	134
7.3	Dispositif expérimental	136
7.4	Évolution dynamique de l'émission des films dopés	137
7.4.1	Évolution de l'intensité d'émission	137

7.4.2	Évolution spectrale de l'émission	137
7.5	Rôle de la photopolymérisation dans le processus d'émission laser multimode . . .	140
7.6	Origine de l'émission laser multimode	141
7.6.1	Influence de l'épaisseur des échantillons sur l'émission laser	141
7.6.2	Observation d'émission laser multimode sans photoamorceur	143

Conclusion générale	147
----------------------------	------------

Annexe

Annexe A
Liste des communications

A.1	Articles	153
A.2	Proceedings	153
A.3	Communications orales	154
A.4	Communications par affiche	155

Bibliographie	157
----------------------	------------

Table des figures

1.1	La matrice utilisée pour la photopolymérisation à un photon.	23
1.2	Évolution du guide auto-inscrit suivant la puissance actinique : (a) puissance progressivement augmentée de 0 à 5 μW , (b) 8 μW , (c) 16 μW et (d) 100 μW [14].	24
1.3	Évolution de l'indice de réfraction du cœur (en vert) et de la gaine (en rouge) du guide auto-inscrit, au cours de la photopolymérisation, respectivement sous l'illumination d'un laser à 514 nm et d'une lampe blanche [15].	26
1.4	Propagation solitonique monomode. (a) Guide obtenu après une prépolymérisation d'une heure. (b) Simulation de la propagation de la lumière dans le guide [16].	27
1.5	Séparation du guide solitonique : deux modes de propagation. (a) Guide obtenu après une prépolymérisation de 45 minutes. (b) Simulation de la propagation de la lumière dans le guide [16].	27
1.6	Guide chaotique. (a) Guide obtenu sans aucune prépolymérisation. (b) Simulation de la propagation de la lumière dans le guide [16].	27
1.7	Connexion de deux fibres optiques monomodes de diamètre de cœur de 3 μm [14].	28
2.1	Diagramme énergétique pour (a) l'absorption d'un photon et (b) l'absorption simultanée de deux photons.	34
2.2	Modèle à trois niveaux utilisé pour décrire l'absorption à deux photons selon l'approche Sum-over-States [29].	35
2.3	Processus (a) d'auto-focalisation et (b) de défocalisation dans un milieu où l'indice de réfraction dépend de l'intensité incidente.	39
2.4	Fluorescence induite par l'absorption d'un photon (cône en haut) et l'absorption simultanée de deux photons (point en bas).	40
2.5	Distribution de l'intensité au carré dans le plan xy pour un objectif $\times 100$ (O.N.=1.3) ainsi que sa projection 2D.	44
2.6	Profil d'intensité quadratique I^2 dans le plan xy et zx pour les quatre objectifs de microscope : (a) $\times 20$, (b) $\times 40$, (c) $\times 60$, (d) $\times 100$ et récapitulatif pour ces quatre objectifs de l'évolution (e) axiale et (f) latérale du voxel.	45
2.7	Ajustement de la taille du faisceau sur la pupille d'entrée de l'objectif du microscope [47]. (a) Le faisceau est ajusté afin d'avoir une largeur de $1/e^2$ du faisceau laser au niveau de la pupille d'entrée de l'objectif, ce qui permet de travailler avec une résolution optimale. (b) Le faisceau ne recouvre pas totalement la pupille d'entrée de l'objectif, ce qui réduit la résolution spatiale.	46
2.8	Stockage optique 3D par excitation biphotonique [53].	47
2.9	Schéma de principe de la microscopie (a) confocale et (b) de fluorescence par excitation à deux photons.	48

2.10	Imagerie de fluorescence par excitation à deux photons de cellules (RBL-2H3) de rats atteints de leucémie à basophiles [25]. (a) Les cellules ont incubé en présence de trois colorants qui se fixent sur la membrane plasmatique (pyrenelysophosphatidylcholine, en vert), le noyau (DAPI, en bleu) et sur la mitochondrie (Rhodamine 123, en rouge). (b) Cette figure présente la longueur d'onde d'excitation utilisée pour l'imagerie et les spectres d'émission des trois colorants.	50
2.11	Imagerie non-linéaire et analyses spectroscopiques d'une coupe de peau humaine [71]. (a) Imagerie simultanée de fluorescence par excitation à deux photons (rouge) et de génération de second harmonique (vert). (b) Spectres enregistrés dans les zones A et B.	50
2.12	Évolution de l'intensité transmise dans le cas linéaire (trait plein) et dans le cas de l'absorption à deux photons (en pointillé).	52
2.13	Reproduction d'un taureau par photopolymérisation induite par ADP [2].	53
2.14	Reproduction de la Venus de Milo sur un cheveu humain par photopolymérisation induite par ADP [84].	53
2.15	Élaboration de cristaux photoniques par photopolymérisation induite par ADP [86].	53
2.16	Un ressort micrométrique réalisé par photopolymérisation induite par ADP [2].	53
3.1	Les trois composants de la matrice photopolymérisable par absorption à deux photons : (a) le monomère triacrylate, (b) le plastifiant et (c) le photoamorceur à deux photons.	59
3.2	Spectre d'absorption monophotonique de l'amorceur à deux photons dans le chloroforme.	60
3.3	Évolution de la section efficace à deux photons pour le photoamorceur en fonction de la longueur d'onde [91].	60
3.4	Représentation schématique du montage de microfabrication des guides d'ondes par photopolymérisation induite par ADP.	62
3.5	Schéma de principe de l'oscillateur titane:saphir.	63
3.6	Spectre de transmission du filtre BG18.	65
3.7	Une trajectoire calculée avec le mode PVT, où p_{i-1} et v_{i-1} sont les positions et la vitesse à la fin du segment $i-1$ et T_i est la durée du segment i	66
3.8	Alignement de l'inscription ADP avec la fibre optique.	67
3.9	Différence de focalisation entre le laser de réglage (HeNe) et le laser de gravure (Infrarouge) pour différents objectifs de microscope.	68
4.1	Spectre d'absorption de la matrice photopolymérisable à deux photons.	71
4.2	Montage interférentiel qui permet de mesurer la différence d'indice de réfraction entre la zone polymérisée à deux photons et la zone environnante.	71
4.3	(a)Échantillon avec une inscription réalisée par ADP avec un objectif $\times 40$, une vitesse de $40 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ et une puissance moyenne de 21.8 mW. Franges d'interférences (b) avant et (c) après que l'échantillon soit placé dans un des bras de l'interféromètre.	72
4.4	Évolution de la variation d'indice de réfraction entre la zone polymérisée par ADP et la zone environnante pour des objectifs $\times 20$ et $\times 40$	73
4.5	Structures polymériques obtenues après une irradiation à $1.06 \mu\text{m}$ avec un micro-laser Nd:YAG et un temps d'exposition de 100 ms [91].	73

4.6	Mesure de la taille d'une fibre optique par fluorescence par excitation à deux photons.	74
4.7	Imagerie des inscriptions ADP par fluorescence par excitation à deux photons.	75
4.8	Principe du découpage de l'image de fluorescence de l'inscription ADP pour le calcul de sa taille latérale et axiale.	75
4.9	Évolution de l'intensité de fluorescence pour le profil radial de l'inscription et l'ajustement des points expérimentaux avec une gaussienne.	76
4.10	Évolution de l'intensité de fluorescence pour le profil axial de l'inscription et l'ajustement des points expérimentaux avec une gaussienne.	76
4.11	Évolution de la taille latérale et axiale (à 1/e) des inscriptions suivant la puissance incidente.	77
4.12	Connexion de deux fibres optiques en ligne droite. (a) Image au microscope optique de l'inscription ADP réalisée entre les deux fibres, (b) la diffusion du laser HeNe capturée avec la caméra CCD au niveau de l'inscription ADP et (c) reconstitution d'une image où l'on peut vérifier le confinement latéral du laser au niveau de l'inscription.	78
4.13	Connexion de deux fibres optiques espacées de 0.47 mm.	79
4.14	Connexion courbée de deux fibres optiques distantes de 2.2 mm.	80
4.15	Connexion courbée de deux fibres optiques distantes de 1.3 mm.	80
4.16	Connexion d'une fibre d'entrée avec deux fibres de sortie.	80
4.17	Les paramètres géométriques (a) pour un Y-splitter et (b) pour le dessin d'un Mach-Zehnder.	81
4.18	Évolution du guidage suivant l'angle pour les Y-splitter.	81
4.19	(a) Y-splitter avec un angle de 3.5° entre les deux branches et (b) une image de la coupe transversale de la distribution d'intensité après le Y-splitter.	82
4.20	Structure guidante de type Mach-Zehnder où l'on observe une perte centrale.	83
4.21	Structure guidante de type Mach-Zehnder. (a) Inscription ADP en forme de Mach-Zehnder et (b) le (bon) confinement du laser dans cette inscription.	83
4.22	(a) Profil transverse de l'indice de réfraction, (b) distribution du champ au début de la simulation, (c) distribution du champ après 500 μm et (d) distribution du champ après 1000 μm	86
4.23	Évolution de l'intensité dans le cœur du guide pour un profil à saut d'indice.	87
5.1	Schéma de principe d'un modulateur de type Mach-Zehnder.	91
5.2	Facteur de mérite pour le coefficient électro-optique en fonction de la longueur d'onde pour des composés organiques et inorganiques [99].	93
5.3	Les trois composants de la matrice utilisée pour l'orientation des chromophores : (a) le monomère triacrylate, (b) le photoamorceur et (c) le chromophore.	95
5.4	Spectres d'absorption du chromophore DiAcMONS dans le chloroforme et du photoamorceur Irgacure 784 dans le monomère SR 368.	95
5.5	Cellule utilisée pour l'orientation des chromophores incorporés dans le photopolymère.	97
5.6	Diagramme illustrant le principe de l'absorption à deux photons (ADP) et de la génération de second harmonique (SHG).	99
5.7	Montage expérimental utilisé pour la microscopie de génération de second harmonique.	100

5.8	Grille réalisée par photopolymérisation ADP (au sein de laquelle des chromophores ont été orientés) qui a été caractérisée par (a) microscopie optique, par (b) fluorescence par excitation à deux photons et par (c) microscopie de génération de second harmonique.	101
6.1	Élaboration de structures de Bragg par photopolymérisation induite par ADP. L'approche permet la réalisation d'une structure (a) à pas constant ou (b) variable.	106
6.2	Diagramme de Jablonski, position relative des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence. Temps caractéristiques des différents processus mis en jeu.	108
6.3	Principe du laser à quatre niveaux. Les flèches pleines et en pointillés correspondent respectivement à des transitions radiatives et non radiatives.	109
6.4	Principe du guidage par le gain à l'aide d'un pinceau fin excitateur.	110
6.5	Mécanisme de photoblanchiment des colorants laser [111]. σ est la section efficace d'absorption et I_{exc} correspond à l'intensité d'excitation. $k_{C.I.S.}$ est le taux de conversion intersystème. k_T est le taux de désactivation de l'état triplet et k_S est le taux de désactivation de l'état singulet S_1 (qui inclut la fluorescence et les conversions internes). Le photoblanchiment du fluorophore (flèches en pointillés) a lieu à partir de l'état singulet excité et/ou à partir de l'état triplet.	112
6.6	Propagation d'une onde le long d'un réseau de pas Λ	113
6.7	(a) Illustration d'une oscillation laser dans une structure périodique et (b) amplitude des ondes R et S contrapropageantes selon la direction de propagation.	115
6.8	Interféromètre de Lloyd : effet de rétroaction distribuée dynamique. (a) Schéma du montage et (b) son principe.	127
6.9	Structuration périodique réalisée par photopolymérisation, en vue de l'élaboration d'un laser DFB plastique [130].	129
7.1	Représentation schématique d'un système 2D, avec un point source A, qui possède des centres diffusants (les sphères). Si le libre parcours moyen des photons est suffisamment court, une diffusion récurrente de la lumière peut se produire et ainsi conduire à la formation d'une cavité.	132
7.2	Matrice pour l'effet laser. La formulation est composée d'une matrice photopolymérisable, composée de trois molécules (a), (b) et (c), dopée avec le colorant laser DCM (d).	133
7.3	Évolution de l'indice de réfraction de la formulation au cours de la photopolymérisation, avec un laser à 514 nm et sous une lampe blanche, respectivement en vert et rouge.	134
7.4	Évolution du spectre d'absorption sans (a) ou avec (b) le colorant DCM durant le processus de photopolymérisation.	135
7.5	Schéma du dispositif expérimental : en encart, on note que l'émission peut être récoltée simultanément par une fibre optique et une photodiode.	136
7.6	Évolution de l'intensité du spectre d'émission mesurée par la photodiode (en encart un agrandissement pour les temps courts).	138
7.7	Évolution du spectre d'émission de l'échantillon pendant les deux premières minutes. Les courbes verte et bleue correspondent à l'émission spontanée amplifiée respectivement au début de l'expérience et au bout de deux minutes. L'émission laser multimode est représentée en rouge.	139

7.8	Évolution de l'émission laser multimode. On remarque que l'intensité des pics varie mais leur position reste fixe.	139
7.9	(a)Évolution temporelle de l'émission spectrale en fonction de la longueur d'onde et de l'intensité. (b) Évolution de l'intensité d'émission dans la fenêtre spectrale de l'émission spontanée amplifiée du colorant laser.	140
7.10	Spectres d'émission laser multimode observés pour différentes épaisseurs d'échantillons. Pour chaque spectre on a ajouté l'intervalle spectral ($\Delta\lambda$) entre les différents modes.	142
7.11	Émission laser multimode pour une formulation composée du monomère (PETA) et du colorant laser DCM et son émission spontanée amplifiée, observable en dessous du seuil laser.	143
7.12	Évolution temporelle de l'émission laser pour une formulation composée du monomère (PETA) et du colorant laser DCM.	144
7.13	Évolution temporelle des maxima de l'émission laser multimode.	145

Liste des tableaux

2.1	Différents processus non-linéaires du second ordre. ω_p et ω_q sont des fréquences optiques. Dans le cas de l'effet Pockels, un des deux champs excitateurs est un signal issu d'un circuit électronique. La notation ≈ 0 indique que la fréquence d'un tel champ est négligeable par rapport à celle d'une onde optique.	33
2.2	Évaluation de la résolution spatiale (ω_{xy} et ω_z) en fonction de l'O.N. de l'objectif du microscope. Les valeurs entre parenthèses ont été calculées à partir des équations 2.28. Dans la dernière colonne on indique le volume du voxel calculé à partir de l'équation 2.29.	44
3.1	Grandissement et ouverture numérique des différents objectifs utilisés.	64
7.1	Calcul de l'intervalle spectral des différents modes pour chaque épaisseur d'échantillon dans l'hypothèse de modes transverses du film polymère.	141

Introduction générale

La révolution de l'information exerce une influence sur de multiples aspects de la vie humaine, en modifiant notamment notre manière d'apprendre, de travailler, de s'amuser et la façon dont nous sommes gouvernés ! Cette révolution, rendue possible en particulier grâce au développement des communications optiques, nécessite sans cesse une augmentation du taux de transfert des données, de la bande passante et de la densité des circuits et des interconnexions.

Les composants optiques utilisés à ce jour pour les télécommunications ou le transfert de données sont essentiellement constitués de matériaux inorganiques, dont les performances atteindront bientôt leurs limites. Inévitablement, des goulots d'étranglement vont apparaître si des solutions nouvelles ne sont pas envisagées. Les matériaux organiques, bien que possédant de nombreux atouts (faible coût, facilité de mise en œuvre, faible constante diélectrique, très grande largeur de bande passante) n'apparaissent que depuis peu comme une perspective crédible dans le futur pour remplacer les cristaux inorganiques. C'est ainsi que Dalton *et al.* [1] ont montré que l'utilisation de polymères fonctionnalisés par des chromophores à transfert de charge pouvait à terme concurrencer le niobate de lithium pour la réalisation de modulateurs électro-optiques.

C'est dans ce contexte que s'inscrit mon travail de thèse consacré à l'étude de la photopolymérisation induite par absorption simultanée de deux photons (ADP), en vue de la réalisation de composants optiques intégrés. Dans ce travail, nous présentons la relative facilité de modulation de l'indice de réfraction par un faisceau lumineux pour réaliser une micro ou nano-structuration du matériau et le doter des propriétés optiques recherchées. Le fil conducteur est la fabrication de structures confinant les ondes lumineuses dans des matériaux photopolymères. Deux approches ont été envisagées au sein de notre équipe. La première est fondée sur la possibilité de créer un

guide autoconfiné dans un photopolymère, la lumière créant son propre guide. Nous avons opté pour une approche alternative plus sophistiquée utilisant l'ADP, potentiellement plus riche en applications que la précédente.

Nous avons volontairement choisi une présentation de notre travail structurée en de nombreux chapitres, pour une plus grande clarté de lecture de ce manuscrit.

Dans le premier chapitre, nous présentons des études antérieures effectuées au sein de notre équipe, portant sur la réalisation de guides d'ondes par un processus d'auto-inscription de la lumière. Ces premiers résultats ont montré tout l'intérêt des photopolymères pour l'optique guidée et sont à l'origine de ce travail de thèse. Au cours de ces travaux, il a été montré que la maîtrise de deux effets antagonistes, la diffraction naturelle du faisceau actinique et l'autofocalisation liée à la polymérisation, permet d'obtenir une propagation solitonique. Ce type de propagation est particulièrement adapté à la réalisation de guides d'ondes centimétriques et à la connexion rectiligne de fibres optiques préalablement alignées.

Cependant, le caractère directionnel de la propagation solitonique est difficilement compatible avec la fabrication de guides courbes et de circuits optiques complexes. C'est pour cette raison que nous avons développé une approche qui consiste à utiliser la polymérisation induite par ADP. Cette dernière apporte des solutions particulièrement innovantes pour l'élaboration de composants optiques complexes.

Dans le second chapitre consacré à l'ADP, nous abordons au préalable quelques considérations générales sur ce processus. Ce chapitre présente également le vaste panel d'applications utilisant ce processus, qui se sont développées essentiellement depuis la fin des années 1980. Une de ces applications est la photostructuration de polymères, principalement employée pour l'élaboration de microstructures 3D [2, 3] (micromachines ou cristaux photoniques). Cependant, depuis les travaux de Joshi *et al.* [4], il est apparu que cette procédure de fabrication pouvait être utilisée pour la réalisation de structures guidantes, en tirant profit de la structuration de l'indice de réfraction. Ces premiers travaux ont laissé entrevoir des perspectives particulièrement stimulantes pour l'optique intégrée. Afin de les concrétiser, nous avons complété et diversifié l'élaboration de guides photo-inscrits par ADP.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons la formulation et le dispositif expérimental utilisé pour le processus d'ADP. Après un préambule rappelant les mécanismes régissant les réactions de photopolymérisation, nous présentons la matrice photopolymérisable et l'ensemble des constituants du montage expérimental. Finalement, nous décrivons la procédure d'inscription que nous avons développée pour créer les guides d'ondes photo-inscrits.

Le quatrième chapitre est dédié à la réalisation effective des guides d'ondes par photopolymérisation ADP. Dans une première partie, les inscriptions réalisées ont été caractérisées, afin notamment de mieux cerner les conditions requises pour le guidage de la lumière. Dans une seconde partie, nous présentons les différents dispositifs qui ont alors pu être élaborés, allant de la connexion rectiligne de fibres optiques jusqu'à la connexion de fibres optiques placées en position arbitraire. Par ailleurs, les conditions d'obtention de séparateurs en forme de Y ont été analysées et ont débouché sur la réalisation d'une structure guidante de type Mach-Zehnder. Dans une dernière partie, nous abordons la modélisation de la propagation du faisceau laser dans les guides ADP et comparons les prédictions théoriques aux résultats expérimentaux.

La réalisation d'une structure guidante de type Mach-Zehnder, doit conduire naturellement à l'élaboration d'un modulateur électro-optique. Pour ce faire, une méthode consiste à incorporer dans au moins un des deux bras de l'interféromètre des molécules actives de type "push-pull". L'étape préliminaire indispensable à cette réalisation, est l'orientation et le blocage des chromophores dans le photopolymère. Le cinquième chapitre est consacré à cette première étape essentielle.

Dans une première partie, nous donnons quelques considérations générales sur le modulateur électro-optique à base de polymères. Dans une seconde partie, nous présentons la possibilité de créer des structures 3D polymérisées par ADP, dans lesquelles les chromophores peuvent être orientés et bloqués selon une direction privilégiée. Ces mêmes structures ont été imagées par microscopie de génération de second harmonique. Ces avancées ouvrent la voie à la réalisation d'un modulateur électro-optique, même si de nombreux problèmes subsistent et doivent encore être résolus.

Dans un sixième chapitre nous présentons le laser à rétroaction distribuée (DFB). Après avoir donné quelques généralités sur le colorant laser, nous nous intéressons au principe de l'effet de rétroaction distribuée. Ainsi, nous expliquons notamment dans quelle mesure l'introduction d'une structure périodique dans un milieu à gain permet d'obtenir une sélectivité spectrale. Dans une dernière partie, nous donnons un aperçu de l'état de l'art des lasers DFB.

Enfin, dans un dernier chapitre nous discutons de l'observation d'une émission laser sans qu'aucune structuration ne soit préalablement inscrite dans le photopolymère. Afin de mieux cerner les processus physiques mis en jeu, nous avons étudié la dynamique du milieu à travers l'évolution spectrale de l'émission laser obtenue. Ces études ont montré les différentes étapes de l'établissement de l'émission laser dans le milieu au cours de la photopolymérisation. Cette émission laser multimode est présente que la matrice soit photopolymérisable ou non, ce qui suscite de nombreuses interrogations sur son origine physique.

En résumé, nous avons montré combien la technique de photopolymérisation par absorption simultanée de deux photons appliquée aux polymères fonctionnalisés était potentiellement riche bien que relativement complexe. Dans le domaine des circuits optiques intégrés, les études que nous avons réalisées devraient contribuer à initier de nouveaux travaux devant déboucher en particulier sur la fabrication d'un modulateur électro-optique dans le volume de matrices photopolymérisables. D'autres développements issus de cette technique sont en cours d'étude au sein de notre équipe, comme les mémoires optiques et la microscopie multiphotonique.

Chapitre 1

Élaboration de guides d'ondes par auto-inscription

Sommaire

1.1	Phénomène d'auto-inscription	22
1.2	Guides d'ondes auto-inscrits dans un photopolymère	23
1.2.1	La matrice photopolymérisable	23
1.2.2	Influence de l'intensité actinique sur le guide d'onde auto-inscrit	23
1.3	Contrôle de la nature de la propagation : multimode ou monomode	24
1.4	Modélisation de la propagation des guides d'ondes	28

Dans ce chapitre nous présentons les travaux antérieurs réalisés dans notre équipe, qui sont à l'origine de ce travail de thèse. Ces travaux ont consisté à réaliser des guides d'ondes dans les photopolymères par un processus d'auto-inscription de la lumière. Celle-ci peut en effet induire une propagation solitonique si la diffraction naturelle du faisceau actinique est compensée par le processus d'autofocalisation dû à l'augmentation de l'indice de réfraction. Nous analyserons les conditions expérimentales du contrôle de la nature de la propagation du guide et les résultats seront confrontés à un modèle théorique.

1.1 Phénomène d'auto-inscription

Dans des matériaux photosensibles tels que le verre germano-silicate [5] ou les matrices photopolymérisables, une exposition appropriée peut induire une augmentation irréversible de l'indice de réfraction n . Si l'on injecte un faisceau laser dans un de ces matériaux, l'augmentation de n peut compenser la diffraction naturelle du faisceau actinique et permettre ainsi le "piégeage" de la lumière suivant l'axe de propagation du faisceau incident. Ce processus physique original est référencé comme un phénomène d'auto-inscription. Ce dernier a été observé pour la première fois dans les matériaux photopolymérisables en 1993 [6]. Depuis, de nombreux autres travaux expérimentaux [7, 8, 9] et théoriques [10, 5, 11] ont été effectués.

La principale difficulté pour les guides auto-inscrits réside dans le contrôle de la propagation. Cette dernière étant sensible aux paramètres expérimentaux, elle est souvent chaotique. Néanmoins, Kagami *et al.* [12], ont réussi à contrôler la propagation du guide, en sélectionnant deux types de monomères, d'indice de réfraction différents. En effet, ce mélange permet l'obtention, via la photopolymérisation, d'un cœur et d'une gaine pour le guide. Selon cette approche, ils ont réalisé des guides auto-inscrits de 2 cm de long avec des pertes de propagation inférieures à 1 dB/cm.

Bachelot *et al.* [13] ont proposé d'autres applications pour le processus d'auto-inscription. Ils ont usiné à l'extrémité de fibres optiques des pointes micrométriques. Celles-ci ont une rigidité et un faible coût qui les rendent particulièrement intéressantes pour la microscopie optique en champ proche (ou SNOM pour Scanning Near-field Optical microscopy) ou encore pour le couplage dans un guide de petite taille.

1.2 Guides d'ondes auto-inscrits dans un photopolymère

1.2.1 La matrice photopolymérisable

La matrice photopolymérisable utilisée (figure 1.1) est composée en masse, d'un amorceur à 0.1%, d'un co-amorceur à 5% et d'un monomère triacrylate qui agit comme solvant. Le mélange se fait sous agitation pendant 24 heures et dans l'obscurité, afin d'éviter l'amorçage de la polymérisation.

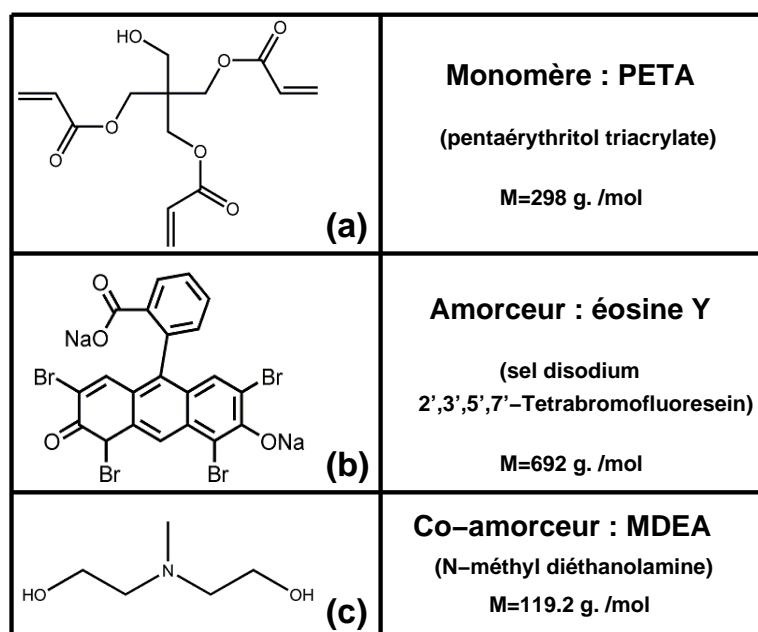


FIG. 1.1 – La matrice utilisée pour la photopolymérisation à un photon.

1.2.2 Influence de l'intensité actinique sur le guide d'onde auto-inscrit

Les expériences d'auto-inscriptions ont été réalisées à l'aide de cellules, constituées de deux lames de verre espacées avec des cales de 250 μm , dans lesquelles la formulation a été insérée par capillarité. La fibre optique monomode, qui permet l'injection du faisceau laser argon (514 nm) dans le milieu photosensible, a un cœur de 3 μm de diamètre.

Au départ, la puissance actinique a été progressivement augmentée de 0 à 5 μW . On observe alors un guide unique uniforme (figure 1.2(a)). Ce guide se propage sur typiquement un millimètre, après quoi sa progression s'arrête. C'est la présence d'éosine Y résiduelle, qui n'a pas photoblanchi durant le processus de polymérisation, qui induit l'absorption du faisceau actinique et donc limite

la propagation du guide. Ce dernier voit sa progression reprendre lorsque la puissance actinique croît à $8 \mu\text{W}$ (figure 1.2(b)). Lorsqu'on continue d'augmenter la puissance actinique jusqu'à $16 \mu\text{W}$ (figure 1.2(c)) et surtout $100 \mu\text{W}$ (figure 1.2(d)) un comportement totalement chaotique apparaît avec l'apparition de multiples brins dans différentes directions.

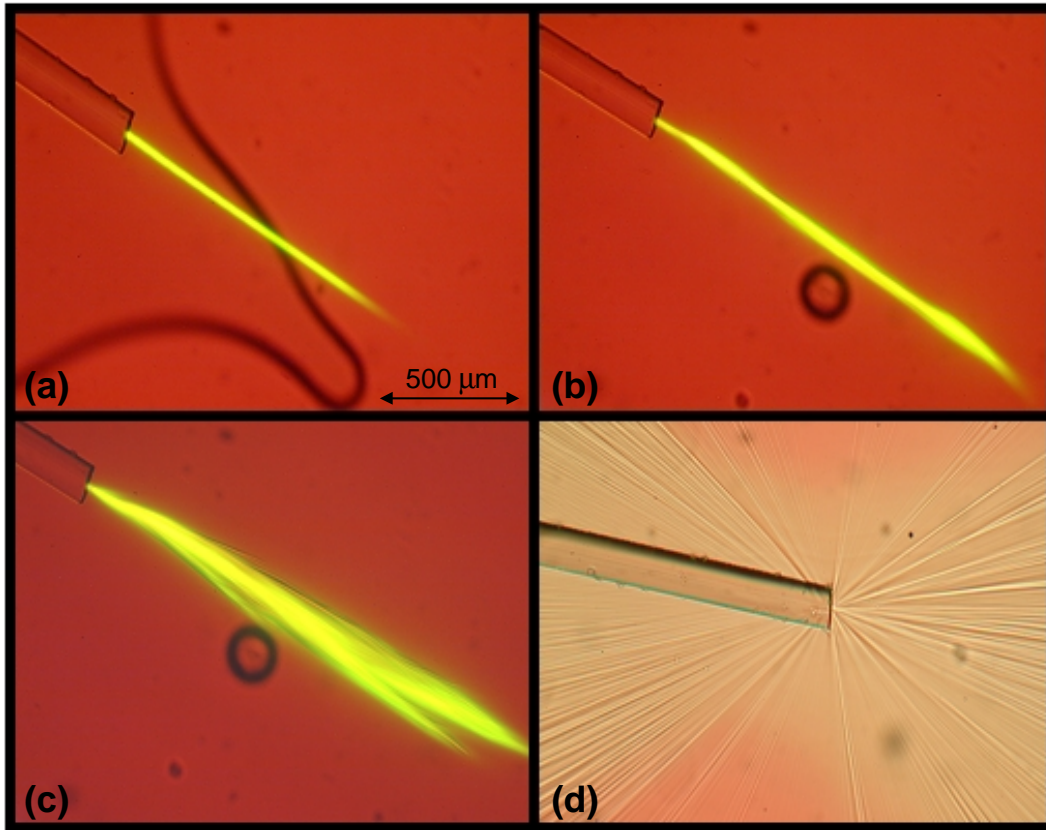


FIG. 1.2 – Évolution du guide auto-inscrit suivant la puissance actinique : (a) puissance progressivement augmentée de 0 à $5 \mu\text{W}$, (b) $8 \mu\text{W}$, (c) $16 \mu\text{W}$ et (d) $100 \mu\text{W}$ [14].

1.3 Contrôle de la nature de la propagation : multimode ou monomode

La réalisation de guides auto-inscrits se propageant sur plusieurs centimètres, ce qui peut être particulièrement intéressant en vue de certaines applications industrielles, nécessite une propagation dite solitonique. La particularité d'une onde de ce type est qu'elle se propage à vitesse constante et sans déformation. En effet, l'intensité du processus implique des effets non-linéaires qui permettent la compensation de la dissipation de l'énergie (effet linéaire). L'observation d'une

onde solitonique a été réalisée la première fois par John Scott-Russel vers le milieu du XIX^{ème} siècle¹.

En optique, il existe des solitons temporels et spatiaux. On retrouve les premiers dans les fibres optiques, où la dispersion de la vitesse de groupe (effet linéaire) est compensée par l'automodulation de la phase (effet non-linéaire). Dans le cas des solitons spatiaux (qui nous intéressent plus particulièrement), c'est la diffraction qui est contrebalancée par l'autofocalisation due à l'augmentation de l'indice de réfraction au cours de la polymérisation. C'est selon ce principe que la propagation solitonique permet au faisceau laser actinique de créer son propre guide.

Par analogie avec la théorie de la propagation de la lumière dans les fibres optiques, on peut définir un facteur V , tel que

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} a \sqrt{n_{\text{cœur}}^2 - n_{\text{gaine}}^2} \quad (1.1)$$

celui-ci est fonction de la longueur d'onde de propagation λ , de l'indice de réfraction du cœur $n_{\text{cœur}}$ de la fibre de diamètre $2a$ et de l'indice de réfraction de la gaine n_{gaine} . La valeur numérique du facteur V va déterminer la nature de la propagation dans le guide. Ainsi si V est inférieur à 2,4 la propagation est monomode alors que si V est supérieur à cette valeur la propagation est multimode.

Le paramètre clef dans la propagation des guides auto-inscrits est l'évolution, au cours de la polymérisation, de l'indice de réfraction. Il a ainsi paru opportun de mesurer cette évolution [15]. Pour ce faire, un double système interférentiel a été utilisé, l'un pour étudier une zone non polymérisable et l'autre pour la zone polymérisable de l'échantillon. Cette approche est indispensable puisque lors de la photopolymérisation, la densification qui en découle induit une contraction du volume. Aussi, afin de mesurer uniquement la variation d'indice de réfraction, il est nécessaire de déconvoluer la compression du volume de la variation absolue de l'indice. La figure 1.3 présente l'évolution de l'indice de réfraction au cours de la photopolymérisation respectivement sous l'illumination d'un laser à 514 nm (vert) et d'une lampe blanche (rouge).

Une approche pour contrôler la nature du guide qui se propage, consiste à influencer sur la

¹John Scott-Russel remarqua qu'après l'arrêt d'un bateau dans un canal une vague apparaît, dont la forme et la vitesse restent inchangées. Il a pu la suivre sur 3 kilomètres à dos de cheval!

différence d'indice de réfraction entre le cœur (dans notre cas la zone d'indice le plus élevé où passe le guide) et la gaine (la zone entourant le guide). A cet effet, la valeur de l'indice de réfraction de la gaine a été augmentée en irradiant l'ensemble de l'échantillon avec une lampe blanche (la courbe rouge de la figure 1.3). Ensuite, après un temps de prépolymérisation donné, le faisceau laser argon est injecté dans la cellule via la fibre optique, afin de créer le cœur "virtuel" du guide (la courbe verte de la figure 1.3). Ainsi, quand la prépolymérisation dure plus d'une heure, le guide est monomode (figure 1.4(a)), avec $\Delta n = n_{\text{cœur}} - n_{\text{gaine}} < 10^{-4}$ et $V < 2.4$. Par contre, si la prépolymérisation dure ≈ 45 minutes, le facteur V vaut typiquement 5 et deux guides sont présents (figure 1.5(a)). Dans le cas où la prépolymérisation dure moins de 15 minutes, le facteur V vaut plus de 20 et des guides chaotiques sont observés (figure 1.6(a)).

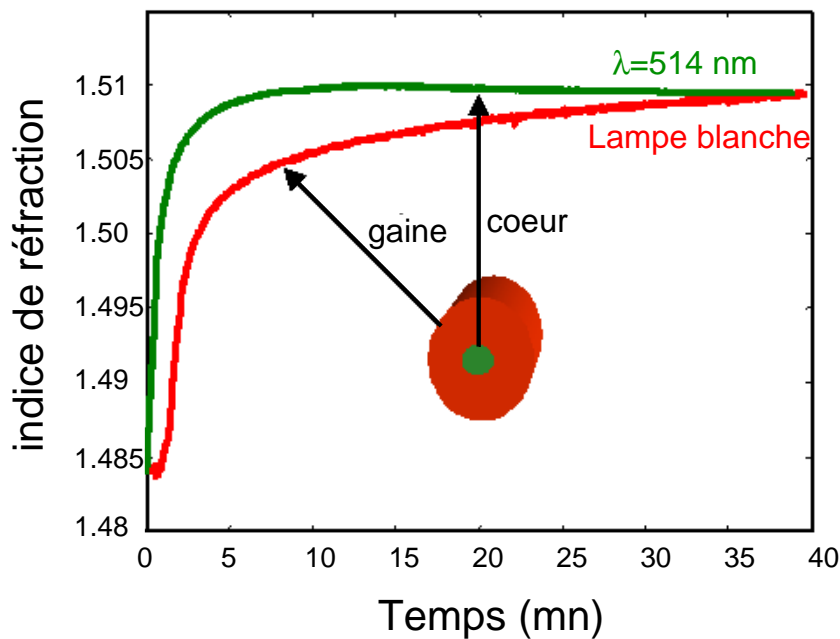


FIG. 1.3 – Évolution de l'indice de réfraction du cœur (en vert) et de la gaine (en rouge) du guide auto-inscrit, au cours de la photopolymérisation, respectivement sous l'illumination d'un laser à 514 nm et d'une lampe blanche [15].

Finalement, il a été démontré expérimentalement [16] que le facteur V est le seul paramètre pertinent pour contrôler la nature, monomode ou multimode, des guides auto-inscrits.

Une application de la propagation solitonique pour l'optique intégrée, est la connexion de deux fibres optiques qui ont été préalablement alignées (figure 1.7). Actuellement, les pertes de propagation sont de l'ordre de 3 dB/mm.

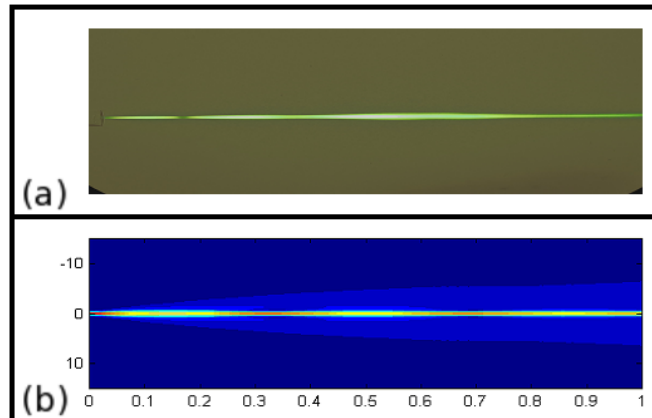


FIG. 1.4 – Propagation solitonique monomode. (a) Guide obtenu après une prépolymérisation d'une heure. (b) Simulation de la propagation de la lumière dans le guide [16].

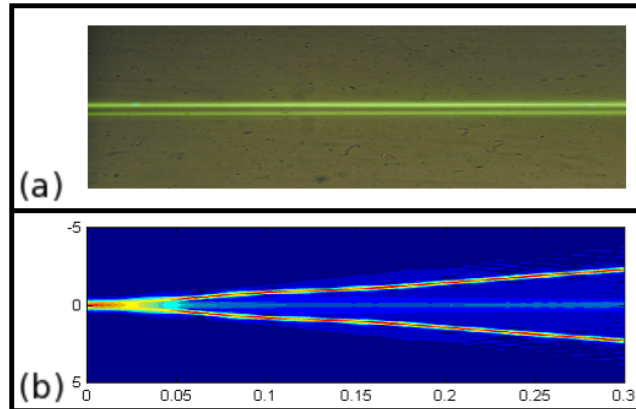


FIG. 1.5 – Séparation du guide solitonique : deux modes de propagation. (a) Guide obtenu après une prépolymérisation de 45 minutes. (b) Simulation de la propagation de la lumière dans le guide [16].

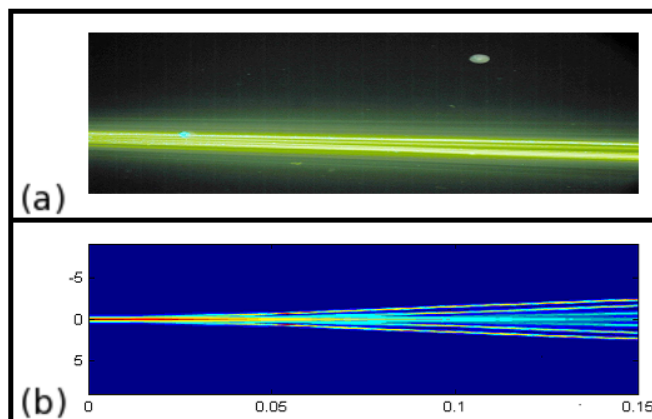


FIG. 1.6 – Guide chaotique. (a) Guide obtenu sans aucune prépolymérisation. (b) Simulation de la propagation de la lumière dans le guide [16].

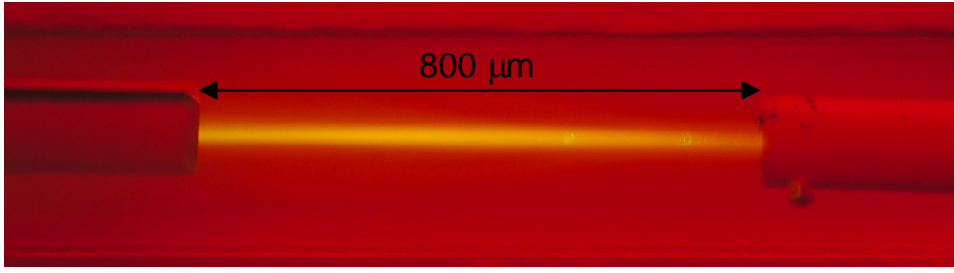


FIG. 1.7 – Connexion de deux fibres optiques monomodes de diamètre de cœur de $3 \mu\text{m}$ [14].

1.4 Modélisation de la propagation des guides d'ondes

La procédure de réalisation de guides auto-inscrits, décrite dans la section précédente, a été confrontée à la théorie des guides d'ondes solitoniques [16], dans le but d'expliquer notamment l'apparition des multiples brins avec l'augmentation de la puissance actinique.

Monro *et al.* [5, 17], dans le cadre de l'approximation paraxiale, ont été les premiers à décrire l'équation de la propagation de la lumière dans les photopolymères. Dans ce cadre, on définit la direction de propagation selon l'axe z et on considère une coordonnée spatiale transverse x . L'évolution de l'enveloppe du champ électrique E [16] est alors décrite par l'équation suivante

$$i \frac{\partial E}{\partial z} + \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \Delta n E + i \alpha E = 0 \quad (1.2)$$

où α est l'absorption linéaire et Δn la variation d'indice de réfraction, au cours de la photopolymérisation, qui évolue comme suit

$$\Delta n = \int_{-\infty}^t |E|^2 dt \quad (1.3)$$

Expérimentalement nous avons observé que la nature du guide dépendait de l'intensité actinique. Afin d'en tenir compte, dans les simulations, nous avons ajouté un effet Kerr instantané, l'équation 1.2 est alors remplacée par

$$i \frac{\partial E}{\partial z} + \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \Delta n E + i \alpha E + \gamma E |E|^2 = 0 \quad (1.4)$$

où $\gamma > 0$ est proportionnel à la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre.

Cependant, le modèle ne tient pas compte de la saturation du processus de photopolymérisation. En effet, alors que l'indice de réfraction n ne peut pas être supérieur à $n_0 + \Delta n_s$ (où n_0 et Δn_s sont respectivement l'indice du milieu non polymérisé et la différence d'indice entre un milieu contenant uniquement des monomères et un milieu dont la polymérisation est complète²) les équations 1.3 et 1.4 conduisent à des valeurs de $\Delta n > \Delta n_s$.

On pose alors P le nombre initial de molécules photopolymérisables et p le nombre de molécules déjà polymérisées. A priori, $\Delta n \propto p$ et $\frac{\partial \Delta n}{\partial t} \propto P-p$, de telle sorte que la variation d'indice au cours du temps est donnée par

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = \left(1 - \frac{\Delta n}{\Delta n_s}\right) |E|^2 \quad (1.5)$$

avec

$$\frac{\Delta n_s}{P} = \frac{\Delta n}{p}$$

L'effet Kerr et donc le coefficient γ , doit être proportionnel à la quantité de matière non polymérisée, *i.e.* à $P-p$, et donc également à $\left(1 - \frac{\Delta n}{\Delta n_s}\right)$.

Finalement, en prenant en considération la saturation de l'effet Kerr, l'équation 1.4 devient

$$i \frac{\partial E}{\partial z} + \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \Delta n E + i \alpha E + \gamma \left(1 - \frac{\Delta n}{\Delta n_s}\right) E |E|^2 = 0 \quad (1.6)$$

Des simulations numériques [16] basées sur les équations 1.5 et 1.6 reproduisent très bien les guides que nous avons obtenus en contrôlant uniquement le paramètre V . Ainsi, à faible intensité, on observe un guide solitonique (figure 1.4(b)). Puis, en augmentant la puissance actinique, deux guides apparaissent (figure 1.5(b)). Finalement, si la puissance est encore accrue, un guide totalement chaotique est observé (figure 1.6(b)).

² Δn_s représente à ce titre l'effet de saturation.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la possibilité de créer des guides auto-inscrits par propagation solitonique dans les photopolymères. La nature monomode ou multimode du guide a été contrôlée expérimentalement et vérifiée, avec un très bon accord théorique.

Cependant, le caractère directionnel de la propagation solitonique ne permet pas d'élaborer facilement des guides incurvés et/ou des circuits optiques. C'est pour cette raison que nous avons choisi une autre approche utilisant une technique plus sophistiquée mais très riche en applications diverses et fondée sur la polymérisation induite par absorption simultanée de deux photons.

Chapitre 2

Absorption à deux photons (ADP)

Sommaire

2.1	Notions d'optique non-linéaire	32
2.2	L'absorption à deux photons (ADP)	33
2.2.1	Approche microscopique	34
2.2.2	Approche macroscopique	36
2.3	La microscopie par excitation à deux photons	39
2.3.1	Principe de la microscopie par excitation à deux photons	39
2.3.2	Performances de la microscopie par excitation à deux photons	41
2.4	Les applications de l'ADP : état de l'art	46
2.4.1	Le stockage optique 3D	47
2.4.2	Imagerie de fluorescence par excitation à deux photons	48
2.4.3	La thérapie photodynamique	51
2.4.4	La limitation optique	51
2.4.5	Microfabrication 3D de polymères	52

Dans ce chapitre, nous rappelons les bases nécessaires à la compréhension du processus d'absorption à deux photons (ADP). Ce chapitre est également consacré à la présentation du principe de la microscopie par absorption à deux photons, ainsi que ses performances en termes de résolution spatiale. Par la suite, un aperçu de l'état de l'art des applications de l'ADP est donné, permettant de situer le travail de thèse dans le contexte actuel de la recherche.

2.1 Notions d'optique non-linéaire

L'optique non-linéaire qui étudie l'interaction rayonnement matière regroupe l'ensemble des phénomènes optiques qui apparaissent lorsque la réponse d'un milieu n'est plus proportionnelle au champ appliqué [18, 19]. C'est l'avènement et le développement des sources lasers depuis les années 1960 qui, à l'aide d'intensités suffisantes, donnent accès à ces phénomènes non-linéaires. La première observation d'effet non-linéaire date de 1961, où Franken *et al.* [20] ont réalisé une expérience de génération de second harmonique à l'aide d'une lame de quartz irradiée par un laser à rubis ($\lambda=694.3$ nm).

Les effets non-linéaires peuvent être décrits en étudiant la dépendance du moment dipolaire par unité de volume, soit la polarisation \vec{P} suivant l'intensité du champ appliqué \vec{E} . La polarisation peut s'écrire comme un développement en puissance du champ électrique [21]

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} \vec{E}(\omega_p) + \underbrace{\chi^{(2)} \vec{E}(\omega_p) \vec{E}(\omega_q) + \chi^{(3)} \vec{E}(\omega_p) \vec{E}(\omega_q) \vec{E}(\omega_r) + \dots + \chi^{(n)} \vec{E}^n}_{\vec{P}_{\text{non-linéaire}}} \right) \quad (2.1)$$

où \vec{P}_0 est la polarisation permanente du matériau, ϵ_0 est la permittivité du vide et $\chi^{(n)}$ un tenseur avec 3^{N+1} éléments indépendants. La symétrie du milieu réduit le nombre de ces éléments indépendants. Ainsi, dans le cas d'un matériau isotrope, tous les éléments diagonaux du tenseur sont égaux et les éléments non diagonaux sont nuls. Le second terme de l'équation 2.1 rend compte des propriétés linéaires du matériau et les termes suivants correspondent aux termes non-linéaires. Dans le tableau 2.1 on donne un récapitulatif des différents effets non-linéaires du deuxième ordre ($\chi^{(2)}$).

Communément la susceptibilité (nous nous limitons ici au cas non linéaire du troisième ordre)

Fréquence des champs incidents	Fréquence de la polarisation	Processus du second ordre
ω_p, ω_q	$\omega = \omega_p + \omega_q$	somme de fréquence
ω_p, ω_q	$\omega = \omega_p - \omega_q$	différence de fréquence
ω_p, ω_p	$\omega = 2\omega_p$	génération de second harmonique
$\omega_p, \approx 0$	$\omega = \omega_p$	effet Pockels
ω_p, ω_p	$\omega = 0$	rectification optique

TAB. 2.1 – Différents processus non-linéaires du second ordre. ω_p et ω_q sont des fréquences optiques. Dans le cas de l'effet Pockels, un des deux champs excitateurs est un signal issu d'un circuit électronique. La notation ≈ 0 indique que la fréquence d'un tel champ est négligeable par rapport à celle d'une onde optique.

s'exprime comme la somme de deux termes

$$\chi^{(3)} = \chi_{\text{réel}}^{(3)} + i\chi_{\text{imaginaire}}^{(3)} \quad (2.2)$$

où $\chi_{\text{réel}}^{(3)}$, la partie réelle de la susceptibilité du troisième ordre, décrit la génération de troisième harmonique et l'effet Kerr optique. La partie imaginaire $\chi_{\text{imaginaire}}^{(3)}$ décrit le processus d'absorption à deux photons.

2.2 L'absorption à deux photons (ADP)

La possibilité qu'un atome ou une molécule puisse absorber simultanément deux photons, qui n'ont pas nécessairement la même fréquence au cours d'un même événement quantique, a été publiée en 1931 par Maria Göppert-Mayer dans son manuscrit de thèse [22]. La confirmation expérimentale de cette prédiction ne vint que trente années plus tard quand Kaiser et Garret ont focalisé un faisceau laser à rubis dans un cristal $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ [23]. En effet, ils ont observé la dépendance quadratique de la fluorescence du cristal par rapport à l'intensité d'excitation, signature d'un processus d'ADP.

Dans la littérature, la section efficace d'ADP $\sigma_{2\text{photons}}$ est exprimée en unité Göppert-Mayer avec $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$. Les transitions multiphotoniques d'ordres supérieurs (absorption à trois photons ...) sont également possibles. Mais dans ce cas les sections efficaces sont beaucoup plus faibles. Ainsi, la section efficace à trois photons $\sigma_{3\text{photons}}$ vaut typiquement $10^{-75} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{photon}^{-1}$ [24, 25].

L'absorption de deux photons peut se dérouler soit par étape [26, 27], soit simultanément. Dans le premier cas, l'état intermédiaire est un état excité, réel, de la molécule. En effet, une absorption consécutive à partir de cet état peut se produire avant que la désexcitation ne soit intervenue, on parle alors d'une absorption à deux photons par étape. Dans cette thèse, nous nous limitons au cas d'une absorption simultanée de deux photons où l'état intermédiaire est un état virtuel. La durée de vie de cet état est donnée par le principe d'incertitude d'Heisenberg, i.e. $\approx 10^{-15}$ s. La figure 2.1 présente une comparaison entre un processus d'absorption d'un photon

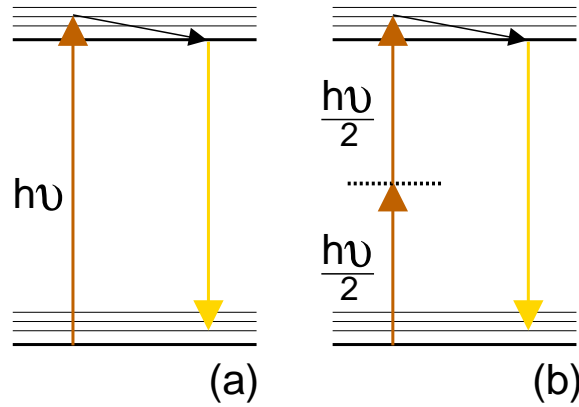


FIG. 2.1 – Diagramme énergétique pour (a) l'absorption d'un photon et (b) l'absorption simultanée de deux photons.

d'énergie $h\nu$ et d'une absorption simultanée deux photons d'énergie $h\nu/2$.

2.2.1 Approche microscopique

À l'échelle microscopique la section efficace à deux photons $\sigma_{2\text{photons}}$ [28] est reliée, pour une pulsation donnée ω , à la moyenne de la partie imaginaire de l'hyperpolarisabilité du troisième ordre $\langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle$ par la relation suivante

$$\sigma_{2\text{photons}} = \frac{3}{10} \frac{\hbar \omega^2}{\epsilon_0 c^2 n^2} f^4 \text{Im} \langle \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \rangle \quad (2.3)$$

où \hbar est la constante de Planck divisée par 2π , ϵ_0 est la constante diélectrique dans le vide, n l'indice de réfraction du milieu, f le facteur de champ local (qui vaut 1 pour le vide) et c la vitesse de la lumière.

L'évaluation de l'hyperpolarisabilité du troisième ordre est possible avec une approche per-

turbative avec une expression ‘‘Sum-Over-States’’ (SOS), introduite par Orr et Ward en 1971 [29], incluant lorsqu'elle est complète, les contributions des 300 premiers états excités de la molécule. On peut approximer cette approche en utilisant uniquement trois niveaux électroniques [30, 28] pour le processus d'ADP (figure 2.2). On considère alors un état fondamental S_0 , un état ex-

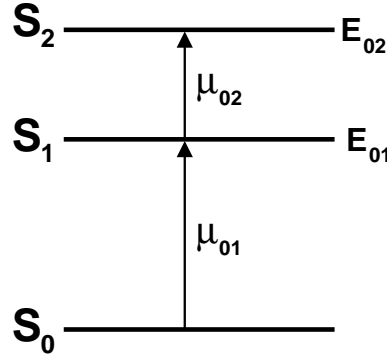


FIG. 2.2 – Modèle à trois niveaux utilisé pour décrire l'absorption à deux photons selon l'approche Sum-over-States [29].

cité S_1 dominant la réponse linéaire et qui agit comme intermédiaire pour un état excité S_2 , fortement couplé à S_1 , qui regroupe les états excités accessibles par absorption à deux photons. L'expression de l'hyperpolarisabilité est alors la somme de trois termes

$$\begin{aligned}
 \gamma \propto & \frac{\mu_{01}^2 \Delta\mu_{01}^2}{(E_{01} - \hbar\omega - i\Gamma_{01})^2 (E_{01} - 2\hbar\omega - i\Gamma_{01})} && \text{dipolaire (D)} \\
 + & \frac{\mu_{01}^2 \mu_{12}^2}{(E_{01} - \hbar\omega - i\Gamma_{01})^2 (E_{02} - 2\hbar\omega - i\Gamma_{02})} && \text{deux photons (2p)} \\
 - & \frac{\mu_{01}^4}{(E_{01} - \hbar\omega - i\Gamma_{01})^2 (E_{01} + \hbar\omega + i\Gamma_{01})} && \text{négatif (N)} \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

où μ_{ij} est le moment de transition entre l'état S_i et S_j , $\Delta\mu_{01}$ est la différence de moment dipolaire permanent entre les états S_0 et S_1 , E_{ij} est la différence d'énergie entre l'état S_i et S_j et Γ_i est la largeur associée à l'état S_i (‘‘damping factor’’). Le premier terme de l'équation 2.4 est le terme dipolaire (D), qui est présent uniquement pour des molécules non centrosymétriques. Le second terme : deux photons (2p) apporte une contribution significative à γ quelle que soit la symétrie de la molécule. Le troisième terme, qui est négatif (N), est souvent négligé dans la mesure où il n'apporte pas de contribution à la résonance à deux photons.

Pour des molécules centrosymétriques, lorsqu'on est proche de la résonance à deux pho-

tons $S_0 \rightarrow S_2$, l'énergie de transition vaut approximativement le double d'un photon incident ($E_{02} \simeq 2\hbar\omega$). L'équation 2.4 se simplifie alors comme suit

$$\gamma_{S_0 \rightarrow S_2} \propto \frac{\mu_{01}^2 \mu_{12}^2}{(E_{01} - E_{02}/2)^2 \Gamma_{02}} \quad (2.5)$$

cette expression qui reste valide si $E_{01} - E_{02}/2 \gg \Gamma_{01}$ montre que l'augmentation des moments de transition est le principal moyen d'optimiser l'efficacité à deux photons. Une stratégie consiste à augmenter le transfert de charge de molécules centrosymétriques, en plaçant aux extrémités de celles-ci des groupes donneurs d'électrons [31]. Il est important de remarquer que chacun des paramètres de l'équation 2.5 a une influence quadratique sur γ . Ainsi une modification faible de la structure électronique peut avoir une influence significative sur l'efficacité à deux photons.

2.2.2 Approche macroscopique

Le terme de polarisation non-linéaire [32] qui implique le processus d'ADP (mais également l'effet Kerr optique), peut s'exprimer en fonction de la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$,

$$\vec{P}_\omega^{(3)} = \sum_i \vec{e}_i \left(\frac{3}{4} \epsilon_0 \sum_j \sum_k \sum_l \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) E_\omega^j (E_\omega^k)^* E_\omega^l \right) \quad (2.6)$$

Dans le cas où le champ est polarisé linéairement selon x ($\vec{E} = E_\omega^x \vec{e}_x$) et que le milieu est centrosymétrique, l'équation 2.6 est significativement simplifiée

$$P_\omega^{(3)} = \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi_{xxxx}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) E E^* E \quad (2.7)$$

En considérant un cas indépendant du temps avec l'approximation de l'enveloppe lentement variable, l'équation de propagation d'un champ \vec{E} se propageant selon z , peut s'exprimer scalairement en fonction de son amplitude $A(z)$, telle que

$$E(z) = A(z) \exp(ikz) \quad (2.8)$$

L'équation 2.7 devient alors avec $k = n_0\omega/c$

$$P_\omega^{(3)} = \frac{3}{4}\epsilon_0\chi_{xxxx}^{(3)}|A|^2A \exp(ikz) \quad (2.9)$$

L'amplitude du champ est reliée à la polarisation du troisième ordre comme suit

$$\frac{dA}{dz} = i\frac{\mu_0\omega^2}{2k}P_\omega^{(3)} \exp(-ikz) \quad (2.10)$$

avec $\epsilon_0\mu_0c^2 = 1$ et en insérant l'équation 2.9 dans l'équation 2.10 on obtient

$$\frac{dA}{dz} = i\frac{3\omega}{8cn_0}\chi_{xxxx}^{(3)}|A|^2A \quad (2.11)$$

Sachant que la susceptibilité du troisième ordre est une grandeur complexe (confère l'équation 2.2) telle que $\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{\text{réel}}^{(3)} + i\chi_{\text{imaginaire}}^{(3)}$ et que l'amplitude du champ dépend également de la phase : $A(z) = |A(z)|e^{i\phi(z)}$, l'équation de propagation 2.11 devient alors

$$\frac{d|A|}{dz} + i|A|\frac{d\phi}{dz} = \frac{3\omega}{8cn_0}(i\chi_{\text{réel}}^{(3)}|A|^3 - \chi_{\text{imaginaire}}^{(3)}|A|^3) \quad (2.12)$$

Cette dernière équation de propagation peut être scindée, par identification, en deux équations distinctes,

$$\text{une pour l'amplitude : } \frac{d|A|}{dz} = -\frac{3\omega}{8cn_0}\chi_{\text{imaginaire}}^{(3)}|A|^3 \quad (2.13)$$

$$\text{et une pour la phase : } \frac{d\phi}{dz} = \frac{3\omega}{8cn_0}\chi_{\text{réel}}^{(3)}|A|^2 \quad (2.14)$$

En multipliant l'équation 2.13 qui décrit l'amplitude par $|A|$ on obtient

$$\begin{aligned} |A|\frac{d|A|}{dz} &= -\frac{3\omega}{8cn_0}\chi_{\text{imaginaire}}^{(3)}|A|^4 \\ &= \frac{1}{2}\frac{d|A|^2}{dz} \end{aligned} \quad (2.15)$$

or l'intensité est reliée à l'amplitude du champ par $I = n\epsilon_0c|A|^2/2$, ainsi l'équation 2.15 s'écrit

$$\frac{dI}{dz} = -\frac{3\omega\chi_{\text{imaginaire}}^{(3)}}{2n_0^2c^2\epsilon_0}I^2 \quad (2.16)$$

Le coefficient d'absorption non-linéaire vaut alors

$$\beta = \frac{3}{2} \frac{\omega \chi_{\text{imaginaire}}^{(3)}}{n^2 c^2 \epsilon_0} \quad (2.17)$$

on obtient finalement

$$\boxed{\frac{dI}{dz} = -\beta I^2} \quad (2.18)$$

L'équation 2.18 fait apparaître la dépendance quadratique par rapport à l'intensité de l'ADP.

Une solution de l'équation 2.14 pour la phase (le milieu est analysé loin de toute résonance, c'est-à-dire que $|A(z)|^2 \approx \text{constante}$) est la suivante

$$\phi(z) = \frac{3\omega}{8cn_0} \chi_{\text{réel}}^{(3)} |A|^2 z \quad (2.19)$$

L'équation de propagation du champ peut alors s'écrire

$$\begin{aligned} E(z, t) &= A(z) \exp [i(kz + \phi(z) - \omega t)] \\ &= A(z) \exp \left[i \left(\frac{\omega n_0}{c} z + \frac{3\omega}{8cn_0} \chi_{\text{réel}}^{(3)} |A|^2 z - \omega t \right) \right] \end{aligned} \quad (2.20)$$

A partir de cette équation on déduit que l'onde se propage avec une constante de propagation

$$k' = \frac{\omega}{c} \left(n_0 + \frac{3}{8n_0} \chi_{\text{réel}}^{(3)} |A|^2 \right) \quad (2.21)$$

L'indice de réfraction n vaut alors

$$\begin{aligned} n &= n_0 + \frac{3}{8n_0} \chi_{\text{réel}}^{(3)} |A|^2 \\ &= n_0 + \frac{3}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \chi_{\text{réel}}^{(3)} I \end{aligned} \quad (2.22)$$

en posant

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \chi_{\text{réel}}^{(3)} \quad (2.23)$$

on obtient finalement

$$\boxed{n(I) = n_0 + n_2 \cdot I} \quad (2.24)$$

On remarque alors que l'indice de réfraction dépend de l'intensité. Ce qui peut alors induire un

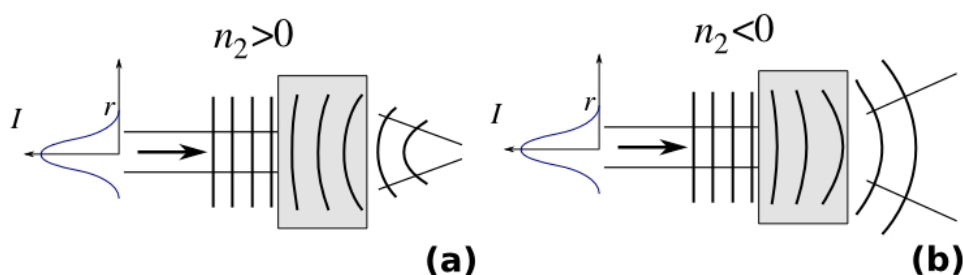


FIG. 2.3 – Processus (a) d'auto-focalisation et (b) de défocalisation dans un milieu où l'indice de réfraction dépend de l'intensité incidente.

processus d'auto-focalisation encore appelé effet Kerr optique (figure 2.3(a)) ou un processus de défocalisation (figure 2.3(b)) respectivement pour un n_2 positif et un n_2 négatif.

2.3 La microscopie par excitation à deux photons

2.3.1 Principe de la microscopie par excitation à deux photons

L'avènement de la microscopie par excitation à deux photons est à mettre en parallèle avec celui du laser titane:saphir. En effet, ce dernier permet une grande accordabilité en longueur d'onde et donc l'excitation de molécules dont le spectre d'absorption à un photon est compris typiquement entre 350 et 500 nm. La très faible efficacité du processus ADP ne rend le phénomène effectif que pour des densités de photons excitateurs très élevées. Il est ainsi nécessaire d'induire une forte densité spatiale et temporelle de photons, en focalisant à l'aide d'un objectif de microscope un faisceau laser impulsif. La durée très brève des impulsions (de l'ordre de 100 fs à la sortie du laser) évite d'induire des phénomènes thermiques préjudiciables aux processus à étudier. Finalement, seule la région au voisinage du point focal possède une densité de photons suffisante pour induire le processus d'ADP. Il est alors possible d'exciter des volumes très restreints par contraste avec l'absorption à un photon. Cette sélectivité spatiale de l'ADP est illustrée en figure 2.4. Si un liquide fluorescent est irradié avec un laser Argon (514 nm), la fluorescence est observée dans l'ensemble du cône d'excitation. Par contre, l'utilisation d'un laser titane:saphir, dont la longueur d'onde est sensiblement le double de la précédente, permet de confiner la fluorescence au voisinage du point focal.

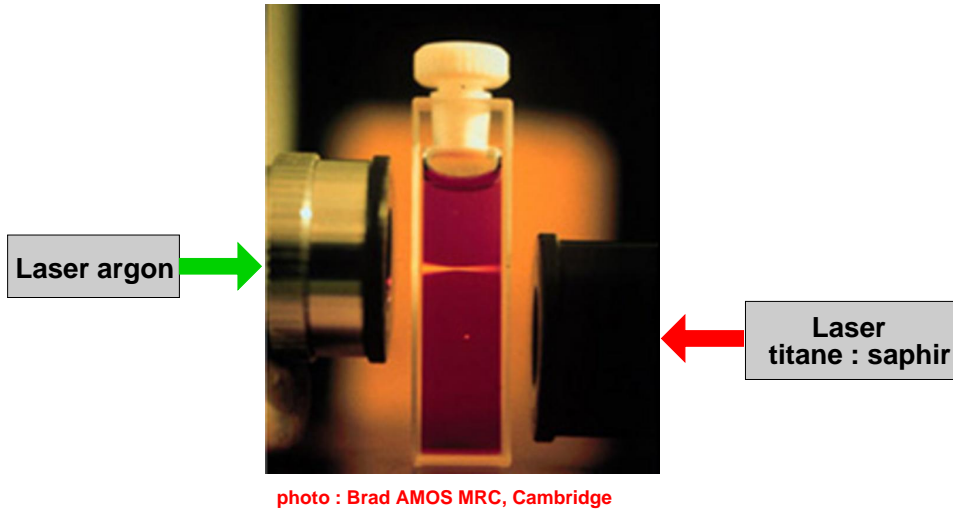


FIG. 2.4 – Fluorescence induite par l’absorption d’un photon (cône en haut) et l’absorption simultanée de deux photons (point en bas).

L’efficacité de l’ADP est fonction d’une propriété intrinsèque de la molécule à savoir la section efficace d’ADP $\sigma_{2\text{photons}}$, mais elle dépend également de la distribution spatiale et temporelle du faisceau excitateur [33, 34, 35].

Si on néglige tout effet de saturation, le taux moyen d’excitation à deux photons τ par molécule est donné par la relation suivante :

$$\tau \equiv \frac{1}{2} \sigma_{2\text{ph}} \langle I^2 \rangle \quad (2.25)$$

où $\langle I^2 \rangle$ est la moyenne temporelle de l’intensité quadratique du laser. Ainsi pour un processus à deux photons, le taux d’excitation est proportionnel à $\langle I^2 \rangle$ plutôt qu’à la moyenne de l’intensité au carré $\langle I \rangle^2$ [36, 37]. La moyenne de l’intensité $\langle I \rangle$ est égale au produit de la fréquence de répétition f_r par l’intensité intégrée durant une impulsion de largeur temporelle τ [38, 39]. Aussi la dépendance de $\langle I^2 \rangle$ par rapport à la moyenne de l’intensité (pour $\tau \ll 1/f_r$) est donnée par la relation suivante

$$\langle I^2 \rangle = \frac{g \langle I \rangle^2}{\tau f_r} \quad (2.26)$$

où g est un facteur sans unité qui dépend de l’aspect temporel de l’impulsion (0.66 pour une impulsion gaussienne). Un laser femtoseconde de caractéristiques standard, c’est-à-dire avec une

largeur temporelle $\tau = 100$ fs et une fréquence de répétition $f_r = 82$ MHz, permet d'augmenter la probabilité d'ADP d'un facteur $1/(\tau f_r) = 10^5$ par rapport à un laser continu de même puissance.

Finalement, une stratégie pour augmenter la probabilité d'ADP consiste à réduire la durée de l'impulsion τ et/ou le taux de répétition f_r . C'est selon cette approche que Wang *et al.* [40] ont encore augmenté d'un facteur $\approx 10^8$ la probabilité d'ADP en utilisant un amplificateur régénératif avec un taux de répétition de l'ordre de 10 Hz.

Cependant, l'augmentation de l'intensité crête induit des effets indésirables, dus à des effets de saturation. Ainsi, on peut observer une accélération des processus de photoblanchiment [41] ou de photo-détérioration [42, 43]. Néanmoins, Kawano *et al.* [44] ont montré qu'il est possible de trouver un bon compromis entre le rendement de fluorescence et la photo-détérioration.

2.3.2 Performances de la microscopie par excitation à deux photons

La résolution détermine la distance minimale entre deux objets dont les tâches d'Airy peuvent être distinguées. C'est le critère de Rayleigh qui définit cette résolution ω_0 en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ et de l'ouverture numérique O.N. de l'objectif utilisé

$$\omega_0 = \frac{0.61\lambda}{\text{O.N.}} \quad (2.27)$$

A première vue, la résolution de la microscopie par excitation à deux photons semble être inférieure d'un facteur deux par rapport à la microscopie monophotonique confocale, puisque la longueur d'onde d'excitation est sensiblement le double. Cependant, ces remarques se basent sur une comparaison avec un microscope confocal parfait, qui aurait un trou de filtrage (ou pinhole en anglais) de taille infinitésimale [45]. Aussi, la différence effective de résolution entre la radiation IR de la microscopie à deux photons et la radiation visible de la microscopie confocale, est bien moindre que la prédiction qui provient uniquement de la différence en longueur d'onde. De plus, le caractère non-linéaire du processus à deux photons permet une diminution du volume d'excitation d'un facteur $\sqrt{2}$, par rapport à une excitation monophotonique de même longueur d'onde.

La détermination de la résolution spatiale de l'ADP consiste à évaluer le volume élémentaire de forme ellipsoïdale, encore appelé voxel, où se limite ce processus non-linéaire. Cette résolution

peut être calculée à l'aide de la fonction au carré de répartition de l'illumination d'un point IPSF² (Illumination Point Spread Function) [46]. En ajustant avec une fonction gaussienne les profils latéraux et axiaux de IPSF², Zipfel *et al.* [36] ont estimé la résolution latérale ω_{xy} et axiale ω_z à 1/e du voxel

$$\omega_{xy} = \begin{cases} \frac{0.32\lambda}{\sqrt{2}\text{O.N.}} & \text{si O.N.} \leq 0.7 \\ \frac{0.325\lambda}{\sqrt{2}\text{O.N.}^{0.91}} & \text{si O.N.} > 0.7 \end{cases} \quad \text{et} \quad \omega_z = \frac{0.532\lambda}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{n - \sqrt{n^2 - \text{O.N.}^2}} \right) \quad (2.28)$$

où $n \approx 1.5$ est l'indice de réfraction du milieu. La résolution latérale ω_{xy} est inversement proportionnelle à l'O.N. ou à sa puissance 0.91 pour des O.N. > 0.7.

Le volume d'excitation d'ADP est donné par la relation suivante

$$V_{2\text{photons}} = \pi^{3/2} \omega_{xy}^2 \omega_z \quad (2.29)$$

Nous avons également estimé la résolution accessible selon une approche moins sophistiquée que la précédente, mais qui donne cependant une bonne indication de l'influence de l'O.N. de l'objectif utilisé sur la taille du voxel. Nous avons fait l'approximation d'un faisceau gaussien et travaillé dans le cadre de l'approximation paraxiale. Cette dernière approximation n'est d'ailleurs plus totalement valable pour des grandes ouvertures numériques (O.N. > 0.7). Les calculs ont été réalisés pour quatre objectifs : $\times 20$, $\times 40$, $\times 60$ et $\times 100$, qui ont respectivement une O.N. de 0.3, 0.6, 0.85 et 1.3.

La solution pour un faisceau gaussien fondamental, dans le cadre de l'approximation paraxiale est

$$E(x, y, z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\omega} \exp(-i\varphi) \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{\omega^2}\right) \exp\left(i\frac{kr^2}{2R}\right) \quad (2.30)$$

Or l'intensité $I \propto EE^*$, donc en multipliant l'équation 2.30 par son complexe conjugué, on obtient

$$I = \frac{2}{\pi} \frac{1}{\omega^2} \exp\left(-\frac{2(x^2 + y^2)}{\omega^2}\right) \quad (2.31)$$

En tenant compte de la dépendance quadratique de l'ADP, il s'ensuit

$$I^2 = \frac{4}{\pi^2} \frac{1}{\omega^4} \exp\left(-\frac{4(x^2 + y^2)}{\omega^2}\right) \quad (2.32)$$

Le waist $\omega(z)$ d'un faisceau gaussien évolue en fonction de z suivant

$$\omega(z)^2 = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{Z_R^2}\right) \quad (2.33)$$

La distance Z_R est un paramètre important dans l'évolution d'un faisceau gaussien. Elle est appelée distance de Rayleigh. On a la relation suivante

$$Z_R = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (2.34)$$

où ω_0 est déterminé à l'aide du critère de Rayleigh de l'équation 2.27. L'équation 2.33 devient alors

$$\omega(z)^2 = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2\lambda^2}{\pi^2\omega_0^4}\right) \quad (2.35)$$

d'où

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \frac{z^2\lambda^2}{\pi^2\omega_0^4}} \quad (2.36)$$

Pour les calculs, nous avons fixé $\lambda = 905$ nm, l'O.N. est donc le seul paramètre influant. La figure 2.5 présente pour l'objectif $\times 100$ le profil en I^2 normalisé dans le plan xy ainsi que sa projection 2D. Nous avons effectué des calculs similaires pour le profil I^2 normalisé des quatre objectifs dans le plan xy et zx . La figure 2.6 présente les profils obtenus. L'augmentation de l'ouverture numérique génère une diminution rapide de la taille du voxel. Par ailleurs, la diminution de ω_z (figure 2.6(e)) est beaucoup plus rapide que celle de ω_{xy} (figure 2.6(f)).

Dans le tableau 2.2 nous avons récapitulé la résolution radiale ω_{xy} et axiale ω_z , à $1/e$, en fonction de l'O.N. de l'objectif du microscope. Les valeurs calculées selon notre approche sont proches de celles données par l'équation 2.28 (les valeurs entre parenthèses dans le tableau 2.2). Quand on utilise l'objectif $\times 100$ le volume d'excitation, calculé à partir de l'équation 2.29, se limite alors à $0.13 \mu\text{m}^3$ soit un peu plus d'un dixième de femtolitre!

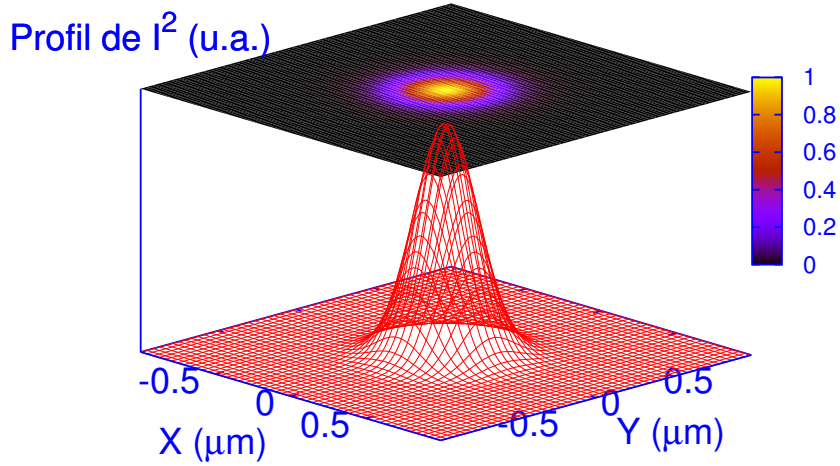


FIG. 2.5 – Distribution de l'intensité au carré dans le plan xy pour un objectif $\times 100$ (O.N.=1.3) ainsi que sa projection 2D.

O.N.	ω_{xy} (μm)	ω_z (μm)	$V_{2\text{photons}}$ (μm^3)
0.3	0.92 (0.68)	9.65 (11.23)	45.5
0.6	0.46 (0.34)	2.42 (2.71)	2.9
0.85	0.32 (0.24)	1.23 (1.29)	0.7
1.3	0.21 (0.16)	0.51 (0.45)	0.13

TAB. 2.2 – Évaluation de la résolution spatiale (ω_{xy} et ω_z) en fonction de l'O.N. de l'objectif du microscope. Les valeurs entre parenthèses ont été calculées à partir des équations 2.28. Dans la dernière colonne on indique le volume du voxel calculé à partir de l'équation 2.29.

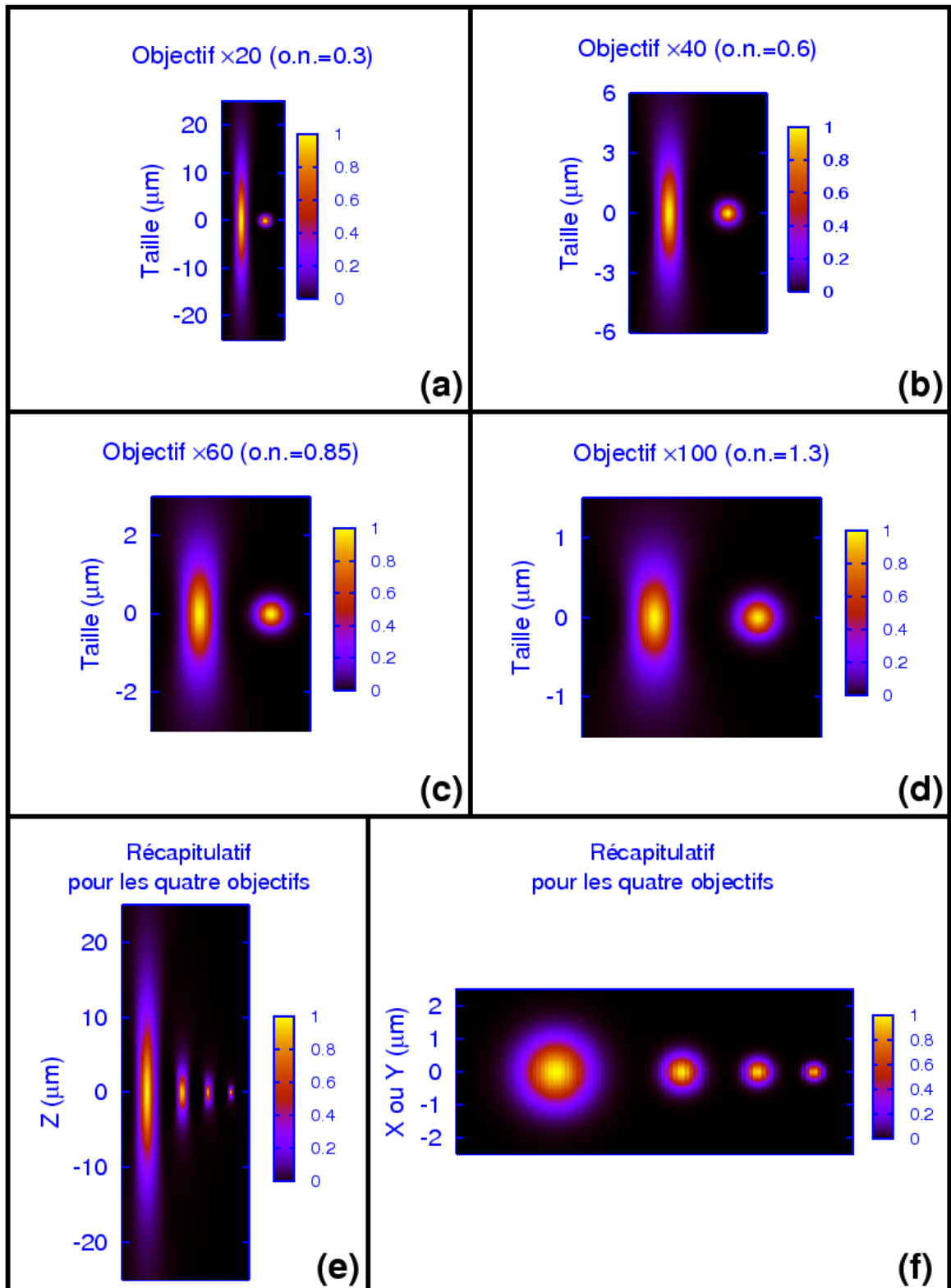


FIG. 2.6 – Profil d'intensité quadratique I^2 dans le plan xy et zx pour les quatre objectifs de microscope : (a) $\times 20$, (b) $\times 40$, (c) $\times 60$, (d) $\times 100$ et récapitulatif pour ces quatre objectifs de l'évolution (e) axiale et (f) latérale du voxel.

La résolution spatiale est également influencée par la distribution spatiale de l'intensité au niveau de la pupille d'entrée de l'objectif. Le profil radial d'intensité du laser ayant en première approximation une forme gaussienne, un ajustement parfait sur cette pupille est impossible, et un compromis entre la résolution et la puissance transmise doit être trouvé.

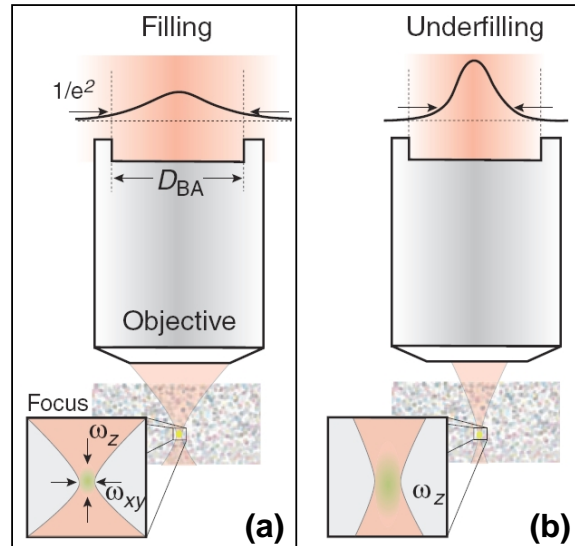


FIG. 2.7 – Ajustement de la taille du faisceau sur la pupille d'entrée de l'objectif du microscope [47]. (a) Le faisceau est ajusté afin d'avoir une largeur de $1/e^2$ du faisceau laser au niveau de la pupille d'entrée de l'objectif, ce qui permet de travailler avec une résolution optimale. (b) Le faisceau ne recouvre pas totalement la pupille d'entrée de l'objectif, ce qui réduit la résolution spatiale.

Afin d'avoir une résolution optimale, il est primordial que l'objectif du microscope soit uniformément illuminé. En pratique, une bonne approximation est d'avoir une largeur de $1/e^2$ du faisceau laser au niveau de la surface de collection de l'objectif (voir figure 2.7(a)). Avec cette configuration expérimentale [47] on peut accéder à la limite de résolution de l'appareillage tout en ayant une puissance transmise de 86% (par rapport à une illumination uniforme). Par contre si on ne remplit pas la pupille d'entrée on favorise la puissance transmise au détriment de la résolution (voir figure 2.7(b)).

2.4 Les applications de l'ADP : état de l'art

Jusqu'au début des années 1980, l'ADP était uniquement utilisée comme outil spectroscopique. La comparaison des spectres à un et deux photons des molécules organiques permet

effectivement d'obtenir des relations structure-propriétés. Cependant, à partir de la fin des années 1980, d'autres applications ont commencé à voir le jour. Ainsi en 1989 Parthenopoulos et Rentzepis [48] ont proposé des applications dans le stockage optique 3D. Une année plus tard Denk *et al.* [49] ont présenté les intérêts de l'imagerie de fluorescence par excitation à deux photons. La thérapie photodynamique, la limitation optique et la microfabrication 3D sont d'autres exemples d'applications.

Nous n'allons pas développer tout l'aspect ingénierie moléculaire des molécules à forte efficacité en absorption biphotonique. De nombreux travaux ont détaillé l'influence des différents paramètres moléculaires [31, 50, 51, 52]. L'ingénierie moléculaire développée pour augmenter l'efficacité d'absorption à deux photons a deux intérêts. Elle permet de réduire l'intensité de la source incidente et en parallèle de limiter les risques de dommage, tels que le photoblanchiment ou encore l'échauffement.

2.4.1 Le stockage optique 3D

Avec l'essor rapide des technologies de l'information, les impératifs de stockage de données augmentent. Le stockage optique 3D [48] par excitation biphotonique permet, grâce à sa sélectivité spatiale intrinsèque, d'augmenter la densité de stockage en "empilant" plusieurs couches sur un même disque dur (figure 2.8).

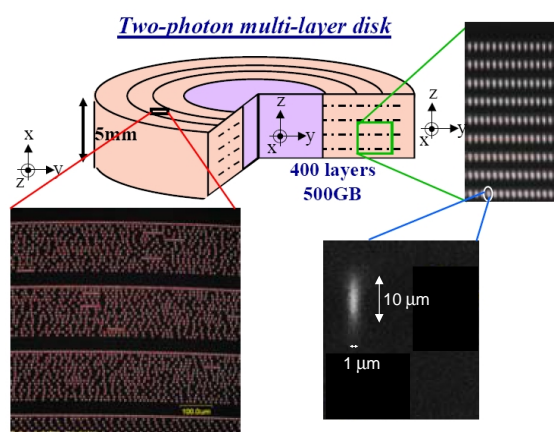


FIG. 2.8 – Stockage optique 3D par excitation biphotonique [53].

Le processus d'écriture de données par ADP peut être réalisé en induisant une variation d'indice de réfraction [54, 55], un photoblanchiment [56] ou du photochromisme [53]. La lecture des

données se fait principalement par spectroscopie d'excitation à un [57] ou deux photons [58]. Celles-ci sont basées généralement sur la mesure de la fluorescence ou de la transmission des données inscrites.

2.4.2 Imagerie de fluorescence par excitation à deux photons

C'est en 1990 que Denk *et al* [49] ont démontré pour la première fois la possibilité de réaliser l'imagerie par fluorescence par excitation à deux photons (eaDP). Cette imagerie qui est une alternative à la microscopie confocale offre par ailleurs des avantages supplémentaires.

La microscopie confocale [59, 60] utilise un pinhole qui permet de sélectionner la fluorescence qui provient uniquement du plan focal (figure 2.9(a)). Cette microscopie permet alors d'éliminer le signal en dehors du point focal et d'améliorer considérablement la résolution des images acquises [61]. Cependant, la microscopie confocale possède quelques limitations. La première est la

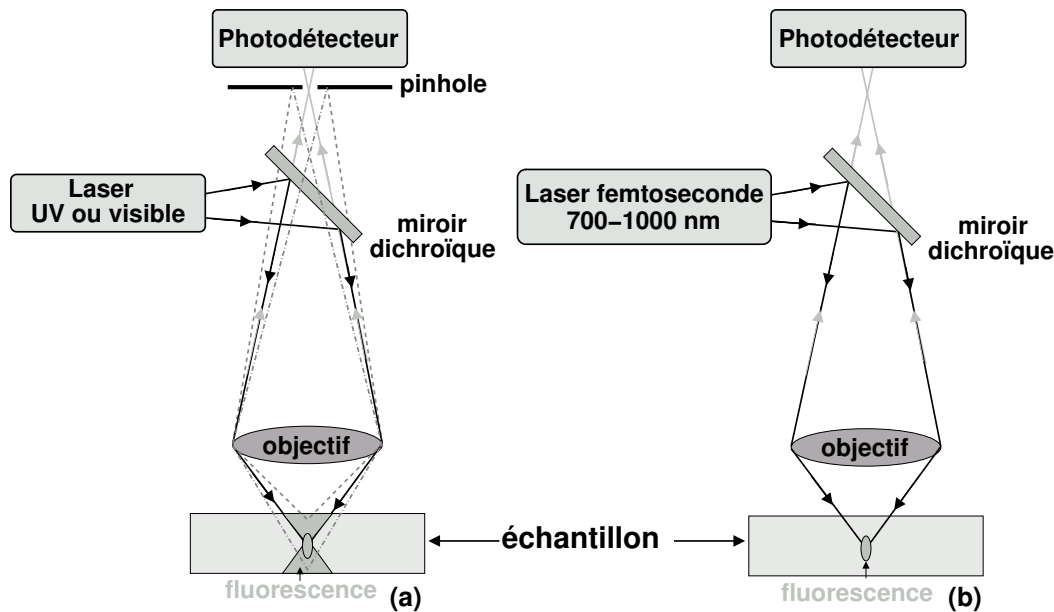


FIG. 2.9 – Schéma de principe de la microscopie (a) confocale et (b) de fluorescence par excitation à deux photons.

dégradation rapide des échantillons étudiés. En effet, l'excitation monophotonique qui a lieu sur toute l'épaisseur de l'échantillon induit des processus indésirables tels que le photoblanchiment ou la photodégradation. Une seconde limitation est la faible profondeur de pénétration. En effet, les tissus biologiques possèdent, dans le domaine du visible, des coefficients d'absorption élevés

et une forte diffusion d . Or cette dernière augmente avec la diminution de la longueur d'onde d'excitation

$$d \propto \frac{1}{\lambda^4} \quad (2.37)$$

Dans le cas de l'imagerie de fluorescence par eaDP (figure 2.9(b)) la sélectivité spatiale 3D est inhérente à ce processus non linéaire. La présence du pinhole devant le photodétecteur n'est donc plus nécessaire et toute la fluorescence collectée se limite alors à celle du point focal. L'essor de l'imagerie de fluorescence par eaDP est dû notamment à sa capacité à surmonter les limitations de la microscopie confocale.

Les intérêts de cette microscopie pour l'étude des milieux biologiques sont les suivants :

- la limitation spatiale de l'eaDP permet d'éviter toute excitation en dehors du point focal et augmente ainsi le rapport signal/bruit.
- les longueurs d'ondes d'excitation et de fluorescence sont bien séparées.
- la photodégradation éventuelle (page 41) se limite au point focal.
- la profondeur de pénétration est notablement améliorée. En effet, dans la plupart des tissus biologiques l'absorption et la diffusion³ sont plus faibles dans le proche IR que dans le visible. Ainsi, en utilisant un amplificateur régénératif, on peut imager jusqu'à 1 mm de profondeur dans le néocortex [62].

Les avantages cités précédemment ont permis des débouchés très variés en biologie et notamment pour l'imagerie des tissus/organes animaux ou humains. Des études ont ainsi été réalisées sur des cellules lymphatiques [63], le rein [64], le cœur [37], la peau [65] ou encore le cerveau [66]. Il est aussi possible d'exciter simultanément plusieurs colorants [25] qui se sont fixés sur des cellules de rats atteints de leucémie à basophiles⁴ (figure 2.10) ou encore de mesurer la dynamique du calcium [67] et d'évaluer son influence sur la transmission synaptique.

Nous ne donnons pas ici un aperçu exhaustif du panorama des applications de fluorescence par eaDP, de nombreux articles donnant de plus amples informations [68, 36, 37, 47].

L'étude des milieux biologiques peut être complétée avec l'imagerie de génération de second harmonique (SHG pour Second Harmonic generation) [69, 70]. La parité du processus (un

³Dans les milieux biologiques la diffusion est due à une forte inhomogénéité de l'indice de réfraction.

⁴Les basophiles sont des globules blancs dont les noyaux contiennent des granules.

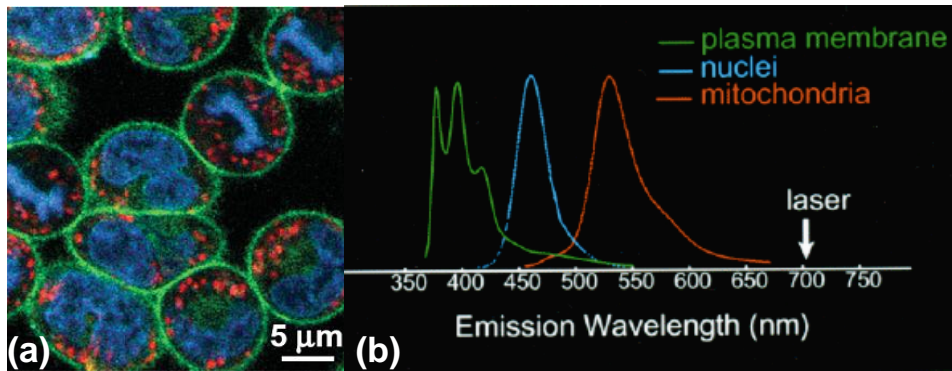


FIG. 2.10 – Imagerie de fluorescence par excitation à deux photons de cellules (RBL-2H3) de rats atteints de leucémie à basophiles [25]. (a) Les cellules ont incubé en présence de trois colorants qui se fixent sur la membrane plasmatisque (pyrenelysophosphatidylcholine, en vert), le noyau (DAPI, en bleu) et sur la mitochondrie (Rhodamine 123, en rouge). (b) Cette figure présente la longueur d’onde d’excitation utilisée pour l’imagerie et les spectres d’émission des trois colorants.

nombre pair de photons, deux dans le cas de la SHG), est telle que cette émission cohérente est impossible dans un milieu centrosymétrique. Cette imagerie donne alors des informations sur le degré d’asymétrie du milieu. Pena *et al.* [71] ont combiné l’imagerie de fluorescence par eaDP et de SHG afin de caractériser une coupe histologique de peau. Dans le derme (zone A de la figure 2.11(a)) il y a une composante SHG attribuée à du collagène fibrillaire et une composante de fluorescence par eaDP attribuée à des fibres élastiques. Par contre, au niveau de l’épiderme (zone B de la figure 2.11(a)) il y a uniquement de la fluorescence par eaDP.

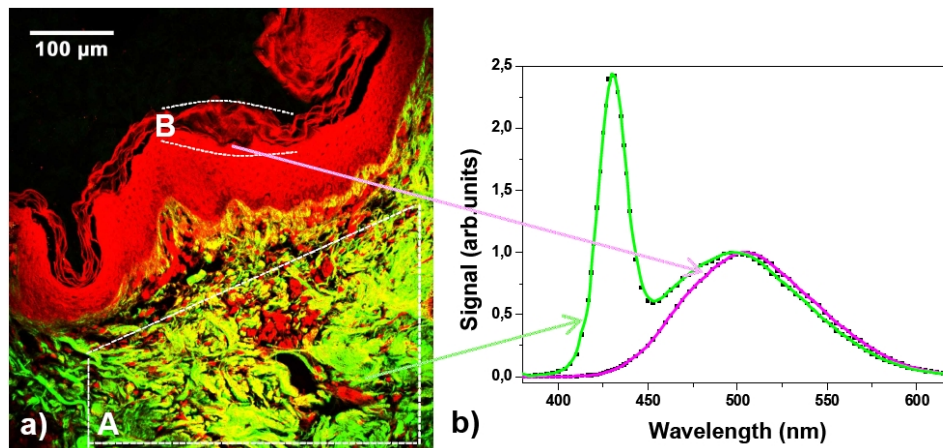


FIG. 2.11 – Imagerie non-linéaire et analyses spectroscopiques d’une coupe de peau humaine [71]. (a) Imagerie simultanée de fluorescence par excitation à deux photons (rouge) et de génération de second harmonique (vert). (b) Spectres enregistrés dans les zones A et B.

L’imagerie n’est pas la seule application de l’ADP en biologie. En effet, Svoboda *et al.* [72]

ont étudié la photolyse de molécules dans des cages de volume de l'ordre du femtolitre.

2.4.3 La thérapie photodynamique

La thérapie photodynamique (ou Photodynamic Therapy PDT) est une approche utilisée dans le traitement de plusieurs types de cancers, qui vise à la destruction sélective de tissus ou cellules pathologiques à l'aide d'une réaction photochimique. Pour ce faire, on administre au patient un agent sensibilisateur qui est retenu préférentiellement par les cellules cancéreuses. Ensuite, l'irradiation avec un laser ou une diode active le sensibilisateur. Ce dernier produit alors du dioxygène singulet hautement réactif qui induit la destruction des cellules cancéreuses par apoptose⁵ ou nécrose⁶.

Une limitation de la PDT est liée à la faible profondeur de pénétration des lasers (Nd :YAG doublé ou un Argon) utilisés lors du traitement. En effet, la profondeur de pénétration entre 400 et 700 nm est limitée par l'absorption et la diffusion importantes des tissus biologiques. C'est dans ce contexte que l'excitation biphotonique est apparue comme une alternative particulièrement bien adaptée à la PDT [73, 74, 75].

2.4.4 La limitation optique

Avec l'avènement des lasers ultra intenses, la limitation optique (LO) a trouvé de fortes applications dans la protection des yeux et des capteurs. Le cahier des charges que doit suivre un matériau pour la LO est respectivement une transmission importante à faible intensité et limitée à forte intensité. Les deux processus qui permettent la LO sont l'absorption saturable inverse [76, 77] et l'ADP [78, 79, 80]. Pour ce dernier cas, en intégrant l'équation 2.18 et en assumant que l'absorption linéaire peut être négligée, on obtient l'évolution de l'intensité transmise $I(L)$ (figure 2.12) en fonction de l'intensité incidente I_0

$$I(L) = \frac{I_0}{1 + I_0 L \beta} \quad (2.38)$$

où L et β sont respectivement l'épaisseur de l'échantillon et le coefficient d'ADP.

⁵On nomme apoptose (ou mort cellulaire programmée, ou suicide cellulaire), le processus par lequel des cellules déclenchent leur auto destruction en réponse à un signal.

⁶Morts cellulaires ou tissulaires et produit en résultant, dont on rencontre différentes sortes en cancérologie.

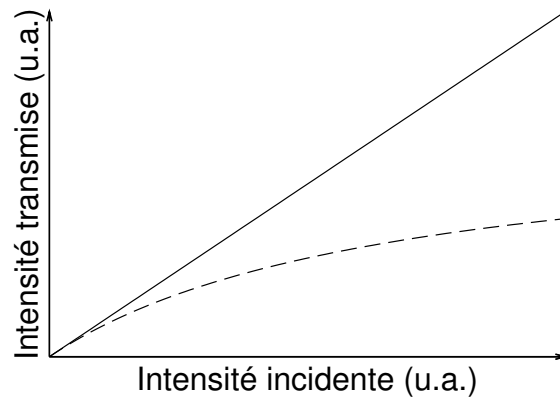


FIG. 2.12 – Évolution de l'intensité transmise dans le cas linéaire (trait plein) et dans le cas de l'absorption à deux photons (en pointillé).

2.4.5 Microfabrication 3D de polymères

L'utilisation de l'ADP pour la microfabrication 3D, a été démontrée pour la première fois en 1992 par Wu *et al.* [81], en vue d'une application en photolithographie. Cependant, ce n'est qu'à partir de 1997, suite au travail de Maruo *et al.* [82], que diverses applications de l'ADP dans les photopolymères ont été envisagées. Le principe de la photopolymérisation induite par ADP est de focaliser un laser impulsif dans une résine dopée avec une molécule photosensible. La polymérisation se limite alors au voisinage du point focal de l'objectif du microscope, ce qui permet la réalisation de structures polymères 3D avec une très grande résolution spatiale [83].

Les différentes structures réalisées dans les photopolymères ont notamment eu pour but la reproduction d'animaux [2] (figure 2.13) ou d'objets [82, 84] (figure 2.14) à une échelle micrométrique et une résolution nanométrique (<100 nm). Des travaux ont également consisté à la réalisation de structures périodiques à bandes interdites photoniques [3, 85, 86] (figure 2.15) ou encore des micromachines [2, 87] (figure 2.16). Les structures réalisées peuvent être utilisées également dans le domaine biomédical en tant que filtre ou microcapsule [88].

La dernière application qui nous intéresse tout particulièrement est la réalisation de circuits optiques intégrés. La faisabilité a été démontrée par Joshi *et al.* [4]. Mais lors de cette étude, ils n'ont pas effectué de mesures qualitatives des propriétés de guidage des structures photo-inscrites.

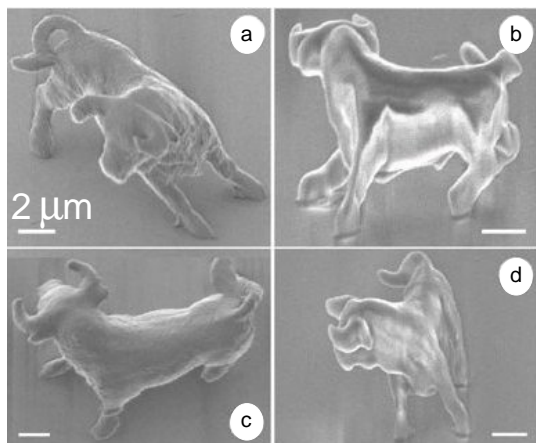


FIG. 2.13 – Reproduction d'un taureau par photopolymérisation induite par ADP [2].

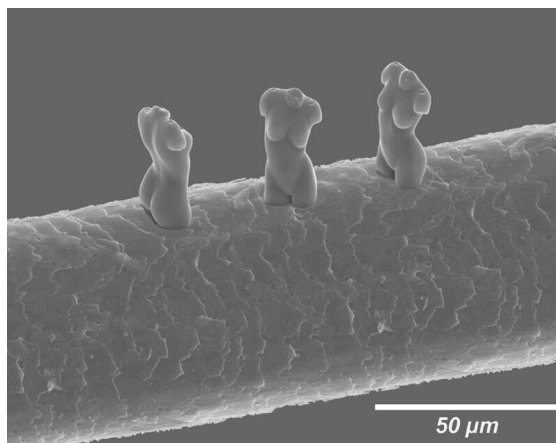


FIG. 2.14 – Reproduction de la Venus de Milo sur un cheveu humain par photopolymérisation induite par ADP [84].

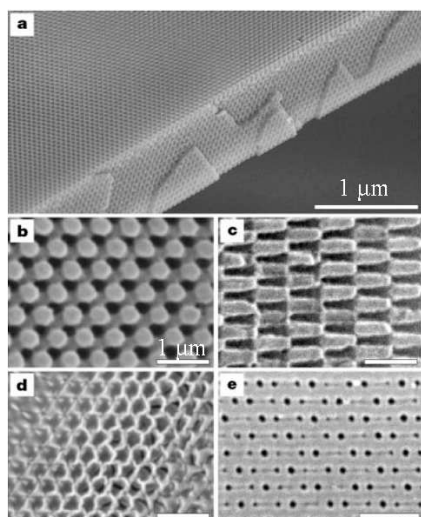


FIG. 2.15 – Élaboration de cristaux photoniques par photopolymérisation induite par ADP [86].

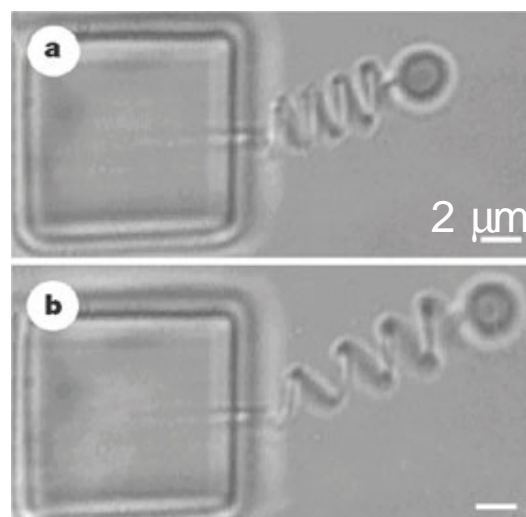


FIG. 2.16 – Un ressort micrométrique réalisé par photopolymérisation induite par ADP [2].

Conclusion

Dans ce chapitre, consacré à la présentation du processus d'ADP, nous avons dressé un panorama succinct de ses applications les plus intéressantes. Une de ces applications, bien développée ces dernières années, est la microfabrication 3D de photopolymères, dont une voie particulièrement prometteuse est la réalisation de circuits optiques, tirant parti de la structuration spatiale de l'indice de réfraction. C'est dans ce contexte que, durant cette thèse, nous avons complété et diversifié l'étude des guides d'ondes photo-inscrits par ADP.

Chapitre 3

Formulation et dispositif expérimental pour le processus d'absorption à deux photons

Sommaire

3.1	Description du processus de photopolymérisation	56
3.1.1	Le rôle du photoamorceur	56
3.1.2	L'amorçage	56
3.1.3	La propagation	57
3.1.4	La terminaison	57
3.1.5	Inhibition de la photopolymérisation par le dioxygène	58
3.2	La matrice photopolymérisable	58
3.2.1	Le monomère	58
3.2.2	Le plastifiant	58
3.2.3	Le photoamorceur à deux photons	59
3.3	Dispositif expérimental	61
3.3.1	La source laser	62
3.3.2	Configuration expérimentale	63
3.3.3	Contrôle du déplacement des platines de translation	65
3.4	Procédure d'inscription	66

3.1 Description du processus de photopolymérisation

Dans cette partie, nous allons présenter le processus de polymérisation radicalaire, induit à l'aide d'un rayonnement lumineux (un faisceau laser dans notre cas). La principale caractéristique de cette polymérisation est son déroulement en trois phases : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Il est à noter que ces trois phases ne sont pas successives mais simultanées.

Avant de présenter les différentes réactions chimiques qui conduisent à la formation du réseau réticulé, nous allons tout d'abord présenter succinctement le rôle du photoamorceur.

3.1.1 Le rôle du photoamorceur

Le photoamorceur est un composé qui absorbe une radiation incidente (UV, visible ou IR) et produit une espèce réactive qui permet le déclenchement de la chaîne de réaction pour la formation du polymère.

Suivant le mécanisme de formation des radicaux, les photoamorceurs radicalaires se subdivisent en deux catégories :

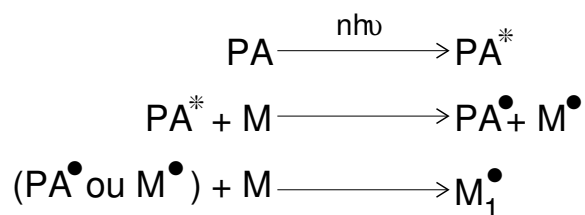
- la première regroupe les produits qui ont une réaction monomoléculaire. La molécule se scinde alors en deux radicaux (fragmentation homolytique).
- la deuxième regroupe les produits composés d'un photosensibilisateur qui, une fois passé dans un état excité (après absorption d'une radiation) réagit avec un coamorceur, auquel il arrache un atome d'hydrogène. Au final le coamorceur, porteur du radical, initie la polymérisation.

Les photoamorceurs utilisés pour le visible sont quasi exclusivement issus de la deuxième catégorie.

3.1.2 L'amorçage

La première phase de la réaction correspond à l'amorçage, c'est-à-dire à l'activation d'une molécule de monomère (M) par un photoamorceur (PA). L'amorçage est régi par les réactions suivantes :

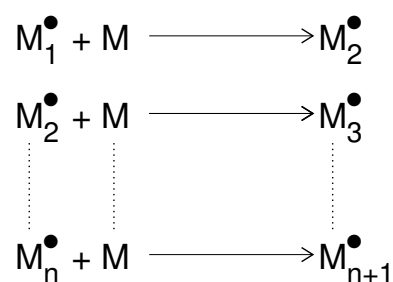
Au départ, le PA passe dans un état excité (représenté par *) par absorption d'un ou plusieurs



photons (deux dans notre cas). Par la suite, les espèces radicalaires (représentées par un \bullet) sont capables de réagir avec le monomère.

3.1.3 La propagation

L'étape de propagation correspond à l'addition successive d'unités monomères sur le macro-radical en croissance. Cette étape peut être représentée par les réactions suivantes :

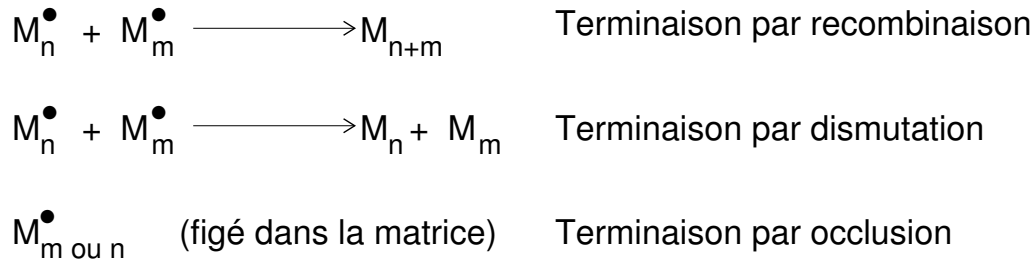


3.1.4 La terminaison

Cette étape correspond à la fin du processus de polymérisation, c'est-à-dire à la fin de la croissance de la chaîne. Il existe principalement trois mécanismes réactionnels de terminaison : la recombinaison, la dismutation et l'occlusion.

Les deux premiers mécanismes sont présents dans les milieux peu visqueux. Dans le premier cas, il y a recombinaison de deux macro-radicaux (qui se lient de façon covalente). Dans le cas de la dismutation, il y a transfert d'hydrogène.

Le processus d'occlusion [89] apparaît essentiellement lorsque le macro-radical est piégé dans le réseau tridimensionnel.



3.1.5 Inhibition de la photopolymérisation par le dioxygène

La présence de dioxygène dans la formulation est à proscrire dans la mesure où elle inhibe le processus de photopolymérisation. En effet, le dioxygène peut désactiver les états excités du PA mais aussi les radicaux. Ainsi, la réactivité du dioxygène avec le radical est $5 \cdot 10^5$ fois supérieure à celle du monomère et du radical [90].

Dans notre cas, nous n'avons pas été confrontés au problème d'inhibition puisque notre formulation photopolymérisable est insérée entre deux lames de verre, ce qui évite tout contact avec le dioxygène.

3.2 La matrice photopolymérisable

3.2.1 Le monomère

Lors de nos travaux, nous avons utilisé des monomères acrylates qui sont les plus couramment utilisés pour la photopolymérisation radicalaire. Le monomère commercial que nous avons choisi est le SR368 (figure 3.1 (a)). Ce dernier est vendu avec 100 ppm d'un inhibiteur de radicaux. Le SR368 est un monomère trifonctionnel, c'est-à-dire qu'il possède trois fonctions réactives. L'irradiation de ce monomère aboutit ainsi à un réseau fortement réticulé, il est donc particulièrement adapté à la réalisation de structures tridimensionnelles permanentes.

3.2.2 Le plastifiant

Nous avons également ajouté un copolymère (figure 3.1 (b)) à la formulation, qui joue le rôle de plastifiant. Ce composé a deux intérêts. Il permet premièrement de limiter la cristallisation du monomère et deuxièmement de limiter le retrait qui a lieu lors de la photopolymérisation.

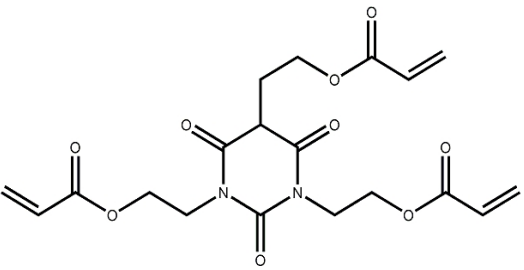
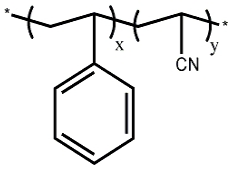
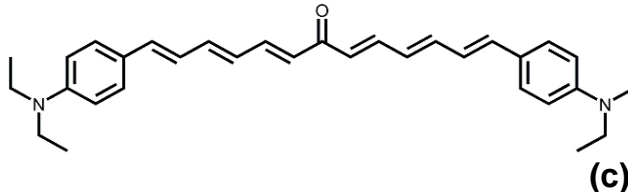
 <p style="text-align: right;">(a)</p>	<p style="text-align: center;">Monomère SR368</p> <p style="text-align: center;">tris(2-hydroxy-éthyl) isocyanurate triacrylate</p> <p style="text-align: center;">$M = 423 \text{ g/mol}$</p>
 <p style="text-align: right;">(b)</p>	<p style="text-align: center;">Plastifiant</p> <p style="text-align: center;">poly(styrène-co-acrylonitrile) (70/30)</p> <p style="text-align: center;">$M_w = 185000 \text{ g/mol}$</p>
 <p style="text-align: right;">(c)</p>	<p style="text-align: center;">Amorceur à deux photons</p> <p style="text-align: center;">(E,E,E,E,E)-1,13bis-[4-(diéthylamino)]-tridéca-1,3,5,6,10,12-hexaèn-7-one</p> <p style="text-align: center;">$M = 489.7 \text{ g/mol}$</p>

FIG. 3.1 – Les trois composants de la matrice photopolymérisable par absorption à deux photons : (a) le monomère triacrylate, (b) le plastifiant et (c) le photoamorceur à deux photons.

3.2.3 Le photoamorceur à deux photons

Afin de rendre la matrice optiquement active pour l'absorption à deux photons, nous y avons incorporé un photoamorceur à deux photons (figure 3.1 (c)). Ce dernier a été synthétisé au laboratoire de stéréochimie et interactions moléculaires de l'école normale supérieure de Lyon, sous la direction de Madame Chantal Andraud [91].

Cette molécule, qui est destinée au proche IR, permet l'amorçage de la polymérisation des monomères acrylates. Sa structure chimique : D-II-A-II-D (où D est un donneur, A un accepteur et II est le transmetteur) a été choisie de telle sorte qu'il y ait une forte efficacité d'absorption à deux photons. L'amorceur présente un maximum d'absorption linéaire ($\lambda_{1\text{photon}}$) à 509 nm (figure 3.2) et un coefficient d'extinction molaire élevé ($79500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Le spectre d'ADP (figure 3.3) fait apparaître une large bande spectrale entre 800 et 1100 nm. Le maximum d'ADP se situe vers 950 nm avec une section efficace d'ADP de $200 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$. Dans notre cas, nous n'avons pas travaillé à 950 nm, car cela aurait nécessité de travailler avec un gaz inerte (pour la cavité du laser femtoseconde). Nous travaillons en fait vers

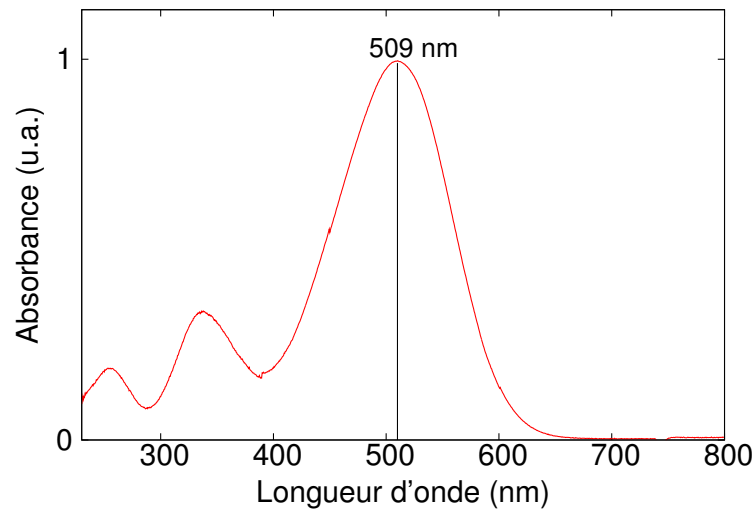


FIG. 3.2 – Spectre d'absorption monophotonique de l'amorceur à deux photons dans le chloroforme.

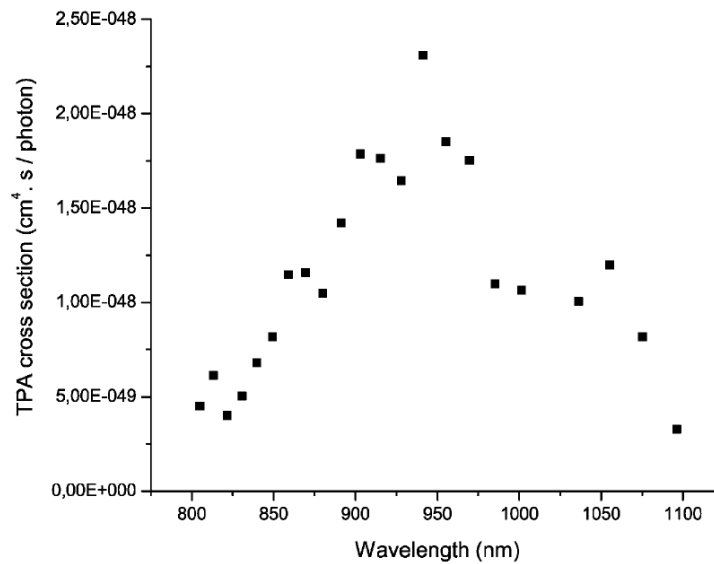


FIG. 3.3 – Évolution de la section efficace à deux photons pour le photoamorceur en fonction de la longueur d'onde [91].

905 nm où la section efficace vaut $180 \times 10^{-50} \text{cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{photon}^{-1}$.

La préparation des échantillons :

La préparation des échantillons se déroule en plusieurs étapes. Le but final est d'obtenir un matériau homogène et exempt d'impuretés afin de minimiser notamment les pertes de propagation.

Au départ nous préparons un mélange en masse de :

- 70% de monomère SR368,
- 29,5% de plastifiant,
- et 0,5% de l'amorceur à deux photons, ce pourcentage est dû à une faible solubilité.

Par la suite, tous les constituants sont mis en solution dans le chloroforme (le mélange est agité pendant 24 heures). Une partie de la solution est prélevée et filtrée puis déposée sur un substrat de verre, sur lequel on a placé préalablement des cales d'épaisseurs ($\approx 125 \mu\text{m}$) pour l'échantillon. On place ensuite le film dans une étuve à 65°C , et on réalise un vide progressif. C'est cette étape d'évaporation du solvant qui est la plus critique. En effet, si le changement de pression est trop brutal, la surface du film n'est pas plane et est constituée de "cratères" (explosions dues aux propriétés élastiques du plastifiant). Si par contre le vide n'est pas assez poussé, l'échantillon contient encore un pourcentage de solvant. Dans le cas où l'évaporation du solvant s'est correctement déroulée, on place une deuxième plaque de verre sur le film. La dernière étape consiste alors à placer la ou les fibres optiques dans l'échantillon.

3.3 Dispositif expérimental

La fabrication de microstructures voire de nanostructures est basée sur une polymérisation localisée à l'aide d'un faisceau focalisé d'un laser impulsionnel, par le biais d'un objectif de microscope. Dans la partie suivante nous allons présenter les différents éléments qui composent le dispositif expérimental, qui est schématisé sur la figure 3.4.

3.3.1 La source laser

La source utilisée dans nos expériences est un laser titane:saphir (Tsunami Spectra-Physics, voir figure 3.5) qui délivre des impulsions de l'ordre de 100 fs pour une puissance moyenne de 1 W et un taux de répétition de 82 MHz (12 nJ/pulse).

Le milieu à gain de ce laser impulsionnel est constitué d'un barreau de titane:saphir. Ce dernier est pompé à l'aide d'un laser (Nd:YVO₄ doublé en fréquence grâce à un cristal LBO) continu qui émet à 532 nm avec une puissance moyenne de 5 W.

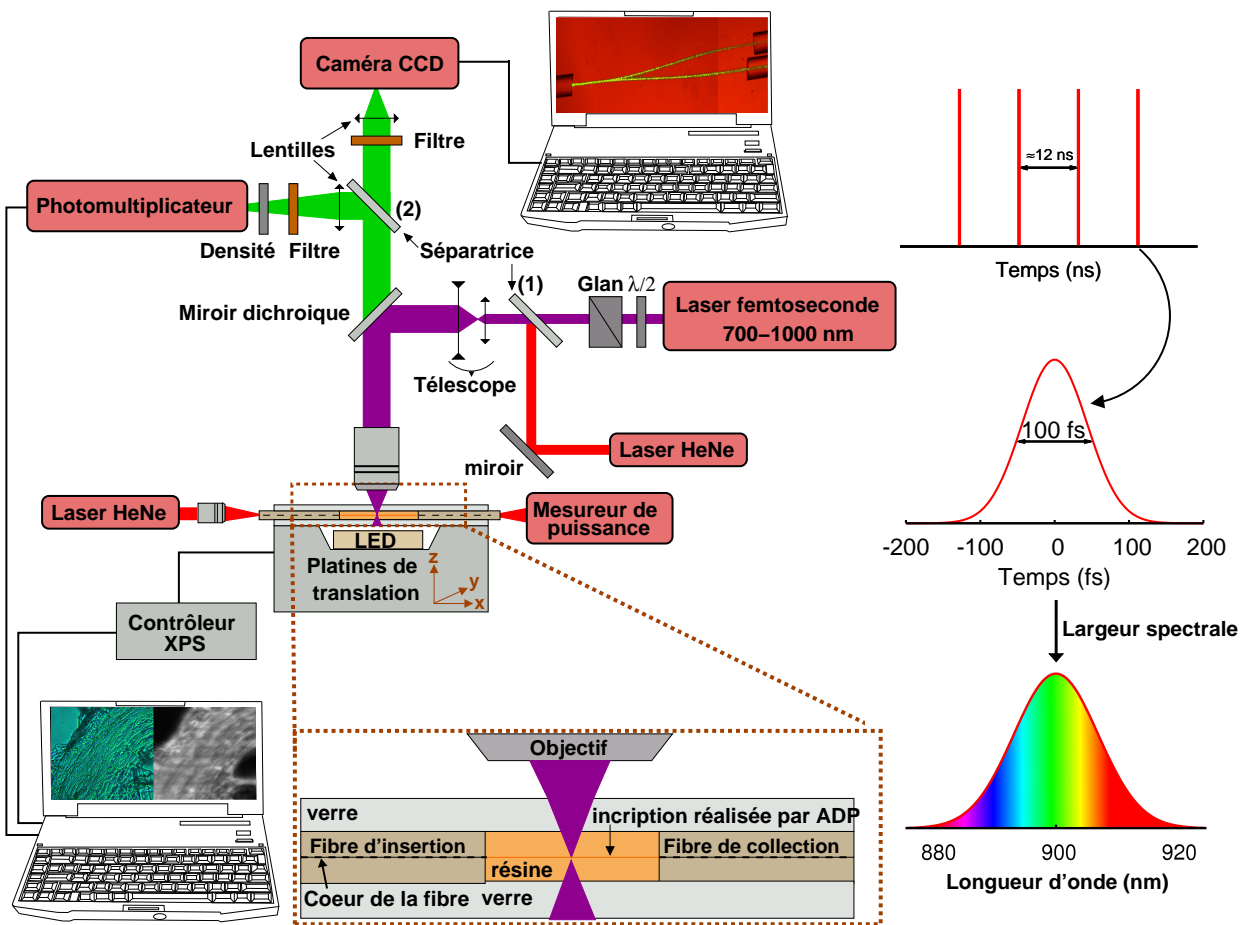


FIG. 3.4 – Représentation schématique du montage de microfabrication des guides d'ondes par photopolymérisation induite par ADP.

En accord avec le théorème de Fourier : $\Delta t \times \Delta \nu \geq \text{cte}$, une grande largeur spectrale $\Delta \nu$ est nécessaire pour obtenir une émission laser ultra-brève Δt . Ainsi, la large bande de gain du cristal de titane:saphir⁷ en fait un candidat performant pour la génération d'impulsions femtosecondes.

⁷ Le cristal titane:saphir possède un spectre d'émission qui s'étend de 600 à plus de 1050 nm

Les composants optiques de la cavité et notamment le cristal induisent une dispersion de la vitesse de groupe. En effet, lors de son trajet dans la cavité, l'impulsion subit un élargissement temporel et une dérive des fréquences (les basses fréquences “voyageant” plus rapidement que les hautes fréquences). Cette dispersion dite positive est compensée par quatre prismes qui créent une dispersion dite négative.

Le laser titane:saphir fonctionne en mode verrouillé (ou mode lock en anglais), les impulsions sont alors de puissance et de largeur constantes. Ce blocage des modes qui est obtenu grâce à l'effet Kerr, est déclenché par le biais d'un modulateur acousto-optique.

La fente de réglage (voir figure 3.5) permet de sélectionner simultanément la longueur d'onde d'émission laser et sa largeur spectrale. Ce laser est typiquement accordable de 700 à 1000 nm.

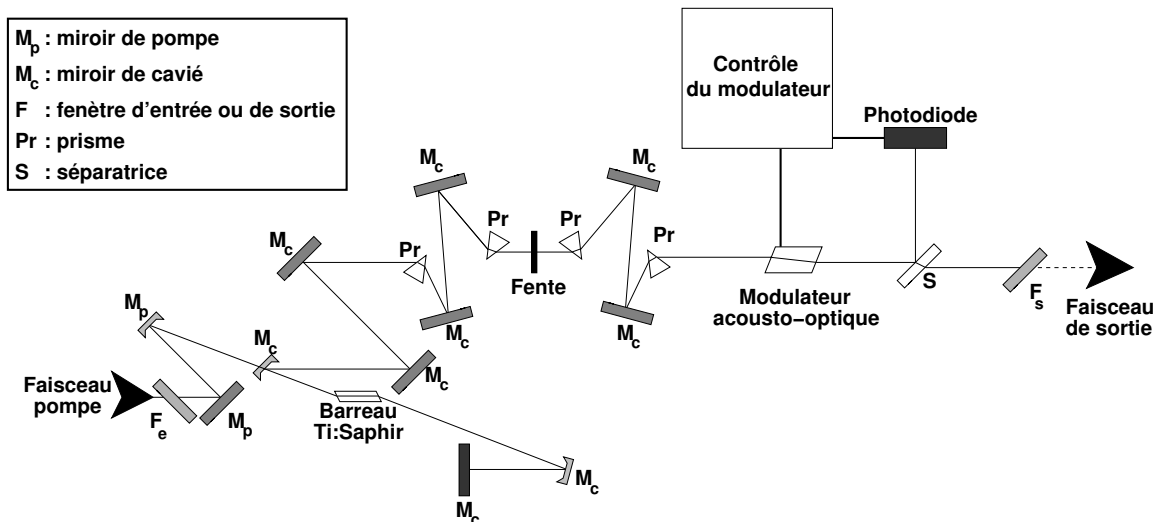


FIG. 3.5 – Schéma de principe de l'oscillateur titane:saphir.

Pour les expériences de photopolymérisation à deux photons, nous avons travaillé avec une impulsion centrée vers 905 nm possédant typiquement une largeur à mi-hauteur de ≈ 10 nm. La réalisation de structures polymériques 3D avec une précision optimale requiert une source lumineuse stable dans le temps. Le laser titane:saphir est suffisamment stable pour nous permettre d'effectuer des expériences pendant plus de 48 heures.

3.3.2 Configuration expérimentale

Afin de s'affranchir de toute vibration, nous avons placé l'ensemble du montage expérimental sur une table optique à coussin d'air. Par ailleurs, toute l'optique que nous avons utilisée est

optimisée pour le proche IR. Les miroirs sont des miroirs larges bandes : 680-1100 nm.

Dans la mesure où l'excitation laser s'effectue dans l'IR, tous les réglages optiques ont été réalisés à l'aide d'un laser HeNe par commodité. Une fois ces réglages terminés, nous avons superposé le faisceau du laser HeNe avec le faisceau IR (à l'aide de la séparatrice numéro 1 sur la figure 3.4).

Nous n'avons pas eu recours au filtrage spatial vu la bonne qualité du faisceau à la sortie de ce laser impulsionnel. Le laser étant linéairement polarisé, nous avons ajusté l'intensité en utilisant une lame $\lambda/2$ et un Glan polariseur. Le faisceau est ensuite élargi à l'aide d'un télescope afin de recouvrir totalement la pupille d'entrée de l'objectif du microscope, ce qui permet d'avoir une résolution spatiale optimale. Ce faisceau élargi entre dans le microscope au niveau du miroir dichroïque où il est réfléchi vers l'objectif. Nous avons utilisé différents objectifs de microscope dont les ouvertures numériques sont récapitulées dans le tableau 3.1. L'objectif permet de fo-

Objectif de microscope	Ouverture numérique (O.N.)
×20	0.3
×40	0.6
×100	1.3

TAB. 3.1 – Grandissement et ouverture numérique des différents objectifs utilisés.

caliser le faisceau incident au niveau de l'échantillon. Ce dernier est placé sur trois platines de translation. La visualisation des échantillons à l'aide d'une caméra CCD se fait en transmission grâce à une diode électroluminescente placée sous l'échantillon.

La fluorescence émise par l'échantillon est collectée par l'objectif qui permet également son excitation par ADP. Le miroir dichroïque permet alors de séparer la fluorescence du faisceau infrarouge. En effet, sa transmission moyenne est de 80 % entre 400 et 650 nm et son taux de réflexion est de 96 % entre 870 et 1060 nm. La fluorescence est d'une part transmise vers la caméra CCD et d'autre part réfléchi vers un photomultiplicateur (Hamamatsu H7467) à l'aide de la séparatrice numéro 2. Nous avons placé devant le photomultiplicateur (PM) un filtre BG 18 passe-bas (voir figure 3.6) qui coupe la fraction résiduelle du laser exciteur, ainsi que des filtres neutres afin de ne pas saturer le PM. Ce dernier fonctionne en régime de comptage de photons. Il permet un temps d'intégration compris entre 10 et 10000 ms et fonctionne entre 300 et 650 nm (ce qui correspond à la bande de fluorescence des chromophores excités à deux

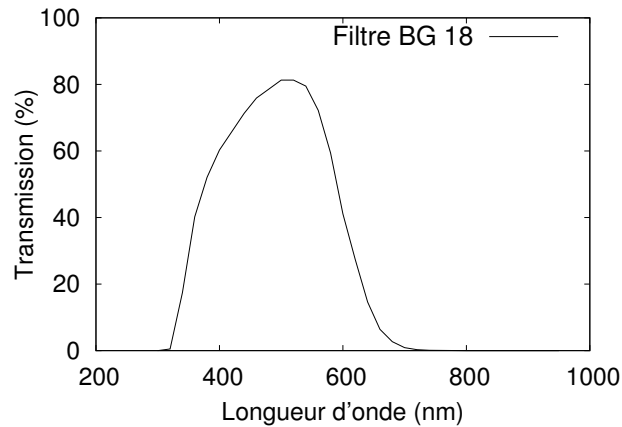


FIG. 3.6 – Spectre de transmission du filtre BG18.

photons entre 700 et 1000 nm).

Le PM, qui est relié via un port RS-232 à un ordinateur, permet la reconstitution d'images 2D ou 3D par fluorescence par excitation à deux photons. Un ordinateur contrôle le déplacement des platines de translation et enregistre les valeurs mesurées par le PM pour les différents pas, définis au préalable. Ces valeurs sont ensuite normalisées et converties en niveau de gris pour générer l'image finale.

3.3.3 Contrôle du déplacement des platines de translation

La sélectivité spatiale de l'ADP limite la zone polymérisée au voisinage du point focal de l'objectif du microscope. La réalisation de structures polymères 3D est obtenue en déplaçant l'échantillon solidarisé avec trois platines de translation (selon les trois axes x , y et z ,) par rapport au système optique immobile.

Dans le plan xy nous avons utilisé deux platines Newport VP-25XA, actionnées par un moteur à courant continu, qui ont une course de 25 mm et une résolution de 100 nm. Nous avons utilisé une platine Newport UMZ80 pour l'axe z , actionnée par un moteur pas à pas, qui a une course de 4 mm et une résolution de 100 nm. Celle-ci permet les ajustements de focalisation du faisceau laser et/ou les compensations dues à la non-planéité de l'échantillon. Ces trois platines de translation, qui permettent des déplacements avec des vitesses variant de 1 à 200 $\mu\text{m/s}$, sont asservies par un contrôleur de déplacements XPS Newport.

Ce contrôleur, qui est relié à un ordinateur, utilise la communication ethernet suivant un pro-

toque TCP/IP. L'XPS permet des applications multi-tâches et multi-utilisateurs qui sont exécutables sur différents systèmes d'exploitation : Windows, Unix et Linux. Dans notre cas, la programmation a été faite en C++ sous Linux avec la distribution Mandriva. L'XPS est un

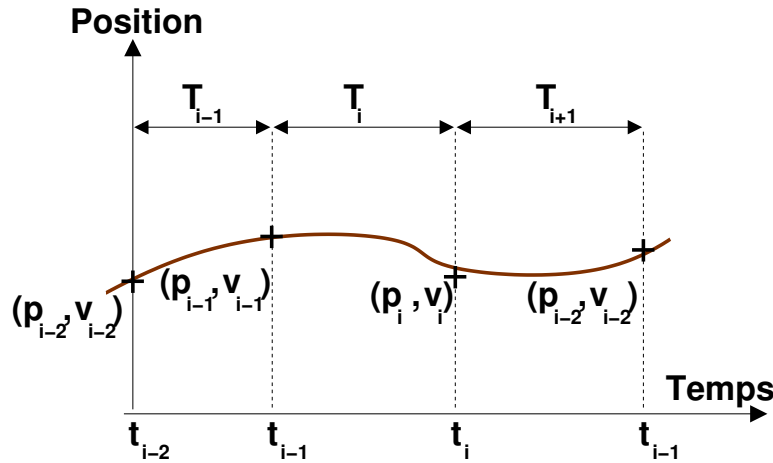


FIG. 3.7 – Une trajectoire calculée avec le mode PVT, où p_{i-1} et v_{i-1} sont les positions et la vitesse à la fin du segment $i-1$ et T_i est la durée du segment i .

contrôleur qui permet un grand nombre de trajectoires sophistiquées, dont le contournage continu (dit spline en anglais) ou le mode PVT (pour Position, Vitesse et Temps). Nous avons choisi d'utiliser ce dernier, qui est extrêmement performant pour les trajectoires 3D complexes. Pour le mode PVT, un segment de trajectoire est défini par sa position, la vitesse finale selon chaque axe ainsi que le temps de déplacement (voir figure 3.7).

Lorsque tous les points de la trajectoire sont définis (voir section suivante), le contrôleur calcule la trajectoire grâce à une interpolation polynomiale. Nous avons choisi d'utiliser une fonction de Bezier du cinquième ordre, qui assure une continuité C^2 (c'est-à-dire la continuité de la fonction et de sa première et seconde dérivée) pour les différents segments qui la constituent.

Le contrôleur XPS est un outil très bien adapté pour l'inscription par ADP d'une structure dépourvue de toute discontinuité du rayon de courbure. En effet, dans le cas contraire ces contraintes pourraient causer des pertes de propagation supplémentaires.

3.4 Procédure d'inscription

Nous allons présenter dans cette partie la procédure que nous avons mise en place pour réaliser des structures polymères 3D qui guident la lumière. Cette dernière a été injectée via des

fibres optiques monomodes à 632.8 nm, qui ont été préalablement disposées dans l'échantillon photosensible.

L'approche que nous avons développée (voir figure 3.8) consiste à réaliser l'inscription ADP à partir de la fin de la fibre d'insertion (le point C) jusqu'au début de la fibre collectrice (le point F), si on réalise une connexion de fibre.

La difficulté majeure dans notre procédure est l'alignement entre l'inscription ADP et le cœur de la fibre optique (ce dernier ne faisant que $3 \mu\text{m}$ de diamètre). Pour cela nous avons déterminé les coordonnées des points A (x_a, y_a, z_a) et B (x_b, y_b, z_b) du cœur de la fibre d'insertion. Ces coordonnées sont obtenues en focalisant un laser HeNe à travers la fibre optique. En effet, dès que le laser HeNe est focalisé au niveau du cœur de la fibre optique on voit apparaître un fin pinceau de lumière, que l'on visualise à l'aide de la caméra CCD.

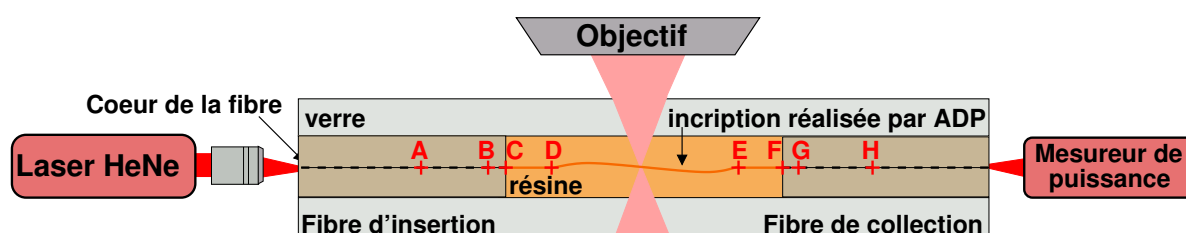


FIG. 3.8 – Alignement de l'inscription ADP avec la fibre optique.

Finalement, connaissant les coordonnées des points A et B, on peut alors calculer l'équation de la droite AB, correspondant en première approximation à celle du cœur de la fibre optique, si l'on suppose que la fibre n'est pas courbée à cette échelle. Dans le cas où l'on veut réaliser une connexion avec une ou des autres fibres collectrices, on détermine également pour chacune d'elle l'équation du cœur de la fibre.

Nous allons donner ici l'exemple d'une connexion entre une fibre d'insertion non-alignée avec une fibre de collection (voir figure 3.8). Afin d'optimiser le couplage entre le cœur de la fibre optique et la zone polymérisée, nous imposons une section droite (typiquement de $100 \mu\text{m}$) devant la fibre d'insertion (CD) et de collection (EF). Ces deux sections droites sont calculées à partir des équations de droite du cœur de la fibre d'insertion et de collection.

Par la suite, la trajectoire de la section DE qui relie les deux sections droites CD et EF est déterminée. Celle-ci est calculée en utilisant une courbe de Bezier du cinquième ordre qui assure la continuité au niveau des points de connexion (D et E) et une variation continue du rayon de

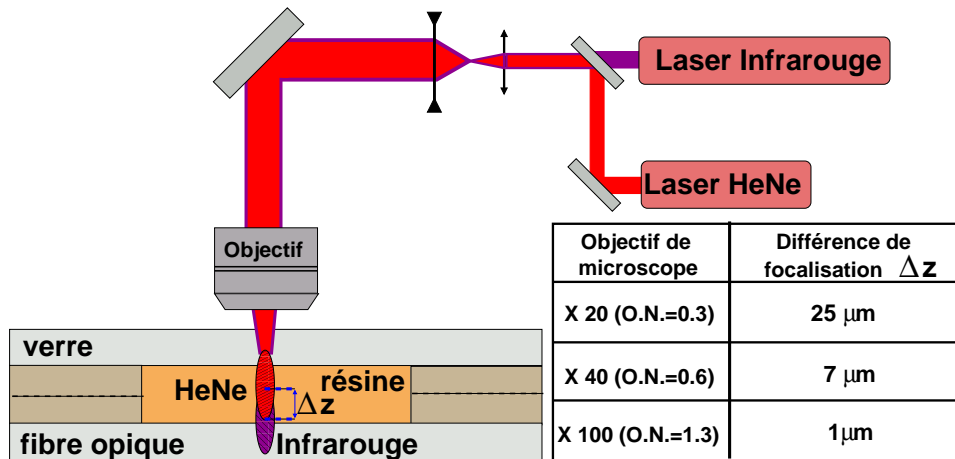


FIG. 3.9 – Différence de focalisation entre le laser de réglage (HeNe) et le laser de gravure (Infrarouge) pour différents objectifs de microscope.

courbure entre D et E.

Il est nécessaire d'évaluer le décalage de focalisation qui existe entre le laser HeNe et le laser de gravure infrarouge (figure 3.9). En effet, les objectifs utilisés ne sont pas totalement achromatiques. Ce décalage de focalisation a été déterminé en changeant continûment Δz jusqu'à obtenir le meilleur couplage possible entre la lumière injectée à travers la fibre optique et l'inscription ADP.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé quelques considérations générales sur le processus de photopolymérisation et sur la matrice photopolymérisable par ADP. Par la suite, nous avons présenté le dispositif expérimental et la procédure d'inscription développée pour la fabrication des guides photo-inscrits.

La qualité des connexions de fibres optiques et des structures guidantes en général, que nous présenterons dans le chapitre suivant, dépend en majeure partie de la bonne maîtrise des paramètres expérimentaux décrits au cours de ce chapitre, c'est-à-dire

- de la qualité des échantillons préparés,
- du bon contrôle du déplacement des platines de translation,
- et de la bonne évaluation du décalage de focalisation entre le laser de réglage et de gravure.

Chapitre 4

Élaboration de guides d'ondes via l'absorption à deux photons

Sommaire

4.1	Caractérisation des inscriptions	70
4.1.1	Spectre d'absorption des échantillons	70
4.1.2	Contrôle du saut d'indice	70
4.1.3	Mesure de la taille des inscriptions par fluorescence par excitation à deux photons	72
4.2	Réalisation de composants optiques via l'absorption à deux photons	77
4.2.1	Connexion droite de fibres optiques	77
4.2.2	Connexion courbe de fibres optiques	79
4.2.3	Réalisation de séparateurs en forme de Y	80
4.2.4	Réalisation d'une structure guidante de type Mach-Zehnder	82
4.3	Simulation des guides réalisés par ADP	84

Ce chapitre est consacré à l'élaboration des guides photo-inscrits par ADP. Dans un premier temps, les guides ainsi réalisés sont caractérisés. Dans un second temps, nous présentons les différents dispositifs optiques que nous avons réalisés. Nous montrons ainsi la possibilité de connecter des fibres optiques, non seulement en ligne droite, mais également lorsque celles-ci ne sont pas alignées. De plus, nous présentons la possibilité de réaliser des séparateurs en forme de Y, ce qui ouvre également la possibilité de réaliser des circuits optiques, comme par exemple une structure guidante de type Mach-Zehnder. Dans une troisième et dernière partie, nous effectuons des simulations de la propagation des guides réalisés par ADP, afin de comparer les résultats aux mesures expérimentales.

4.1 Caractérisation des inscriptions

Le contrôle des propriétés des inscriptions ADP est une étape préliminaire indispensable à la réalisation de guides photo-inscrits.

4.1.1 Spectre d'absorption des échantillons

Le spectre d'absorption de la matrice photopolymérisable à deux photons, représenté sur la figure 4.1, fait apparaître une zone de transparence au-delà de 600 nm. Ainsi, les pertes d'absorption du laser HeNe à 632.8 nm injecté dans les inscriptions ADP via les fibres optiques sont extrêmement faibles.

4.1.2 Contrôle du saut d'indice

La photopolymérisation par ADP est un processus qui induit une augmentation locale de l'indice de réfraction. Pour déterminer le saut d'indice, entre la zone polymérisée par ADP et la zone environnante, nous avons utilisé un interféromètre de type Mach-Zehnder (figure 4.2).

Le principe de cet interféromètre consiste à placer une inscription dans un des bras de l'interféromètre et d'observer, à l'aide d'une caméra, le déplacement des franges d'interférences qui résulte de la différence de phase entre les deux bras de l'interféromètre.

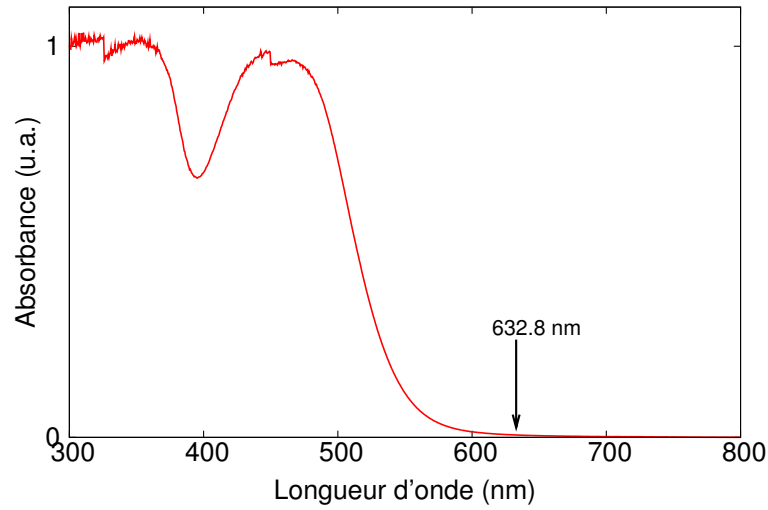


FIG. 4.1 – Spectre d’absorption de la matrice photopolymérisable à deux photons.

Cette différence de phase est donnée par la relation suivante

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta n L \quad (4.1)$$

où $\Delta n = n_{\text{ADP}} - n_{\text{envir}}$ avec n_{ADP} indice de réfraction de la zone polymérisée par ADP et n_{envir} indice de réfraction de la zone environnante. L est la taille verticale de l’inscription réalisée par ADP, c’est-à-dire le grand axe de l’inscription de forme ellipsoïdale.

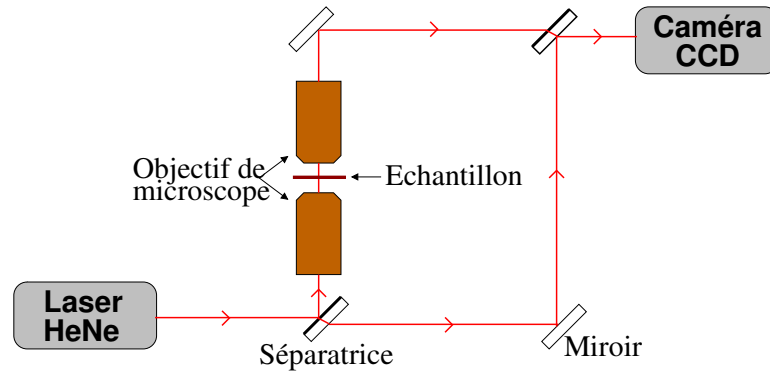


FIG. 4.2 – Montage interférentiel qui permet de mesurer la différence d’indice de réfraction entre la zone polymérisée à deux photons et la zone environnante.

La figure 4.3(a) montre un échantillon avec une inscription ADP ainsi que les franges d’interférences visualisées avec une caméra CCD à la sortie de l’interféromètre, respectivement avant 4.3(b) et après 4.3(c) que l’échantillon soit placé dans un des bras de l’interféromètre.

Comme on peut le voir sur la figure 4.3(c) la déformation des franges d'interférences est lisse et augmente près du centre de l'inscription ADP.

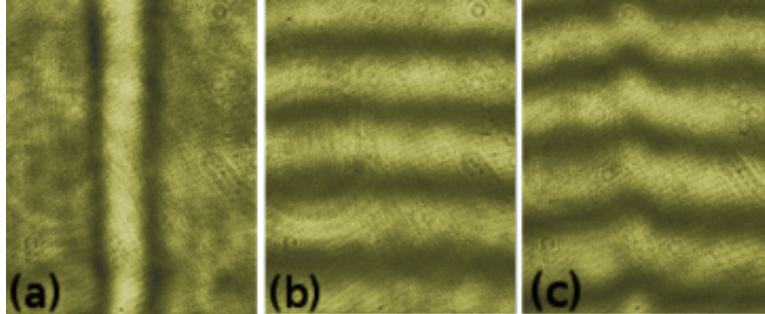


FIG. 4.3 – (a) Échantillon avec une inscription réalisée par ADP avec un objectif $\times 40$, une vitesse de $40 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ et une puissance moyenne de 21.8 mW. Franges d'interférences (b) avant et (c) après que l'échantillon soit placé dans un des bras de l'interféromètre.

Nous avons fait varier la vitesse de déplacement de la platine de translation et l'intensité du laser, pour deux objectifs : $\times 20$ et $\times 40$. L'évolution correspondante de Δn est exprimée en fonction de l'irradiance (en unité arbitraire), c'est-à-dire la puissance utilisée pour une inscription ADP réalisée avec une vitesse donnée. Pour nos expériences, une irradiance unité (figure 4.4) correspond à une inscription réalisée avec une vitesse de $40 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ et une puissance moyenne de 21.8 mW et 32 mW, respectivement pour les objectifs $\times 40$ et $\times 20$. Nous n'avons pas mesuré les tailles verticales pour ces inscriptions, mais nous les avons estimées à partir des calculs effectués dans la section performances de la microscopie par excitation à deux photons (voir page 41). Les valeurs de L que nous avons utilisées pour le calcul de Δn sont $40 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$ respectivement pour l'objectif $\times 20$ et $\times 40$. Le récapitulatif de l'évolution de l'indice de réfraction est représenté sur la figure 4.4. Cette figure fait apparaître l'augmentation de la variation d'indice entre la zone polymérisée par ADP et la zone environnante avec l'irradiance.

4.1.3 Mesure de la taille des inscriptions par fluorescence par excitation à deux photons

Plusieurs techniques existent pour déterminer la taille des inscriptions ADP. La première méthode est la microscopie optique. Celle-ci est limitée puisqu'elle permet uniquement de déterminer la taille radiale de l'inscription et non la taille axiale.

La seconde technique consiste à irradier la résine en un point donné de l'échantillon et

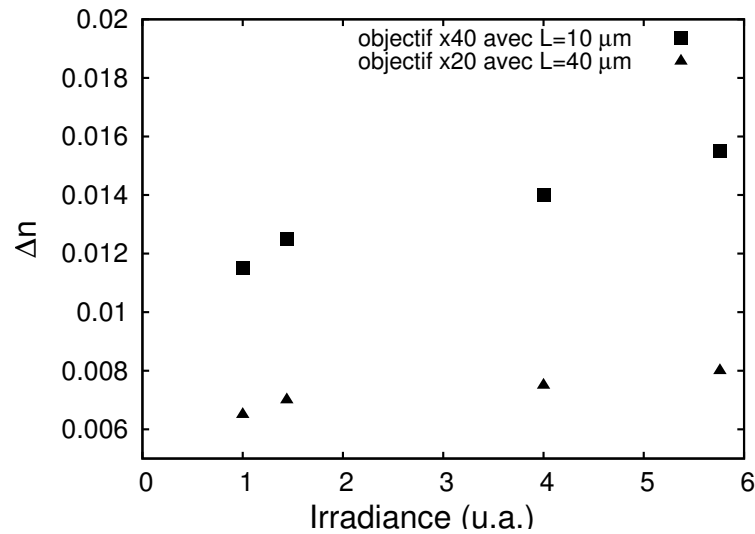


FIG. 4.4 – Évolution de la variation d'indice de réfraction entre la zone polymérisée par ADP et la zone environnante pour des objectifs $\times 20$ et $\times 40$.

à placer ensuite ce dernier dans un bain d'acétone. Seuls les volumes irradiés proches de la surface du substrat vont résister au lavage. L'évaluation de la taille se fait alors par microscopie électronique à balayage. C'est selon cette approche que Martineau *et al.* [91] ont déterminé la taille des inscriptions pour la même formulation que nous avons utilisée (figure 4.5).

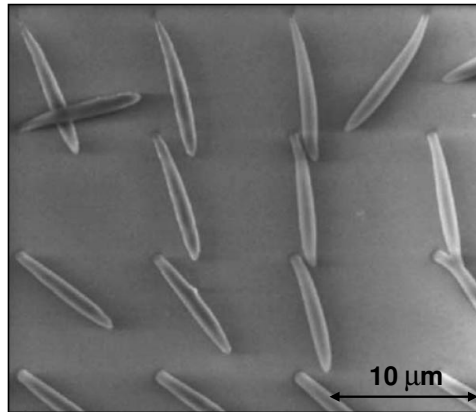


FIG. 4.5 – Structures polymériques obtenues après une irradiation à $1.06 \mu\text{m}$ avec un microlaser Nd:YAG et un temps d'exposition de 100 ms [91].

Dans notre cas, nous avons utilisé la fluorescence par excitation à deux photons pour déterminer la taille des inscriptions. Notre procédure se déroule en trois étapes. La première étape consiste à réaliser les structures désirées, en variant des paramètres comme la puissance du laser ou encore la vitesse de déplacement des platines de translation. La seconde étape consiste à

postpolymériser l'échantillon, à l'aide d'une lampe halogène, afin de rigidifier totalement le matériau. On suppose que cette seconde étape ne modifie pas la taille des inscriptions réalisées lors de la première étape. La troisième et dernière étape consiste à réaliser une coupe de fluorescence par excitation à deux photons à l'aide de notre montage expérimental (figure 3.4).

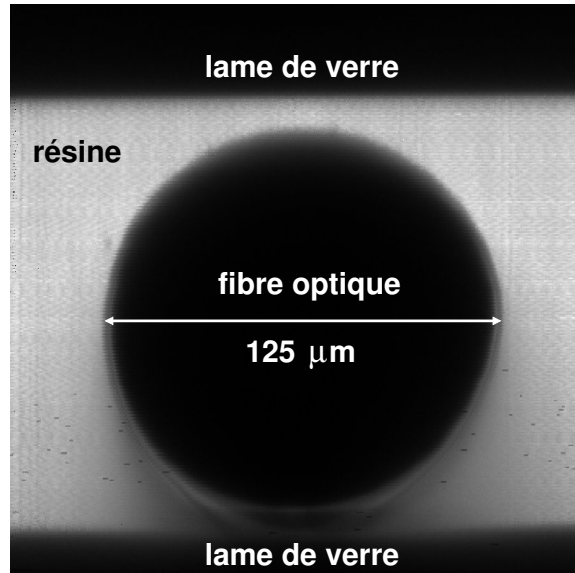


FIG. 4.6 – Mesure de la taille d'une fibre optique par fluorescence par excitation à deux photons.

Afin de valider cette approche, nous avons effectué une coupe de fluorescence (voir la figure 4.6) d'un échantillon au sein duquel on avait placé au préalable une fibre optique. Ces mesures de fluorescence qui ont été effectuées avec un objectif $\times 100$ (O.N.=1.3) ont permis de retrouver la taille de la fibre optique ($125 \mu\text{m}$).

Par la suite, nous avons réalisé des inscriptions avec l'objectif $\times 100$. Le choix de cet objectif est dû à la volonté d'obtenir une propagation monomode pour les guides ADP. Il faut donc des inscriptions de taille équivalente au cœur de la fibre optique ($3 \mu\text{m}$), car sinon la propagation est multimode.

La figure 4.7 est un exemple d'image que nous avons réalisée. On peut remarquer que les inscriptions apparaissent plus ou moins noires selon la puissance avec laquelle elles ont été réalisées. En effet, le photoblanchiment de l'amorceur à deux photons est plus important pour les inscriptions qui ont été réalisées à forte puissance et/ou faible vitesse.

Cette image (figure 4.7) ne permet pas de mesurer directement la taille des inscriptions. En effet, il est difficile de déterminer uniquement avec les niveaux de gris les limites de l'inscription.

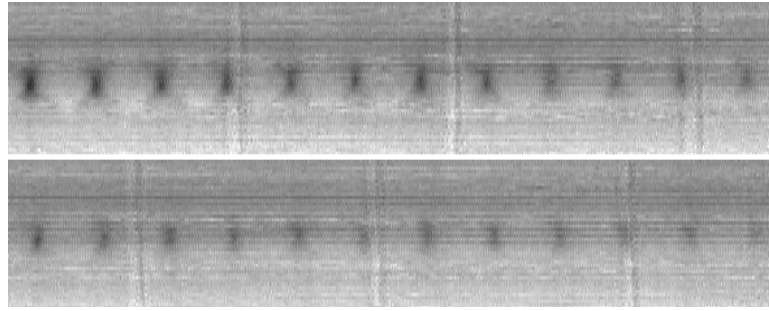


FIG. 4.7 – Imagerie des inscriptions ADP par fluorescence par excitation à deux photons.

Pour mesurer la taille des inscriptions, nous avons sélectionné une région entourant l'inscription (figure 4.8). Ensuite nous avons sommé les valeurs d'intensité de fluorescence, pour une grille de points, selon z et x pour obtenir respectivement la taille radiale et axiale de l'inscription ADP.

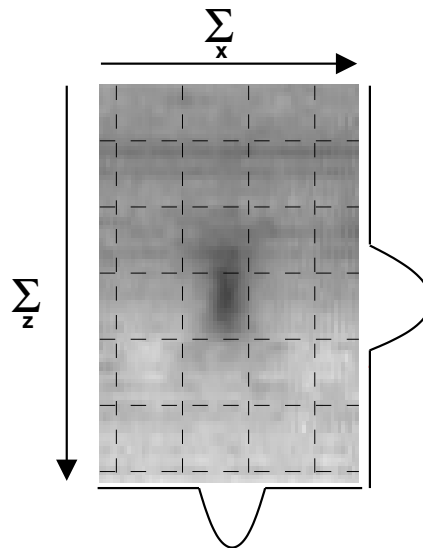


FIG. 4.8 – Principe du découpage de l'image de fluorescence de l'inscription ADP pour le calcul de sa taille latérale et axiale.

La figure 4.9 présente l'évolution d'intensité de fluorescence pour le profil radial d'une inscription réalisée avec une puissance de 2 mW et à une vitesse de $40 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. A partir des points expérimentaux nous avons effectué un ajustement gaussien qui donne une inscription de taille latérale de $3.8 \mu\text{m}$ à $1/e$. Pour cette même inscription nous avons effectué la même procédure pour le profil axial (figure 4.10) et dans ce cas, on trouve que l'inscription a une taille axiale de $5.3 \mu\text{m}$ à $1/e$.

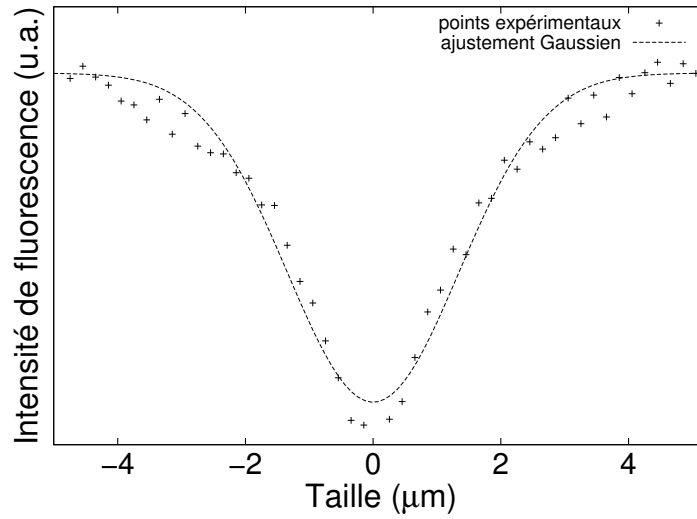


FIG. 4.9 – Évolution de l'intensité de fluorescence pour le profil radial de l'inscription et l'ajustement des points expérimentaux avec une gaussienne.

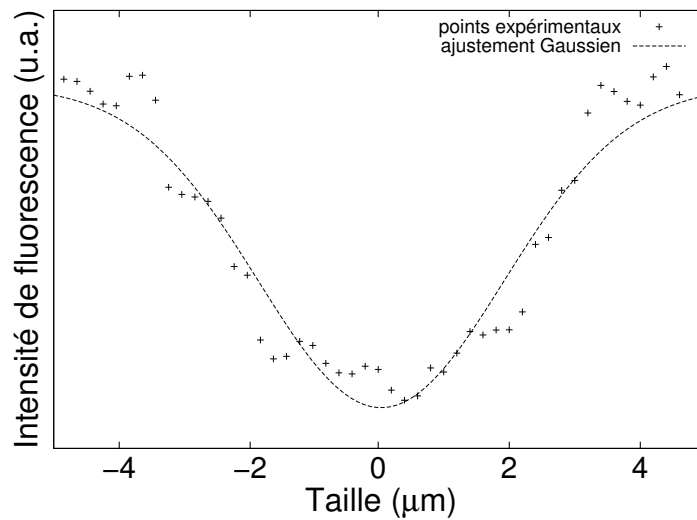


FIG. 4.10 – Évolution de l'intensité de fluorescence pour le profil axial de l'inscription et l'ajustement des points expérimentaux avec une gaussienne.

Nous avons effectué ces mêmes calculs pour des inscriptions réalisées avec différentes puissances incidentes. La figure 4.11 récapitule l'évolution de la taille pour ces inscriptions. Nous avons ajouté des ajustements pour les courbes afin que le lecteur puisse constater l'évolution de la taille latérale et axiale. La figure 4.11 montre clairement que l'objectif $\times 100$ est adapté à la réalisation de guides photo-inscrits de taille comparable à celle du cœur de la fibre optique et donc à terme à l'obtention d'une propagation monomode.

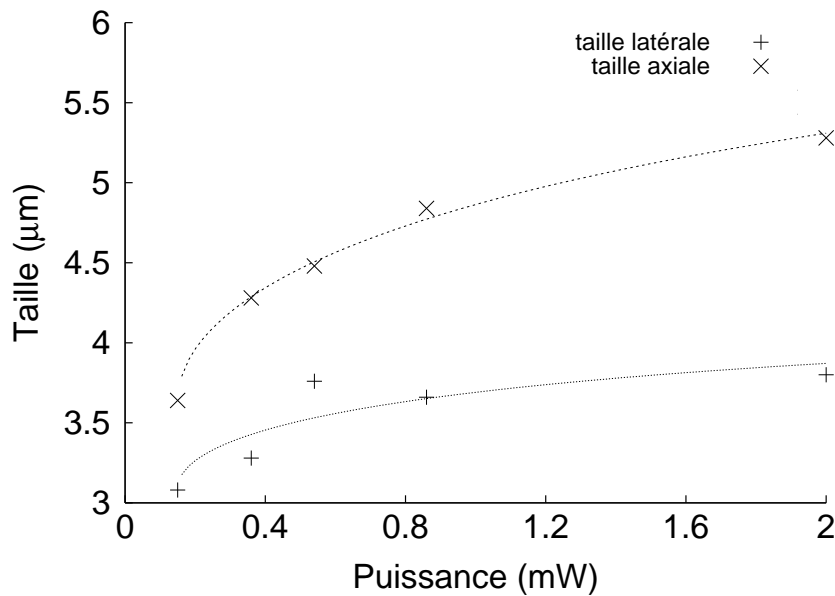


FIG. 4.11 – Évolution de la taille latérale et axiale (à $1/e$) des inscriptions suivant la puissance incidente.

4.2 Réalisation de composants optiques via l'absorption à deux photons

4.2.1 Connexion droite de fibres optiques

La maîtrise des paramètres expérimentaux, décrits dans la partie précédente, permet la réalisation de différentes structures guidantes dont une application est notamment la connexion de fibres optiques [92]. Afin de vérifier la faisabilité des connexions de fibres optiques à l'aide d'une structure photo-inscrite par ADP, nous avons au préalable travaillé sur la connexion la

plus facile à réaliser : la connexion rectiligne.

La vérification de la bonne qualité des connexions de fibres optiques a été réalisée par microscopie optique. Cette procédure est menée en trois étapes (voir figure 4.12).

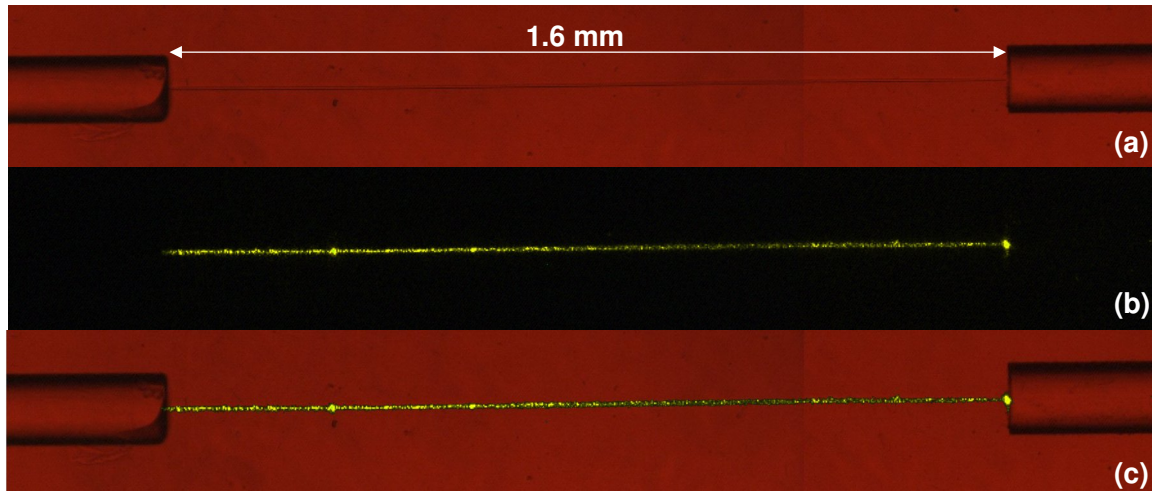


FIG. 4.12 – Connexion de deux fibres optiques en ligne droite. (a) Image au microscope optique de l'inscription ADP réalisée entre les deux fibres, (b) la diffusion du laser HeNe capturée avec la caméra CCD au niveau de l'inscription ADP et (c) reconstitution d'une image où l'on peut vérifier le confinement latéral du laser au niveau de l'inscription.

La première étape consiste à imager par microscopie optique l'inscription ADP entre les deux fibres optiques (voir figure 4.12(a)).

La deuxième étape consiste à visualiser la distribution du champ au niveau des inscriptions photo-inscrites. Cette visualisation est réalisée en injectant un laser HeNe dans la fibre optique et en capturant avec la caméra CCD, dont le temps d'exposition est typiquement de 15 s, la faible diffusion de l'échantillon (voir figure 4.12(b)). La diffusion du laser HeNe a été représentée en jaune pour la différencier de la couleur rougeâtre du matériau.

Lors de la troisième et dernière étape, on superpose les images obtenues lors des deux étapes précédentes, en vérifiant le confinement latéral du laser HeNe dans l'inscription ADP (voir figure 4.12(c)). Pour les autres connexions de fibres optiques qui vont suivre dans ce manuscrit, nous allons uniquement présenter l'image finale.

La connexion rectiligne de la figure 4.12 où les deux fibres optiques sont espacées de 1.6 mm a été réalisée avec l'objectif $\times 20$, une vitesse de $30 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une puissance moyenne 50 mW. La puissance moyenne a été mesurée à la sortie de l'objectif du microscope.

Afin de quantifier les pertes de propagation dans nos guides, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$\alpha = -\frac{10}{L} \log \left(\frac{P_{\text{sortie}}}{P_{\text{entrée}}} \right) \quad (4.2)$$

où L est la longueur de propagation du guide, $P_{\text{entrée}}$ et P_{sortie} sont respectivement la puissance injectée dans la fibre d'insertion et la puissance récupérée à la sortie de la fibre de collection. Dans le cas de la connexion de la figure 4.12, les pertes de propagation sont de l'ordre de $8.5 \text{ dB}\cdot\text{mm}^{-1}$. Ces pertes sont principalement dues au mauvais couplage entre la fibre optique d'insertion monomode et le guide photo-inscrit multimode, dont la taille excède le cœur de la fibre optique.

Afin d'estimer ce mauvais couplage, nous avons préparé un échantillon au sein duquel on a placé uniquement une fibre d'insertion au bout de laquelle une inscription linéaire de 1 mm a été réalisée. L'efficacité de la propagation sur cette distance est alors de 36%.

La figure 4.13 montre un autre exemple de connexion pratiquement rectiligne. L'inscription a été réalisée dans ce cas avec l'objectif $\times 40$, une vitesse de $60 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une puissance moyenne de 20 mW.

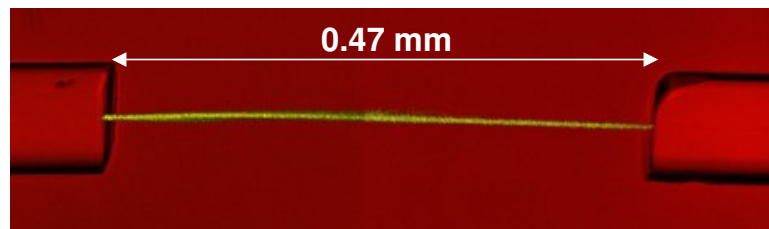


FIG. 4.13 – Connexion de deux fibres optiques espacées de 0.47 mm.

4.2.2 Connexion courbe de fibres optiques

Par rapport au processus d'auto-inscription (voir page 23), l'intérêt de la polymérisation ADP est de pouvoir connecter des fibres optiques placées dans des positions quasi arbitraires. Le premier exemple de connexion incurvée est représenté en figure 4.14 où les deux fibres optiques sont espacées de 2.2 mm. Cette inscription a été réalisée avec l'objectif $\times 20$, une vitesse de $30 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une puissance moyenne de 50 mW.

La figure 4.15 montre un autre exemple de connexion incurvée. L'inscription a été réalisée

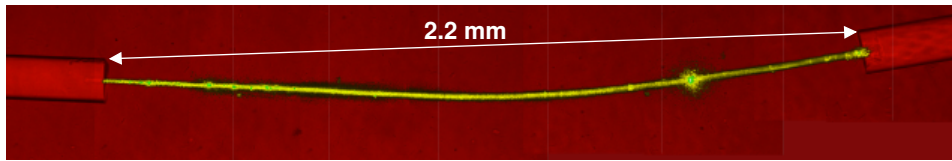


FIG. 4.14 – Connexion courbée de deux fibres optiques distantes de 2.2 mm.

dans ce cas avec un objectif $\times 40$, une vitesse de $60 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une puissance 20 mW.

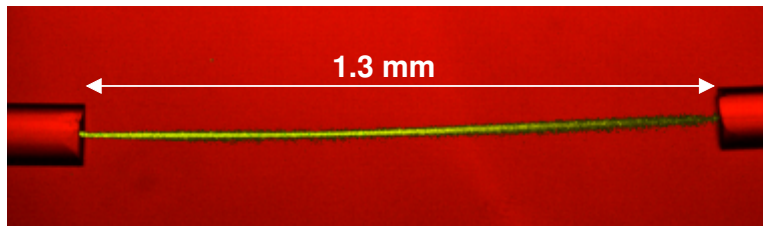


FIG. 4.15 – Connexion courbée de deux fibres optiques distantes de 1.3 mm.

La figure 4.16 montre un autre exemple de connexion de fibre optique. Cet exemple est particulièrement intéressant puisque nous avons réussi à connecter une fibre d'entrée avec deux fibres de collection. La distance entre la fibre d'entrée et celles de sortie est de l'ordre de 1.85 mm.

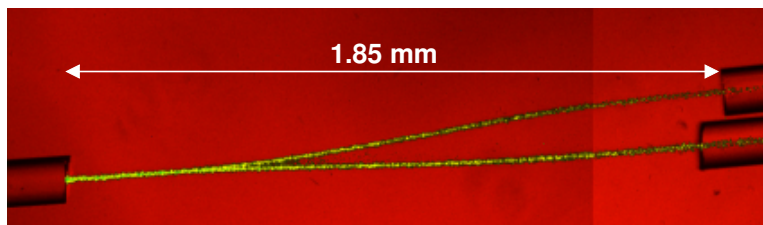


FIG. 4.16 – Connexion d'une fibre d'entrée avec deux fibres de sortie.

4.2.3 Réalisation de séparateurs en forme de Y

La possibilité de fabriquer des structures guidantes en forme de Y (ou Y-splitter en anglais) est essentielle pour l'élaboration de circuits plus complexes. La figure 4.17(a) montre les deux paramètres géométriques d_1 et d_2 qui nous ont permis de faire varier l'angle entre les deux bras du Y-splitter. La figure 4.18 récapitule les différents Y-splitter que nous avons obtenus. Toutes les inscriptions ont été effectuées avec l'objectif $\times 40$, une vitesse de $40 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une puissance 20 mW. Nous avons trouvé expérimentalement que l'angle limite entre les deux bras

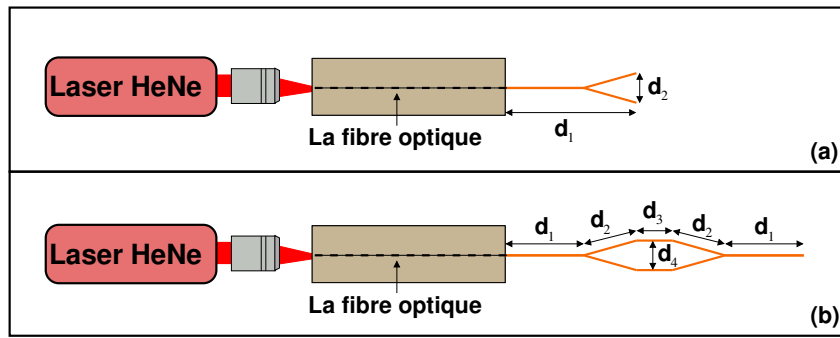


FIG. 4.17 – Les paramètres géométriques (a) pour un Y-splitter et (b) pour le dessin d'un Mach-Zehnder.

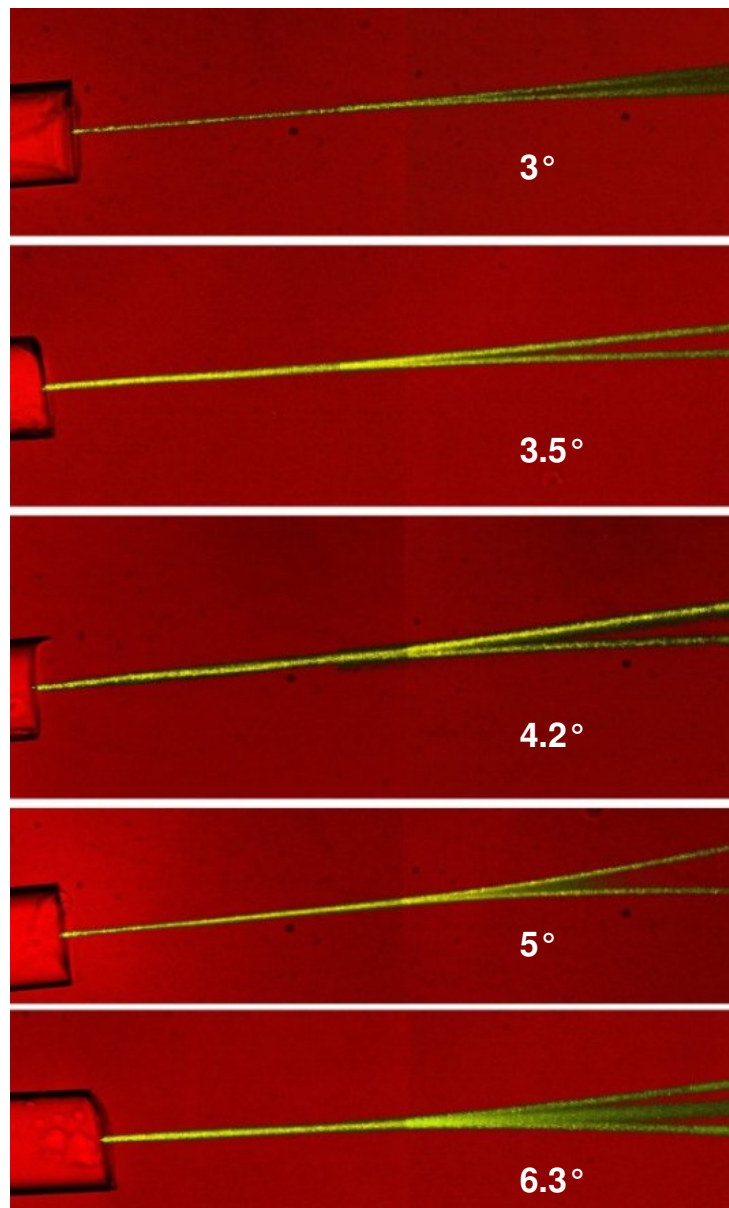


FIG. 4.18 – Évolution du guidage suivant l'angle pour les Y-splitter.

du Y-splitter vaut approximativement 6-7°.

La figure 4.19(a) montre un Y-splitter avec un angle de 3.5° entre les deux bras du dispositif. Nous avons coupé cet échantillon au niveau de la fin du Y-splitter avec une scie à diamant et poli la surface avec des disques de grains de plus en plus fins, afin d'obtenir une surface bien lisse. Ensuite, comme on peut le voir sur la figure 4.19(b)), nous avons imagé une coupe transversale de la distribution d'intensité au niveau de l'extrémité du Y-splitter. Cette image confirme que

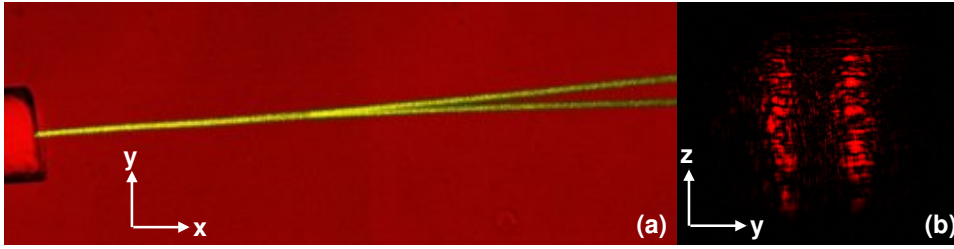


FIG. 4.19 – (a) Y-splitter avec un angle de 3.5° entre les deux branches et (b) une image de la coupe transversale de la distribution d'intensité après le Y-splitter.

l'intensité incidente est partagée de façon quasi égale entre les deux bras du Y-splitter. De plus, on peut observer le caractère multimode de la propagation qui résulte de la forme de l'inscription ADP. Afin de réduire la taille de l'inscription suivant l'axe z , il faut utiliser des objectifs avec de plus grandes ouvertures numériques (des objectifs à immersion), ce qui devrait dans le futur permettre la réalisation de guides possédant une propagation monomode à 632.8 nm.

4.2.4 Réalisation d'une structure guidante de type Mach-Zehnder

La réalisation d'une structure guidante de type Mach-Zehnder nécessite l'optimisation de nombreux paramètres géométriques. Dans notre cas, nous avons joué sur 4 distances (d_1 , d_2 , d_3 et d_4 , confère la figure 4.17(b)). Ces paramètres ont été choisis de telle sorte à être proches de l'angle limite déterminé pour les Y-splitter. Le nombre important de paramètres géométriques a nécessité de nombreux tests.

Un premier exemple de structure guidante type Mach-Zehnder est illustré en figure 4.20. Dans ce cas $d_1 = 100 \mu\text{m}$, $d_2 = 500 \mu\text{m}$, $d_3 = 50 \mu\text{m}$, $d_4 = 35 \mu\text{m}$. Cette inscription a été réalisée avec l'objectif $\times 40$, une vitesse de $40 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une puissance 20 mW. Cependant, la figure 4.20 montre qu'une partie du faisceau laser n'est pas confinée dans l'inscription. Nous avons remarqué que le fait de passer successivement sur une même inscription avec une puissance

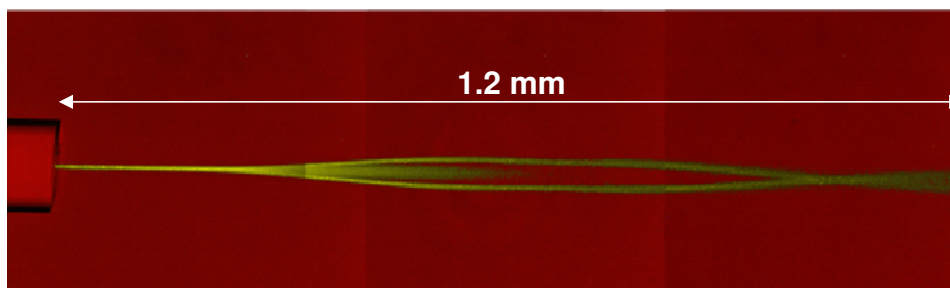


FIG. 4.20 – Structure guidante de type Mach-Zehnder où l'on observe une perte centrale.

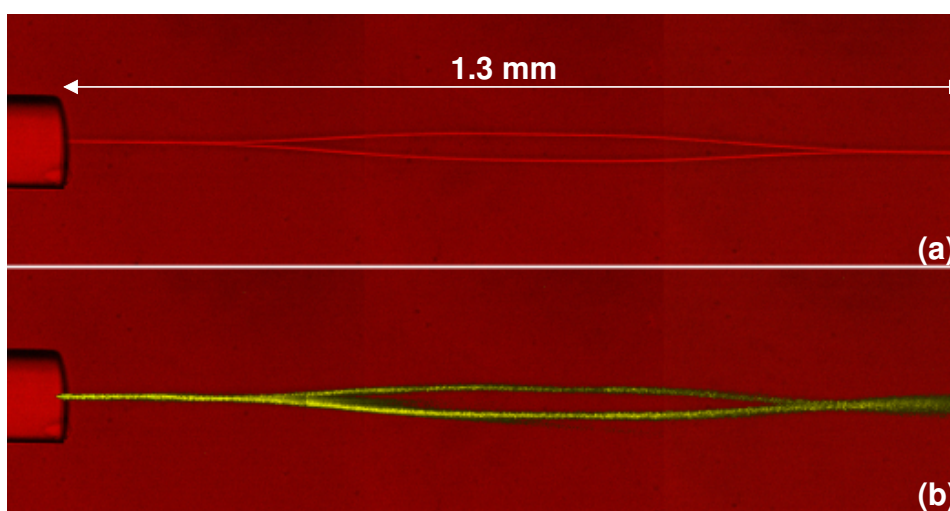


FIG. 4.21 – Structure guidante de type Mach-Zehnder. (a) Inscription ADP en forme de Mach-Zehnder et (b) le (bon) confinement du laser dans cette inscription.

moyenne moindre améliorerait significativement les propriétés de guidage. Ce faisant, nous avons optimisé nos inscriptions.

Selon cette approche, nous avons obtenu une deuxième structure guidante représentée sur la figure 4.21(b) qui est plus efficace que la première. Pour cette structure (figure 4.21(a)), nous avons utilisé les mêmes paramètres géométriques que pour le premier Mach-Zehnder et effectué 10 passages successifs toujours avec l'objectif $\times 40$, une vitesse de $40 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une puissance moyenne de 7.5 mW.

Maintenant que nous sommes capables d'élaborer une structure guidante de type Mach-Zehnder, l'étape suivante est le dopage de notre matrice avec un chromophore qui possède des propriétés pour l'optique quadratique, en vue de réaliser un modulateur électro-optique.

4.3 Simulation des guides réalisés par ADP

Les simulations effectuées en utilisant une approche basée sur la méthode des faisceaux propagés (ou BPM pour Beam Propagation Method [93]) permettent de modéliser la propagation du faisceau dans le guide ADP et de comparer les prédictions aux résultats expérimentaux. Ces simulations ont été effectuées en collaboration avec Monsieur Hervé Bulou (de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, au sein du groupe surfaces et interfaces) et Hervé Leblond (du laboratoire Propriétés Optiques des Matériaux et Applications (POMA) à Angers).

Comme le suggère son nom, la méthode BPM modélise la propagation d'un champ électromagnétique à travers une structure guidante approximée par une succession de fines "tranches" caractérisées par leur profil d'indice de réfraction et leur épaisseur Δz .

A partir des équations de Maxwell on déduit l'équation de propagation du champ dans la zone polymérisée par ADP :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) E = \frac{n(x,y)^2}{c^2} \cdot \frac{\partial E^2}{\partial t^2} \quad (4.3)$$

On pose alors,

$$E = A(x, y, z) \exp(i(\omega t - k_0 z)) \quad (4.4)$$

où $k_0 = n_0\omega/c$. En séparant le champ en deux parties, implicitement on suppose alors que l'onde se propage principalement selon z (c'est l'approximation paraxiale) avec un profil qui varie peu en xy et une amplitude qui varie lentement selon z .

L'insertion de la relation 4.4 dans l'équation 4.3 donne alors,

$$\frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - 2in_0k_0 \frac{\partial A}{\partial z} + \Delta(x, y)^2 A + \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) A = 0 \quad (4.5)$$

où nous avons posé $\Delta(x, y)^2 = (n(x, y)^2 - n_0^2)k_0^2$.

Nous utilisons ensuite l'approximation de l'enveloppe lentement variable, soit

$$\left| \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} \right| \ll \left| 2n_0k_0 \frac{\partial A}{\partial z} \right|$$

Finalement on obtient

$$\frac{\partial A}{\partial z} = \frac{1}{2in_0k_0} \left[\Delta(x, y)^2 A + \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) A \right] \quad (4.6)$$

Nous résolvons alors l'équation 4.6 spectralement :

$$\frac{\partial \hat{A}}{\partial z} = \frac{1}{2in_0k_0} \left[(k_x^2 + k_y^2) \hat{A} - FT \left(n(x, y)^2 FT^{-1} (\hat{A}) \right) \right] \quad (4.7)$$

où $FT(A) = \hat{A}$ est la transformée de Fourier, k_x et k_y sont les composantes transverses du vecteur d'onde. L'intégration numérique pour z se fait en utilisant l'algorithme du quatrième ordre de Runge-Kutta. Pour chaque valeur calculée de $\frac{\partial \hat{A}}{\partial z}$, on calcule une transformée de Fourier directe et inverse (voir équation 4.7) en utilisant un algorithme de transformation de Fourier rapide (FFT : Fast Fourier Transform). Afin d'éliminer toute réflexion aux extrémités transverses du champ calculé, nous avons ajouté une zone absorbante. Ceci est rendu possible en rajoutant une composante imaginaire à l'indice de réfraction.

Nous avons réalisé les simulations pour un profil à saut d'indice. Les résultats de la simulation sont présentés sur la figure 4.22. Nous avons utilisé une forme ellipsoïdale pour le guide avec $l_x=0.8 \mu\text{m}$ et $l_z=3.5 \mu\text{m}$ (figure 4.22(a)). Ces paramètres géométriques ont été choisis de manière à avoir une taille d'inscription compatible avec une propagation monomode à 632.8 nm.

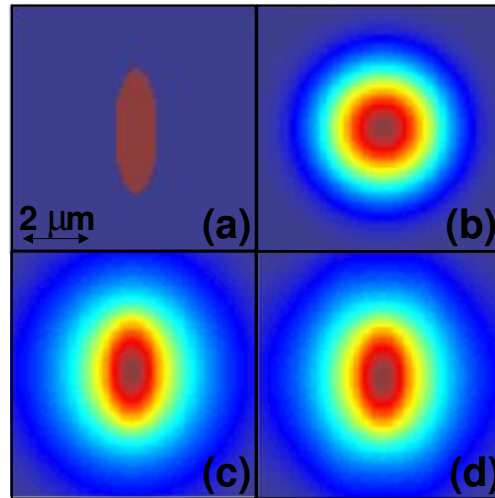


FIG. 4.22 – (a) Profil transverse de l'indice de réfraction, (b) distribution du champ au début de la simulation, (c) distribution du champ après $500 \mu\text{m}$ et (d) distribution du champ après $1000 \mu\text{m}$.

La condition initiale pour le champ est un profil de Bessel étant donné que l'on utilise une fibre monomode (figure 4.22(b)). C'est donc ce profil de champ qui est introduit dans la forme elliptique du guide qui possède un profil à saut d'indice (figure 4.22(a)). Les figures 4.22(c) et 4.22(d) représentent le profil du champ lors de sa propagation dans l'inscription, respectivement au bout de $500 \mu\text{m}$ et $1000 \mu\text{m}$. Celles-ci montrent qu'après $500 \mu\text{m}$ le profil du champ épouse le profil gaussien de l'inscription ADP.

La figure 4.23 représente l'évolution de l'intensité dans le cœur du guide lorsque celui-ci se propage au niveau de l'inscription ADP. On retrouve sur cette courbe la stabilisation du profil du champ après environ $500 \mu\text{m}$.

L'efficacité de transmission évaluée pour le guide à deux photons est environ égale à 57% au bout de $1000 \mu\text{m}$, ce qui est en assez bon accord avec le résultat expérimental qui est de 36%. La cause principale de ces pertes est le mauvais couplage entre la fibre d'insertion et l'inscription ADP. On parle alors d'un mauvais appariement des modes (ou mode mismatch en anglais). On escompte les mêmes pertes d'insertion entre le guide ADP et la fibre collectrice. C'est pourquoi nous avons également utilisé une fibre multimode à 632.8 nm ($10 \mu\text{m}$ de cœur) comme fibre collectrice. Dans ce cas, nous avons obtenu une réduction des pertes de transmission, de 3.2% à 14.5% sur 1 mm, mais nous avons observé une forme non gaussienne à la sortie de la fibre collectrice.

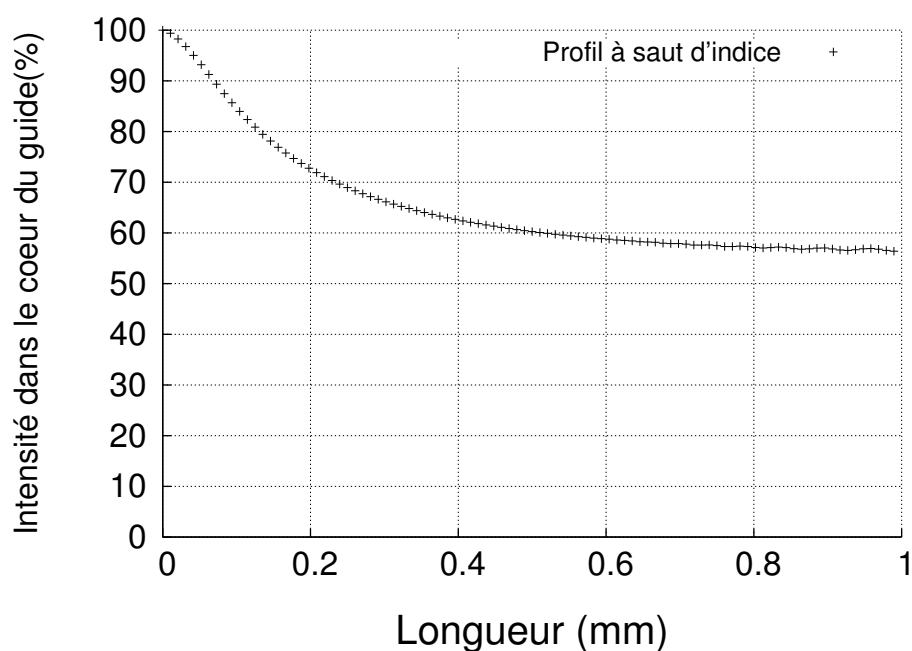


FIG. 4.23 – Évolution de l'intensité dans le cœur du guide pour un profil à saut d'indice.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la réalisation effective des guides d'ondes dans les photopolymères par ADP. Au préalable, les structures polymérisées ont été caractérisées tant du point de vue de leur absorption que de leur profil d'indice ou de leur taille, afin de mieux cerner les conditions requises pour le guidage de la lumière.

La propagation solitonique permet uniquement la connexion rectiligne de fibres optiques (confère chapitre 1). L'association de la sélectivité spatiale de l'ADP (qui peut être sub-micronique) et de la technique de polymérisation point par point permet de surmonter cette limitation. Nous avons ainsi démontré la possibilité de connecter des fibres optiques placées en position arbitraire. Par ailleurs, nous avons réalisé des séparateurs en forme de Y, prérequis indispensable à la réalisation d'un circuit optique. Toutes ces études ont finalement débouché sur l'élaboration d'une structure guidante de type Mach-Zehnder. De plus, des simulations BPM ont démontré qu'après environ $500 \mu\text{m}$, l'onde incidente épouse le profil gaussien du guide et que l'efficacité de transmission (57%) au bout d'1 mm est en assez bon accord avec la valeur expérimentale (36%).

Pour l'instant, les pertes de propagation des guides sont encore très élevées (8.5 dB/mm). Nous n'avons pas focalisé notre travail sur ces problèmes importants. Des causes multiples sont

à l'origine de ces pertes :

- une absorption résiduelle de la matrice et plus particulièrement un photoblanchiment incomplet de photoamorceur. Plus généralement, un réel travail d'optimisation de la matrice doit encore être effectué.
- malgré le filtrage, des impuretés subsistent et induisent de la diffusion.
- un mauvais couplage entre les fibres optiques et l'inscription ADP. En effet, la fibre optique a un cœur de $3\ \mu\text{m}$ de diamètre et l'inscription est plus grande et de forme elliptique ($\approx 2 \times 2 \times 10\ \mu\text{m}^3$).

Les résultats obtenus ouvrent néanmoins la voie à un autre objectif ambitieux, la réalisation d'un modulateur électro-optique. Il s'agit alors de pouvoir moduler la transmission d'un circuit optique par l'application d'un champ électrique.

Chapitre 5

Fonctionnalisation de la matrice photopolymérisable

Sommaire

5.1	Modulateur électro-optique à base de polymères	90
5.1.1	L'effet électro-optique	90
5.1.2	Principe d'un modulateur électro-optique de type Mach-Zehnder	90
5.1.3	Intérêts des polymères pour l'électro-optique	91
5.2	Orientation des chromophores en couche laminée	94
5.2.1	Formulation utilisée	94
5.2.2	Méthode d'orientation des chromophores	96
5.2.3	Conditions expérimentales	98
5.3	Caractérisations des échantillons : imagerie par génération de second harmonique	99
5.3.1	La génération de second harmonique	99
5.3.2	Montage expérimental	100
5.3.3	Résultats	101

Au cours du chapitre précédent, nous avons démontré la possibilité de créer des dispositifs optiques passifs 3D. La réalisation d'un interféromètre actif de type Mach-Zehnder peut alors être envisagée. L'élaboration d'un tel modulateur électro-optique nécessite en plus de la structure guidante, l'incorporation de molécules actives "push-pull" dans les bras de l'interféromètre. La première étape qui est essentielle pour cette réalisation, est l'orientation et le blocage des chromophores "push-pull" dans la matrice photopolymérisable. Ce chapitre est ainsi consacré à cette étape préliminaire. Au préalable, nous aurons pris le soin d'aborder quelques considérations générales sur le modulateur électro-optique à base de polymères.

5.1 Modulateur électro-optique à base de polymères

5.1.1 L'effet électro-optique

La vitesse de la lumière dans un matériau est déterminée par l'interaction entre le champ électrique de l'onde lumineuse et les charges électroniques ou nucléaires du matériaux. Ce qui se traduit mathématiquement par la relation $v=c/n$, où v et c sont respectivement la vitesse de la lumière dans le matériau d'indice de réfraction n et dans le vide.

Considérons qu'on applique un champ électrique d'intensité suffisante pour perturber la distribution de charge électronique de ce matériau. Cette perturbation modifie alors l'indice de réfraction du matériau et donc la vitesse de propagation de la lumière dans ce matériau.

Si l'indice de réfraction est proportionnel au champ appliqué, l'effet électro-optique est un processus linéaire encore appelé effet Pockel. Par contre, si l'indice varie quadratiquement avec le champ appliqué, l'effet électro-optique est un processus non-linéaire du troisième ordre : l'effet Kerr.

5.1.2 Principe d'un modulateur électro-optique de type Mach-Zehnder

Un défi majeur pour augmenter la bande passante pour les télécommunications optiques est d'encoder un signal électrique en une onde lumineuse porteuse dont on module la phase ou l'amplitude. Ceci peut être réalisé à l'aide d'un modulateur électro-optique.

Ainsi par exemple un modulateur de type Mach-Zehnder (figure 5.1) est un dispositif pour lequel une onde lumineuse est d'abord séparée en deux bras puis recombinaison afin d'induire des

interférences optiques. L'application d'un champ électrique via une électrode sur l'un des bras de l'interféromètre induit une différence de phase $\Delta\phi$ entre les deux bras, due à l'effet électro-optique, ce qui permet le contrôle du degré d'interférences.

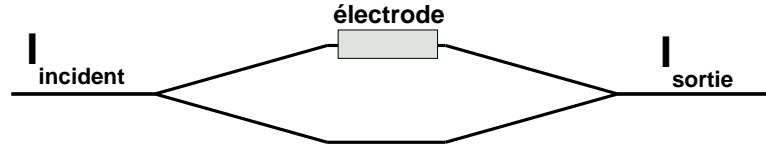


FIG. 5.1 – Schéma de principe d'un modulateur de type Mach-Zehnder.

Un paramètre important pour un modulateur électro-optique est V_π , qui est la tension nécessaire pour obtenir une différence de phase de π pour l'onde transmise. Dans ce cas un minimum d'intensité est obtenu en sortie du modulateur. Le paramètre V_π suit la relation suivante

$$V_\pi = \frac{\lambda d}{n^3 r_{33} L} \quad (5.1)$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière, d la distance entre les électrodes, n est l'indice de réfraction, r_{33} est le coefficient électro-optique et L la distance pour laquelle le champ électrique et optique copropagent et interagissent.

Dans le cas des polymères dopés avec des chromophores “push-pull”, l'alignement moléculaire peut être défini arbitrairement par le champ électrique appliqué. Aussi est-il possible d'orienter les chromophores des deux bras de l'interféromètre dans des directions opposées. Cette approche permet de réduire V_π d'un facteur deux [94], par rapport à une approche où seul un des bras de l'interféromètre est orienté.

5.1.3 Intérêts des polymères pour l'électro-optique

Les matériaux pour l'optique non-linéaire ont été le sujet d'avancées technologiques qui ont des visées commerciales, tout particulièrement pour les applications en télécommunication [95]. Comparés à leurs homologues inorganiques, les polymères ont un faible coût et une plus grande facilité de mise en forme [96]. Mais nous allons voir qu'ils possèdent également des propriétés intrinsèques qui en font des candidats prometteurs pour la modulation électro-optique.

Un temps de réponse rapide

La grande différence entre les cristaux inorganiques et les matériaux organiques tire son origine de l'existence d'électrons fortement polarisables : les électrons π . Ces électrons ayant des temps de réponse aux excitations électriques ou optiques pratiquement instantanés, ils peuvent conduire à de très importantes fréquences de modulation. Les polymères sont ainsi adaptés à la modulation électro-optique ultra rapide (1.6 THz [97]).

Une large bande passante

Les recherches effectuées sur l'augmentation de la bande passante sont motivées par l'essor des transferts de données dans le secteur des télécommunications. Dans ce contexte, les modulateurs à base de polymères, qui possèdent des faibles constantes diélectriques, semblent particulièrement adaptés puisqu'ils permettent d'atteindre des bandes passantes de 200 GHz [97].

C'est la différence d'indice de réfraction entre l'onde micro-onde et l'onde optique qui limite la largeur de la bande passante. En effet, il est préférable que les deux ondes se propagent avec des vitesses équivalentes, afin que la distance d'interaction soit maximale (ce qui minimise d'ailleurs également $V_{\pi} < 1V$ [94]). La largeur de la bande passante [98] peut s'exprimer comme suit

$$\Delta f_{3dB} = \frac{1.4c}{\pi|n_0 - n_m|L} \quad (5.2)$$

où n_0 et n_m sont respectivement les indices de réfraction pour des fréquences optique et micro-onde, L est la longueur du guide et c est la vitesse de la lumière. Les matériaux inorganiques (LiNbO_3) sont caractérisés par une forte dispersion de la constante diélectrique entre la gamme de fréquences micro-onde et optique, ce qui limite leur largeur de bande passante. En revanche, pour cette même gamme de fréquences les polymères possèdent une faible dispersion de leurs constantes diélectriques et donc une largeur de bande passante intrinsèque beaucoup plus importante.

Un fort coefficient électro-optique

La performance d'un modulateur électro-optique est jugée notamment sur sa (faible) valeur de V_π . Si l'on se réfère à l'équation 5.1, on constate qu'un fort coefficient électro-optique permet de minimiser ce paramètre. Les composés organiques possèdent des facteurs de mérite élevés pour le coefficient électro-optique (figure 5.2).

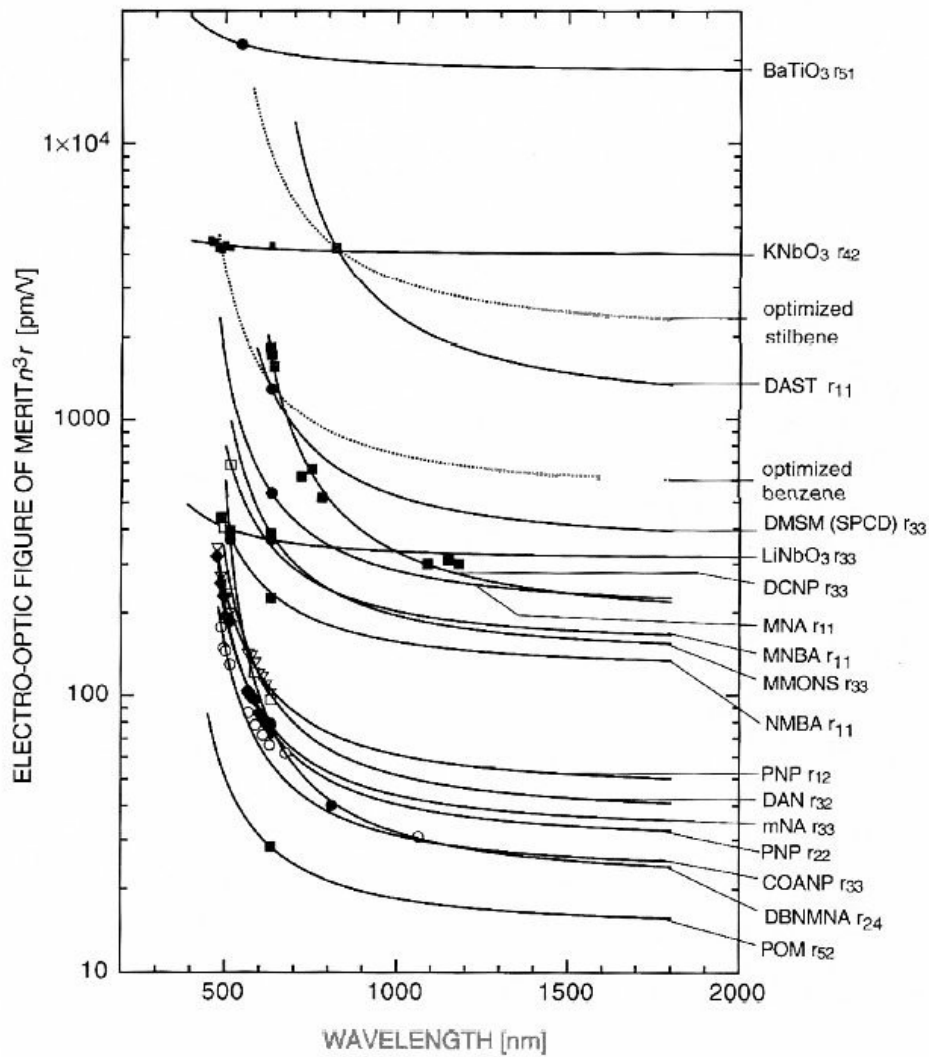


FIG. 5.2 – Facteur de mérite pour le coefficient électro-optique en fonction de la longueur d'onde pour des composés organiques et inorganiques [99].

Afin qu'un polymère possède des propriétés électro-optiques, il faut le doper avec un chromophore ONL. Les propriétés microscopiques qui permettent un effet électro-optique intense sont un important moment dipolaire $\vec{\mu}$ et un important coefficient d'hyperpolarisabilité quadratique

β . Afin d'obtenir un effet macroscopique, il est impératif de briser la centrosymétrie du milieu. Pour ce faire, une approche consiste à orienter les chromophores dans la matrice polymère. Le coefficient électro-optique r_{33} est relié à β [1] par

$$r_{33} = 2N\beta f(\omega) \langle \cos^3(\theta) \rangle / n^4$$

où N est la densité de chromophore, n l'indice de réfraction, $f(\omega)$ le facteur de champ local et $\langle \cos^3(\theta) \rangle$ est le paramètre d'ordre qui caractérise l'orientation des chromophores.

Pour maximiser l'efficacité électro-optique il faut orienter les chromophores "push-pull", c'est-à-dire maximiser le paramètre d'ordre $\langle \cos^3(\theta) \rangle$.

5.2 Orientation des chromophores en couche laminée

Notre but est ici de montrer la faisabilité d'orientation des chromophores dans des structures polymères réalisées par ADP.

5.2.1 Formulation utilisée

Nous avons effectué les tests d'orientation de chromophore pour une formulation qui a déjà été étudiée par notre équipe [100]. Cette première étude avait montré la possibilité de photostucturer les propriétés optiques quadratiques de photopolymères dopés.

La formulation est composée du monomère SR368 (figure 5.3(a)), du photoamorceur Irgacure 784 (figure 5.3(b)) et du chromophore DiAcMONS (figure 5.3(c)). Le photoamorceur qui est normalement utilisé pour la photopolymérisation à un photon dans l'UV ou le visible peut être également utilisé pour l'absorption biphotonique. Ainsi nous avons effectué la polymérisation à 880 nm avec notre laser femtoseconde.

Le choix du chromophore DiAcMONS [100] avait été dicté par sa transparence à 514 nm pour ne pas entraver la polymérisation à un photon avec un laser Ar^+ . Cependant, le spectre d'absorption de la figure 5.4 montre que l'excitation à 880 nm entraîne une légère perte par absorption vers 440 nm. Le chromophore DiAcMONS possède deux fonctions acrylates qui permettent, en se greffant à la matrice polymère, d'augmenter sa stabilité d'orientation.

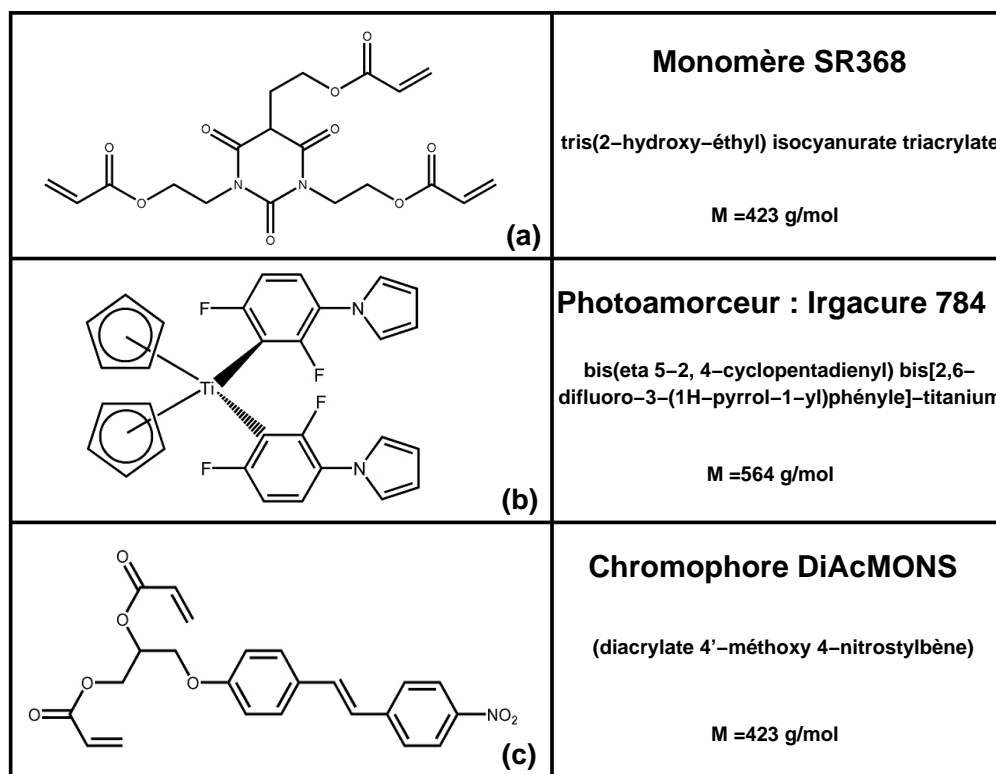


FIG. 5.3 – Les trois composants de la matrice utilisée pour l'orientation des chromophores : (a) le monomère triacrylate, (b) le photoamorceur et (c) le chromophore.

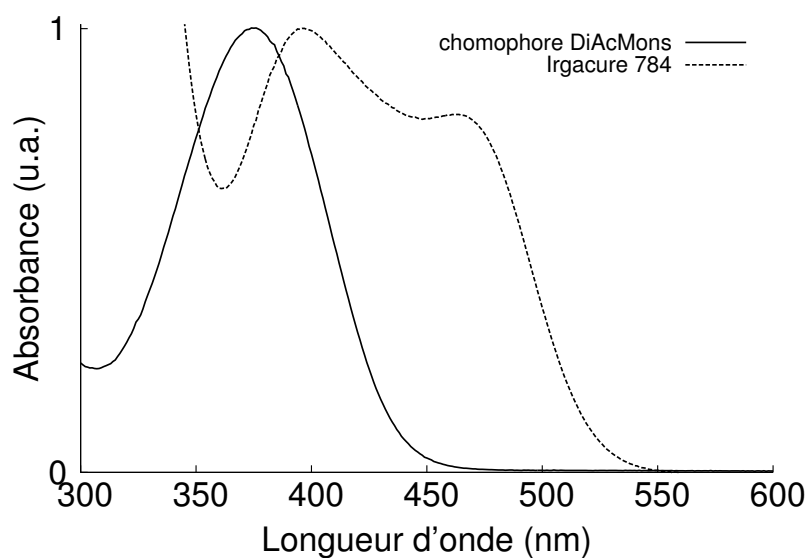


FIG. 5.4 – Spectres d'absorption du chromophore DiAcMONS dans le chloroforme et du photoamorceur Irgacure 784 dans le monomère SR 368.

Préparation des échantillons

La préparation des échantillons se déroule en plusieurs étapes. Le but final est d'obtenir un matériau homogène et exempt d'impuretés et de bulles afin de minimiser la probabilité de claquage de l'échantillon lors de l'application d'un champ intense.

Au départ, nous préparons un mélange en masse de :

- 96% de monomère SR368,
- 2% du photoamorceur Irgacure 784,
- et 2% du chromophore DiAcMONS.

Par la suite, tous les constituants sont mis sous agitation pendant 24 heures à 55°C. Une partie de cette formulation est prélevée et filtrée puis insérée par capillarité entre deux plaques de verre dont les faces internes sont recouvertes d'une électrode en ITO (Indium Tin Oxyde), permettant l'application d'un champ électrique.

5.2.2 Méthode d'orientation des chromophores

Le dopage d'une matrice photopolymérisable avec des chromophores permet de lui conférer des propriétés quadratiques pour l'optique non-linéaire. Pour observer ces propriétés à l'échelle macroscopique, il faut au préalable orienter et bloquer ces chromophores dans la matrice.

A cet effet, il existe deux techniques pour orienter les chromophores sous champ électrique, l'une assistée thermiquement et l'autre assistée optiquement [101]. Pour cette dernière, l'orientation des chromophores se fait à température ambiante via la photoisomérisation de composés azoïques⁸. Cependant, cette approche est limitée dans la mesure où l'amplitude et la stabilité des propriétés optiques quadratiques obtenues sont généralement faibles. C'est pour ces raisons que nous avons opté pour l'orientation sous champ assisté thermiquement, qui a des meilleurs résultats aussi bien en terme d'amplitude que de stabilité des propriétés quadratiques. Le principe de cette approche est le suivant : le polymère est chauffé vers sa température de transition vitreuse. Il devient alors mou et permet ainsi une plus grande mobilité des chromophores. L'orientation de ces derniers est obtenue en appliquant un champ électrique de plusieurs kV qui impose aux molécules de s'aligner suivant ce champ. Après cette phase d'alignement, l'orientation des

⁸Des détails sont donnés dans la partie état de l'art des lasers à rétroaction distribuée.

chromophores, toujours en appliquant le champ, est bloquée par la photopolymérisation. On laisse alors la température diminuer jusqu'à la température ambiante. Quand cette dernière est atteinte, le champ est coupé.

Il existe deux méthodes pour l'orientation assistée thermiquement des chromophores en couche mince. Une méthode est l'orientation par décharge corona (ou corona poling) [102, 103]. La seconde méthode, que nous avons adoptée, est l'orientation par contact (ou contact poling en anglais) [104, 105]. Dans ce cas la formulation est placée entre deux électrodes. La figure 5.5 présente la cellule utilisée pour l'orientation en couche laminée, des chromophores dispersés dans le polymère. La difficulté majeure pour l'orientation sous champ, est de déterminer l'intensité

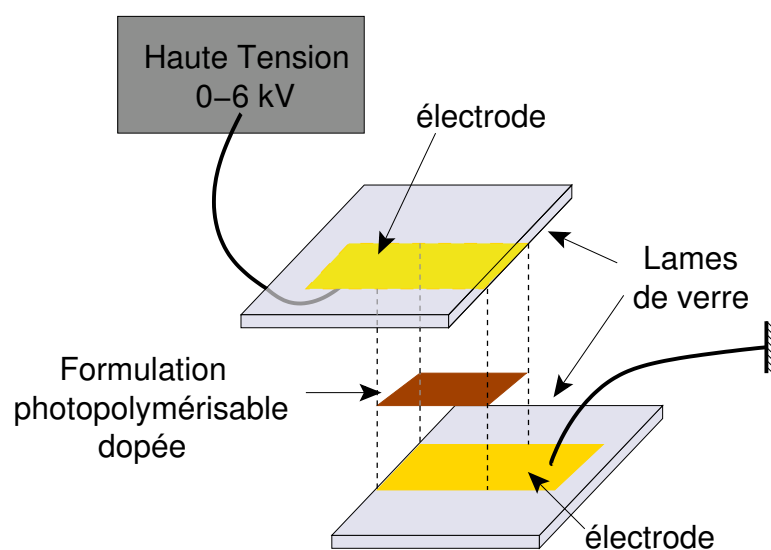


FIG. 5.5 – Cellule utilisée pour l'orientation des chromophores incorporés dans le photopolymère.

du champ qu'on peut appliquer sur l'échantillon. En effet, un champ trop faible ne permet pas l'orientation des molécules et un champ trop fort induit des courants transitoires très intenses au sein de la cellule. Il est très important de contrôler en temps réel le courant traversé au sein de l'échantillon, afin d'éviter tout claquage. Sinon, une violente décharge endommage de façon irréversible l'échantillon et rend alors toute orientation supplémentaire impossible.

5.2.3 Conditions expérimentales

Réalisation de structures par photopolymérisation ADP

Avant l'orientation des chromophores, une première étape consiste à réaliser des structures par polymérisation ADP, avec le laser impulsif à 880 nm. Les inscriptions ont été effectuées avec un objectif $\times 10$ (O.N.=0.25), une vitesse de $50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une puissance moyenne 50 mW.

Orientation des chromophores : procédure expérimentale

Après avoir réalisé les structures polymères par ADP, nous avons procédé à l'orientation en masse des chromophores présents dans l'échantillon.

Pour ce faire, on place l'échantillon sur une platine chauffante. La procédure consiste alors à simultanément chauffer l'échantillon (pour favoriser l'orientation des chromophores), à appliquer une haute tension et à effectuer une polymérisation sous irradiation homogène avec un laser Ar^+ , afin de durcir le matériau et de prévenir tout claquage. Cette procédure d'orientation des chromophores nécessite plusieurs étapes successives, afin d'appliquer le champ le plus intense possible et donc obtenir une bonne efficacité d'orientation.

Ainsi, dans un premier temps nous réalisons une polymérisation de 30 s à température ambiante, en effectuant une irradiation avec une puissance moyenne de 2 mW. Ensuite on augmente graduellement la tension jusqu'à 4.5 kV.

On effectue alors une succession d'étapes aux cours desquelles on illumine l'échantillon, pendant une minute, et puis on augmente la température par palier de 5°C . La température maximale est 85°C (une température supérieure impliquerait des risques accrus de claquage). À cette température l'échantillon est illuminé pendant 1h30. La dernière étape consiste à couper le chauffage, tout en laissant la haute tension, et à atteindre la température ambiante. Lorsque l'échantillon à atteint cette température on coupe la haute tension.

5.3 Caractérisations des échantillons : imagerie par génération de second harmonique

Afin de vérifier l'orientation des chromophores dans nos inscriptions réalisées par ADP, nous les avons caractérisées par imagerie de génération de second harmonique.

5.3.1 La génération de second harmonique

En 1961, Franken *et al.* [20] sont les premiers à avoir montré expérimentalement, à l'aide d'un cristal de quartz, la possibilité d'obtenir une génération de second harmonique (ou SHG pour Second Harmonic Generation).

Pour obtenir des polymères dopés efficaces pour la SHG, l'utilisation de chromophores possédant une hyperpolarisabilité quadratique élevée est indispensable. Cependant, ce processus qui est aussi appelé doublage de fréquence nécessite que la molécule et le milieu soient non centrosymétriques. Une sommation cohérente des contributions individuelles moléculaires, conduit alors à la non-linéarité macroscopique.

La longueur d'onde d'émission de la génération de second harmonique est exactement la moitié de celle du fondamental, au contraire de la fluorescence qui fait suite à l'absorption de deux photons (figure 5.6), où une partie de l'énergie incidente peut être perdue au cours de la relaxation vibrationnelle au niveau des états excités.

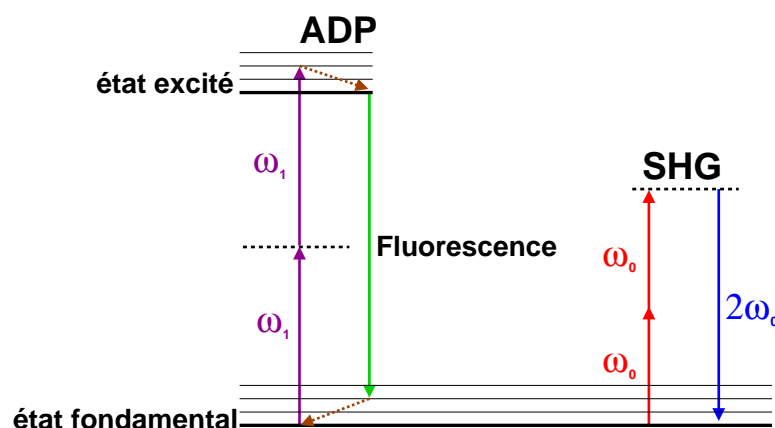


FIG. 5.6 – Diagramme illustrant le principe de l'absorption à deux photons (ADP) et de la génération de second harmonique (SHG).

5.3.2 Montage expérimental

Le montage expérimental est présenté sur la figure 5.7. La source lumineuse permettant l'imagerie SHG est un laser titane:saphir. Le laser étant linéairement polarisé, nous avons ajusté l'intensité en utilisant une lame $\lambda/2$ et un Glan polariseur. Le faisceau laser est élargi à l'aide d'un télescope afin de recouvrir totalement la pupille d'entrée de l'objectif d'excitation. L'échantillon est placé entre deux objectifs de microscope identiques (O.N.=0.35) : un d'excitation et un de collection, au moyen d'un porte-échantillon fixé sur un scanner. Ce dernier est composé de quatre platines motorisées, trois de translation (x , y et z) et une de rotation (θ), qui sont asservies par un ordinateur. L'échantillon est excité à 800 nm et s'il possède une orientation non centrosymétrique, il génère une radiation lumineuse à 400 nm, qui est mesurée via un spectromètre. Nous avons placé un filtre BG9 devant le spectromètre afin d'éliminer l'onde excitatrice résiduelle (en magenta sur la figure 5.7).

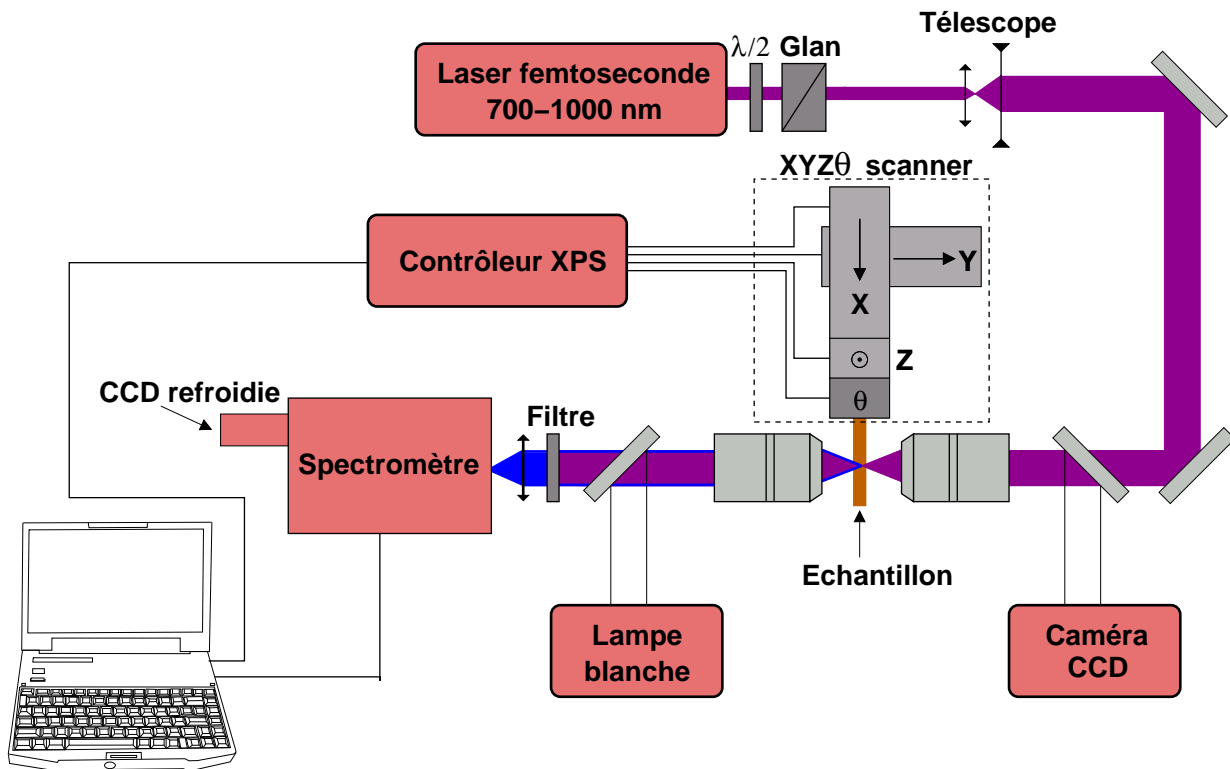


FIG. 5.7 – Montage expérimental utilisé pour la microscopie de génération de second harmonique.

5.3.3 Résultats

La structure que nous avons étudiée est la grille de la figure 5.8(a). A l'aide du montage expérimental de la figure 3.4, nous l'avons caractérisée par fluorescence par excitation à deux photons (figure 5.8(b)). Le photoblanchiment étant plus important dans les zones polymérisées par ADP, celles-ci apparaissent plus sombres que les zones environnantes.

Nous avons également caractérisé cette structure par microscopie de SHG. L'excitation de l'échantillon a été effectuée avec une puissance moyenne de 80 mW. Le profil du signal SHG de la grille, présenté sur la figure 5.8(c), est lié à la procédure d'inscription par photopolymérisation ADP. En effet, pour réaliser cette grille nous avons effectué deux passages, perpendiculaire

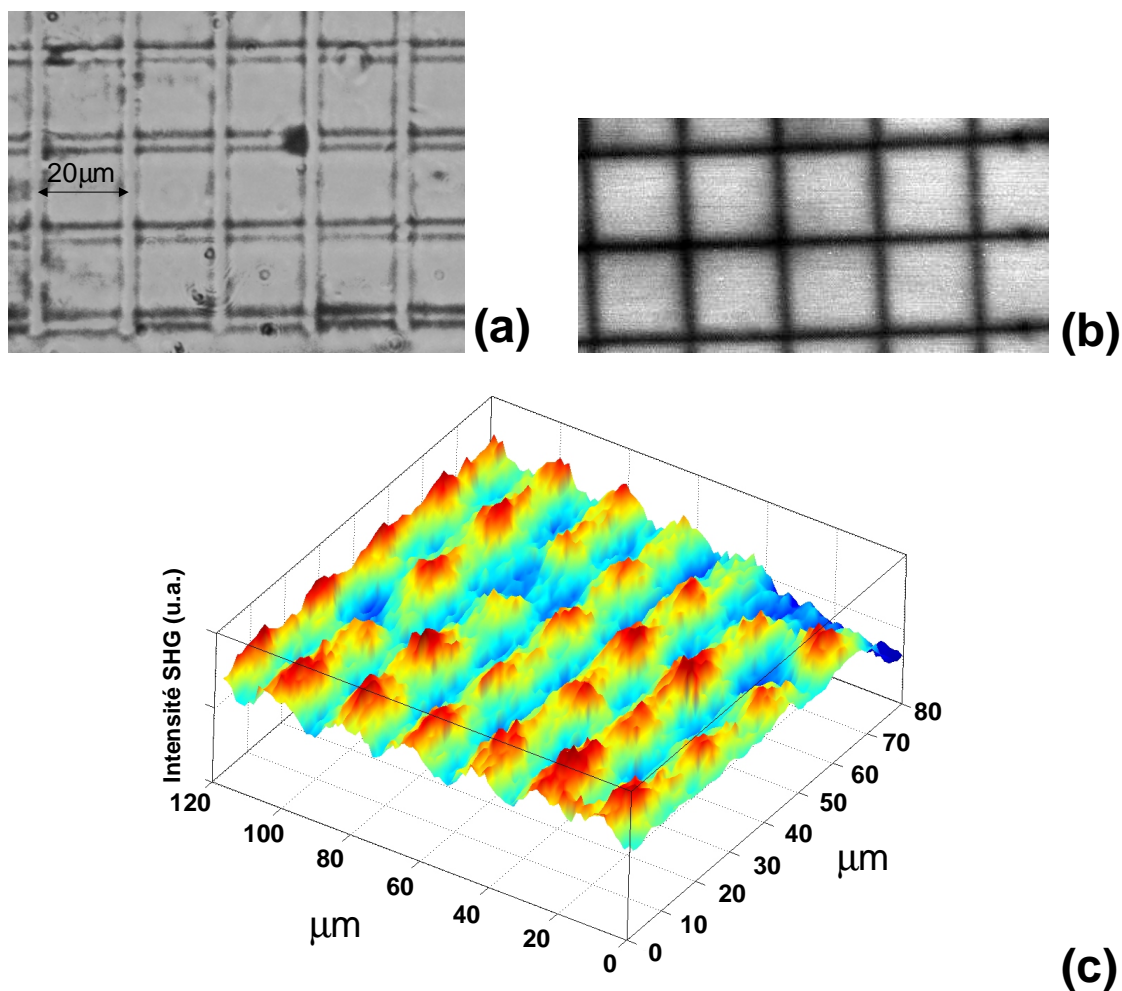


FIG. 5.8 – Grille réalisée par photopolymérisation ADP (au sein de laquelle des chromophores ont été orientés) qui a été caractérisée par (a) microscopie optique, par (b) fluorescence par excitation à deux photons et par (c) microscopie de génération de second harmonique.

l'un à l'autre. On remarque que les maxima d'intensité de SHG correspondent aux coins des carrés de la grille, à ces niveaux le laser est passé deux fois au même endroit. Or la polymérisation s'accompagne d'un transfert de matière [106] des zones environnantes vers l'inscription ADP. Ainsi les coins des carrés apparaissent plus efficaces en SHG car la densité en chromophore y est supérieure aux zones environnantes.

Conclusion

La fonctionnalisation d'une matrice photopolymérisable avec un chromophore "push-pull" est une étape nécessaire à la réalisation d'un modulateur électro-optique. Il s'agit de maîtriser, pour une couche laminée d'environ 150 μm d'épaisseur, l'orientation et le blocage des chromophores dans des structures polymères. Ce défi, qui a déjà été résolu par notre équipe [100] dans le cas d'une matrice polymérisée par absorption monophotonique, a été étendu à une structure réalisée par ADP. Il est important de souligner que dans les deux cas l'orientation et le blocage des chromophores ont été effectués dans tout le volume de l'échantillon.

Dans ce chapitre, après avoir travaillé à la détermination soignée des protocoles expérimentaux, nous avons donné les bases d'un futur modulateur électro-optique réalisé par ADP dans le volume d'un polymère fonctionnalisé. Nous avons ainsi montré la possibilité d'orienter et de bloquer des chromophores dans une inscription réalisée préalablement par ADP. Le gel de l'orientation des chromophores, caractéristique essentielle d'un futur dispositif, a été vérifié par microscopie de génération de second harmonique.

Cependant, si à ce jour nous sommes capables de réaliser indépendamment des structures guidantes d'une part (confère le chapitre précédent) et d'orienter et bloquer des chromophores "push-pull" dans la matrice d'autre part, il reste à maîtriser simultanément ces deux processus. En effet, les structures polymérisées, au sein desquelles les chromophores ont été orientés et bloqués, ne sont pas des structures encore satisfaisantes pour le guidage des ondes car le gel des chromophores au cours de la photopolymérisation a modifié l'indice de réfraction, changeant ainsi les conditions requises pour la propagation guidée. Pour résoudre ce problème, une étude systématique de l'évolution de l'indice et donc du guidage est indispensable. Par ailleurs, des études complémentaires sont nécessaires afin d'améliorer notamment la qualité du matériau et l'efficacité du chromophore. Dans le premier cas, une voie prometteuse consiste à utiliser des

matériaux hybrides qui ont une rigidité accrue comparée aux polymères et dans l'autre cas il serait intéressant de synthétiser des chromophores possédant à la fois une forte hyperpolarisabilité quadratique et des fonctions polymérisables se greffant plus efficacement à la matrice.

Chapitre 6

Présentation du laser à rétroaction distribuée

Sommaire

6.1	Le colorant laser	107
6.1.1	Les processus d'excitation et de désexcitation des colorants laser	107
6.1.2	Émission stimulée obtenue à partir des colorants laser :	109
6.1.3	Émission stimulée par guidage par le gain	109
6.1.4	La photostabilité	110
6.2	Principe de l'effet de rétroaction distribuée	112
6.2.1	Sélectivité spectrale	112
6.2.2	Modèle des ondes couplées	113
6.2.3	Nature de l'émission laser : approximation à fort gain et à faible gain	118
6.2.4	Les conditions de seuil et la largeur spectrale de l'émission laser	120
6.3	État de l'art des lasers à rétroaction distribuée	121
6.3.1	Matériaux et procédés de fabrication	121
6.3.2	Les paramètres influant sur l'émission laser	124
6.3.3	Effet de rétroaction distribuée dynamique	125

Comme nous l'avons montré au cours des chapitres précédents, la photopolymérisation est un processus permettant notamment la modulation de l'indice de réfraction par la lumière. Cette caractéristique ouvre des champs d'applications multiples, en particulier la possibilité d'une structuration périodique du matériau aboutissant à la formation d'un réseau de Bragg. Notre motivation était la réalisation d'un laser à colorant (la DCM dans notre cas) dont la longueur d'onde d'émission est contrôlée⁹ par le pas du réseau.

Cette approche est extrêmement prometteuse puisque la flexibilité de la technique ADP permet d'envisager la création d'une structure périodique à pas constant (figure 6.1(a)) mais également à pas variable (figure 6.1(b)). Cette dernière structure est particulièrement intéressante, puisqu'elle permet théoriquement de faire varier continûment la longueur d'onde d'émission laser par simple translation du faisceau pompe au niveau de la structuration.

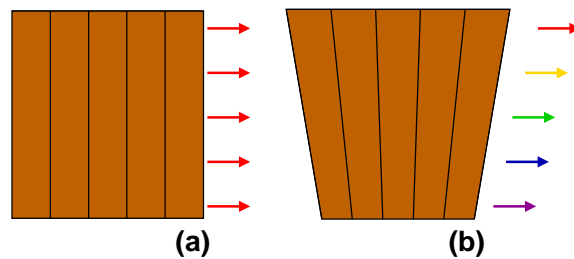


FIG. 6.1 – Élaboration de structures de Bragg par photopolymérisation induite par ADP. L'approche permet la réalisation d'une structure (a) à pas constant ou (b) variable.

Cependant, nous n'avons pas réussi à obtenir une émission monomode à l'aide de ces structures. En effet, l'émission laser observée est multimode, que l'excitation se fasse au niveau de la structure périodique ou en dehors. Cette observation laisse à penser qu'il existe un autre processus physique qui entre en concurrence avec la sélectivité spectrale due au réseau de Bragg. L'étude de cette émission laser multimode inattendue sera effectuée dans le chapitre suivant.

Pour autant, il nous a paru opportun de consacrer un chapitre à la présentation d'un laser à rétroaction distribuée (ou DFB en anglais pour Distributed Feedback). En effet, l'obtention d'une source laser monomode à bas coût (ce qui est le cas avec les polymères) est un enjeu majeur en optique intégrée. Dans une première partie, nous donnons quelques généralités sur le colorant laser. Nous présentons notamment dans quelle mesure il permet une émission stimulée

⁹Dans la limite du spectre de fluorescence du colorant laser.

guidée par le gain. Dans une seconde partie, nous nous intéressons au principe de l'effet de rétroaction distribuée. Nous discutons des effets sur l'émission laser de l'introduction d'une structure périodique au niveau du milieu à gain. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'état de l'art des lasers DFB.

6.1 Le colorant laser

6.1.1 Les processus d'excitation et de désexcitation des colorants laser

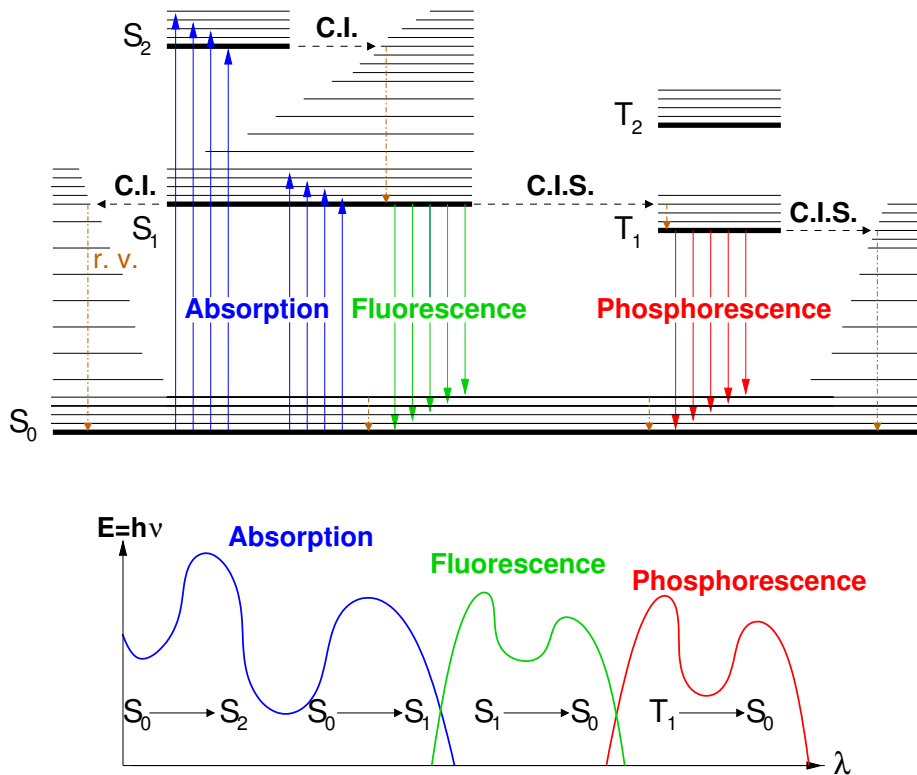
Le diagramme de Jablonski (figure 6.2) permet de visualiser les différentes transitions radiatives et non radiatives d'une molécule organique [107]. Chaque état électronique est couplé à une suite quasi continue de niveaux vibrationnels, aussi les colorants laser sont caractérisés par des bandes d'absorption et de fluorescence très larges. Le décalage entre le spectre d'absorption et de fluorescence est appelé décalage de Stokes. Ce décalage est un critère très important dans le choix du colorant laser. En effet, si le décalage de Stokes est faible (c'est-à-dire si les spectres d'absorption et de fluorescence sont en grande partie superposés) les photons issus de la fluorescence ont une grande probabilité d'être réabsorbés. Par contre, si le décalage spectral est suffisamment important, il n'y a pas de pertes par réabsorption.

L'absorption d'un photon en 10^{-15} s (d'après le principe de Franck-Condon), correspond à la transition du fondamental S_0 vers un des états vibrationnels de S_1 ou S_2 . La désexcitation peut ensuite se faire selon différents processus. Celui qui nous intéresse tout particulièrement, puisqu'il permet l'émission laser, est la fluorescence (ou encore appelée émission spontanée). Cette transition radiative non-cohérente correspond à la transition de l'état vibrationnel le plus bas de S_1 vers un des états vibrationnels de S_0 . Il existe cependant deux autres processus de désexcitation qui sont en compétition avec la fluorescence. Le premier est la conversion interne, qui correspond à une transition non-radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin (par exemple de S_2 vers S_1).

Le second processus de désexcitation est le croisement inter-système (par exemple la transition S_1 vers T_1 , suivie d'autres processus radiatifs ou non).

Le passage entre deux états de multiplicités de spin différentes, en principe interdit, est rendu possible par le couplage spin-orbite (c'est-à-dire le couplage entre le moment magnétique orbital

et le moment magnétique de spin). Ce passage inter-système est suffisamment rapide (10^{-7} s) pour entrer en compétition avec la fluorescence. Une molécule qui se trouve dans l'état vibrationnel 0 de S_1 peut alors passer dans le niveau isoénergétique de l'état triplet T_n . Il y a alors deux possibilités : soit il y a réabsorption vers un état T_{n+1} , soit une relaxation vibrationnelle qui la conduit dans le plus bas niveau de T_1 . La désexcitation de l'état triplet T_1 vers l'état singulet S_0 correspond au processus de phosphorescence.



Temps caractéristiques

absorption : 10^{-15} s
fluorescence : 10^{-10} - 10^{-7} s
phosphorescence : 10^{-6} - 10^2 s
conversion intersystème (C.I.S.) : 10^{-10} - 10^{-8} s
conversion interne (C.I.) : 10^{-11} - 10^{-9} s
relaxation vibrationnelle (r.v.) : 10^{-12} - 10^{-10} s

FIG. 6.2 – Diagramme de Jablonski, position relative des spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence. Temps caractéristiques des différents processus mis en jeu.

6.1.2 Émission stimulée obtenue à partir des colorants laser :

Nous venons de voir qu'une des voies de désexcitation des colorants laser est l'émission spontanée. Depuis 1917 et les prédictions d'Einstein, on sait qu'une molécule peut également émettre une radiation stimulée. En effet, l'interaction entre un photon $h\nu$ et une molécule dans son état excité provoque l'émission d'un photon identique au photon incident (voir figure 6.3). Ainsi, au contraire de l'émission spontanée, l'émission stimulée est cohérente. Le processus d'amplification de l'émission stimulée est amorcé par l'émission spontanée. Pour favoriser l'émission stimulée par rapport à l'émission spontanée, la population de l'état excité doit être supérieure à la population de l'état fondamental. On parle alors d'une inversion de population. Dans le cas des colorants laser l'inversion de population est obtenue par pompage optique (laser ou impulsions de lampes flash). L'émission stimulée obtenue à partir des colorants laser peut être décrite à partir du principe de fonctionnement des lasers à quatre niveaux (voir figure 6.3). Dans le cas des lasers conventionnels, où le milieu à gain est placé entre deux miroirs formant la cavité laser (dont un des deux est semi-réfléchissant), l'amplification par émission stimulée est obtenue par le grand nombre d'aller-retours au sein de la cavité laser.

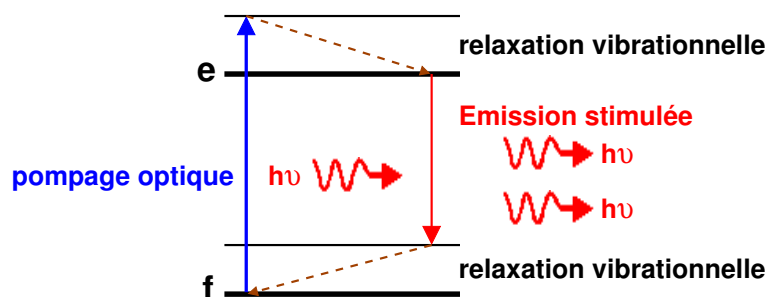


FIG. 6.3 – Principe du laser à quatre niveaux. Les flèches pleines et en pointillés correspondent respectivement à des transitions radiatives et non radiatives.

6.1.3 Émission stimulée par guidage par le gain

L'irradiation d'un film polymère ou d'une solution (dopés par un colorant laser) à l'aide d'un pinceau fin exciteur¹⁰ (figure 6.4) permet une émission guidée par le gain. Ce type d'émission, qui ne nécessite pas l'incorporation de miroir dans le milieu à gain, est également appelé émission

¹⁰L'excitation à l'aide d'un fin pinceau permet d'améliorer la directivité de l'émission stimulée et la réduction de l'intensité seuil.

spontanée amplifiée (ou ASE pour Amplified Spontaneous Emission en anglais). L'ASE résulte de l'amplification de l'émission spontanée, par l'émission stimulée, lors de son "trajet" dans la couche active.

Par ailleurs l'amplification de l'émission spontanée est également accrue grâce à la réflexion (R) aux bords de l'échantillon, au niveau des interfaces air-polymère ($n_{\text{polymère}} \approx 1.5$)

$$R = \left(\frac{n_{\text{polymère}} - n_{\text{air}}}{n_{\text{polymère}} + n_{\text{air}}} \right)^2 \approx 4\%$$

Cependant la présence de l'ASE n'est pas suffisante pour obtenir une émission laser. Ainsi c'est l'absence de cavité résonante qui distingue l'ASE d'une émission laser.

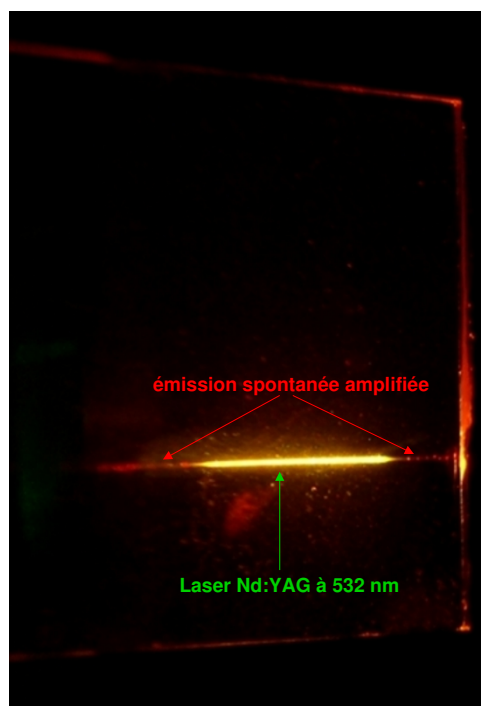


FIG. 6.4 – Principe du guidage par le gain à l'aide d'un pinceau fin excitateur.

6.1.4 La photostabilité

Les paramètres photophysiques en général et la photostabilité en particulier, jouent un rôle prépondérant pour les lasers à colorant mais également pour toutes les applications de la spectroscopie de fluorescence (microscopie confocale et de fluorescence non-linéaire par exemple).

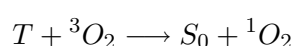
Nous allons dans cette partie nous limiter à la présentation de la photostabilité des colorants

laser incorporés dans les matrices solides. Cependant il est important de noter que la photostabilité en matrice solide est de deux ordres de grandeur supérieure à celle en solution [108].

Un fluorophore ne peut subir qu'un nombre limité de cycles d'absorption et de désexcitation radiative (fluorescence ou émission stimulée). En effet, l'irradiation continue de ces molécules entraîne un photoblanchiment. Ce dernier se caractérise par une photodégradation progressive et irréversible des fluorophores.

Il existe trois causes principales à la photodégradation des molécules de colorants laser. La première est la photodésactivation à partir des états excités, la seconde est la formation de dimères ou d'oligomères et la troisième est la thermodestruction.

La photodésactivation d'un colorant dépend des interactions inter-moléculaires et intra-moléculaires avec les molécules actives environnantes [109, 110]. Ces interactions sont dues à la présence de monomères ou macromolécules réactifs, du dioxygène emprisonné dans la matrice et des impuretés en général. La figure 6.5 permet de mieux cerner le processus de photoblanchiment [111]. Le mécanisme de photodésactivation se fait à partir du premier état singulet et/ou triplet vers un état métastable dit blanchi, car il possède une absorption inférieure en énergie à l'absorption d'origine. Par exemple dans le cas du dioxygène, celui-ci dans son état triplet peut réagir avec une molécule de colorant laser dans un état excité triplet, ce qui provoque la formation d'un dioxygène singulet extrêmement réactif



Ce dioxygène singulet peut alors réagir avec les molécules de colorant laser environnantes, qu'elles soient dans l'état fondamental ou excité.

La photodégradation peut également être due à la présence de dimères ou d'oligomères. En effet, ces derniers absorbent l'irradiation incidente mais ils se désexcitent de manière non-radiative.

Par ailleurs il est également possible qu'il y ait une photodégradation thermique. En effet, la thermoconductivité des polymères étant faible, la chaleur accumulée par la matrice (notamment si la fréquence de répétition du laser est importante) favorise la mobilité des molécules de colorant laser et donc en parallèle la probabilité de réactions avec les molécules actives avoisinantes.

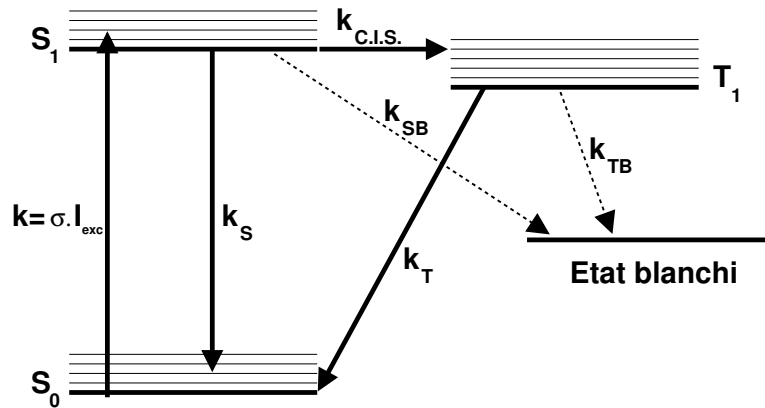


FIG. 6.5 – Mécanisme de photoblanchiment des colorants laser [111]. σ est la section efficace d'absorption et I_{exc} correspond à l'intensité d'excitation. $k_{C.I.S.}$ est le taux de conversion intersystème. k_T est le taux de désactivation de l'état triplet et k_S est le taux de désactivation de l'état singulet S_1 (qui inclut la fluorescence et les conversions internes). Le photoblanchiment du fluorophore (flèches en pointillés) a lieu à partir de l'état singulet excité et/ou à partir de l'état triplet.

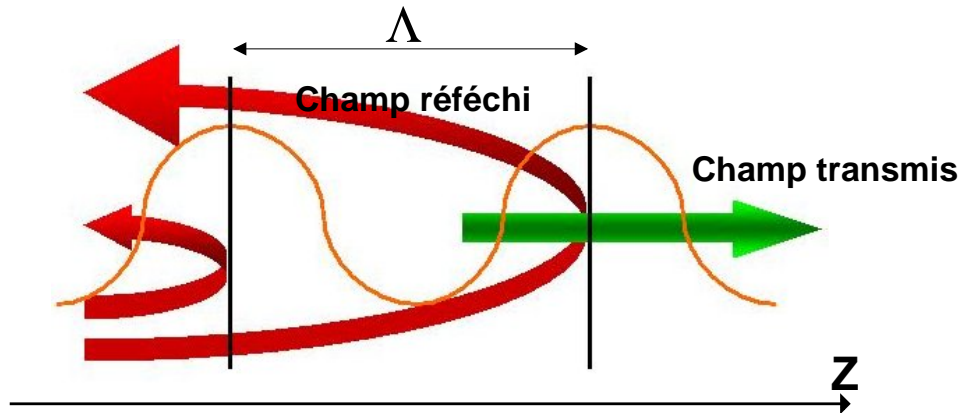
Nous venons de voir que le processus de photoblanchiment est un processus handicapant pour les applications laser. Néanmoins, la chute d'absorption liée au processus de photoblanchiment a des applications intéressantes. Il nous a permis par exemple la réalisation des guides (présentés aux chapitres précédents) par photopolymérisation à un ou deux photons. Le photoblanchiment de molécules azoïques apporte également d'autres applications intéressantes, notamment pour la réalisation des lasers DFB (confère la partie état de l'art des lasers DFB).

6.2 Principe de l'effet de rétroaction distribuée

6.2.1 Sélectivité spectrale

Le concept de laser à rétroaction distribuée ou laser DFB a été introduit en 1971 par Kogelnik et Shank [112, 113]. Ces derniers ont montré la possibilité d'obtenir une émission laser si l'on introduit une structure périodique dans le milieu à gain. La différence majeure, par rapport à un laser conventionnel, provient du fait que pour un laser DFB le processus de rétroaction est obtenu, non pas à l'aide de miroirs, mais par le biais d'une rétrodiffusion de Bragg sur la structure périodique. Cette dernière peut être formée par une variation de l'indice de réfraction (ou de l'épaisseur) dans la zone de gain ou du gain lui-même.

Le principe de l'effet de rétroaction distribuée est illustré sur la figure 6.6. La modulation

FIG. 6.6 – Propagation d'une onde le long d'un réseau de pas Λ .

périodique présente dans le milieu à gain perturbe la propagation des ondes. Ainsi les ondes qui se propagent vers les z positifs sont partiellement réfléchies et donc se couplent avec les ondes qui se propagent vers les z négatifs. Ce couplage devient particulièrement important si les ondes réfléchies interfèrent constructivement avec les ondes transmises. Finalement seules les ondes en phase à l'ordre m avec la structure périodique vont être amplifiées (toutes les autres voient leurs amplitudes diminuées pour cause d'interférences destructives). La condition d'amplification d'une onde est spécifiée par la relation de Bragg

$$n_{\text{eff}}\Lambda = m \frac{\lambda_{\text{Bragg}}}{2} \quad (6.1)$$

où $m=1, 2, \dots$ est l'ordre de diffraction de Bragg et n_{eff} est l'indice de réfraction effectif du milieu.

La longueur d'onde laser émise (λ_{laser}) par ce type de structure périodique est alors donnée par la relation suivante

$$\lambda_{\text{laser}} = \lambda_{\text{Bragg}} = \frac{2n_{\text{eff}}\Lambda}{m} \quad (6.2)$$

6.2.2 Modèle des ondes couplées

La modèle des ondes couplées, introduit par Kogelnik et Shank [114], permet d'expliquer le principe du processus de rétroaction distribuée.

Les calculs qui suivent, obtenus à partir d'une analyse linéaire de ce modèle, sont valides à proximité du seuil de l'émission laser. Des effets non-linéaires comme la saturation du gain ne

sont pas considérés ici.

Le point de départ du modèle est l'équation d'onde scalaire du champ électrique

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} + k^2 E = 0 \quad (6.3)$$

où E est l'amplitude complexe du champ de pulsation ω , qui est supposé indépendant des coordonnées x et y . Les constantes du milieu laser, l'indice de réfraction et le gain, sont également indépendants de x et y , mais varient périodiquement suivant la direction de propagation z . On suppose une modulation spatiale de forme sinusoïdale, soit

$$\begin{aligned} n(z) &= n + n_1 \cos(2\beta_0 z) \\ \alpha(z) &= \alpha + \alpha_1 \cos(2\beta_0 z) \end{aligned} \quad (6.4)$$

où $n(z)$ et $\alpha(z)$ sont les valeurs moyennes de l'indice de réfraction et du gain du milieu. n_1 et α_1 sont les amplitudes de la modulation spatiale.

À la condition de Bragg, la constante de propagation s'écrit

$$\beta_0 = \frac{n\omega_0}{c} = \frac{n\omega}{c} = \frac{2\pi n}{\lambda} \quad (6.5)$$

La modulation spatiale est alors donnée par la relation

$$\frac{\pi}{\beta_0} = \frac{\lambda}{2n} \quad (6.6)$$

où λ est la longueur d'onde dans le milieu.

On suppose que le laser DFB oscille au voisinage de la fréquence de Bragg (ω_0) : $\omega \approx \omega_0$. Le gain est supposé faible sur des distances de l'ordre de la longueur d'onde et il en va de même pour les perturbations de l'indice et du gain, i.e.

$$\begin{aligned} \alpha &\ll \beta_0 = \frac{2\pi n}{\lambda_0} \\ n_1 &\ll n \\ \alpha_1 &\ll \beta_0 \end{aligned} \quad (6.7)$$

On peut alors écrire la relation de dispersion

$$k^2 = \beta^2 + 2i\alpha\beta + 4\kappa\beta \cos(2\beta_0 z) \quad (6.8)$$

où $\beta = \frac{n\omega}{c}$ et κ est la constante de couplage

$$\kappa = \frac{\pi n_1}{\lambda_0} + \frac{1}{2}i\alpha_1 \quad (6.9)$$

Cette constante de couplage est le paramètre central du modèle. En effet, elle caractérise l'efficacité de rétrodiffusion de Bragg de la structure périodique.

La présence d'une perturbation périodique génère en principe une infinité d'ordres diffractés. Cependant, au voisinage de la fréquence de Bragg seuls deux ordres sont en phase et ont des amplitudes significatives. La figure 6.7 présente ces deux ondes contrapropageantes R et S. L'amplitude de ces deux ondes augmente grâce au milieu à gain et par transfert mutuel d'énergie par rétrodiffusion de Bragg.

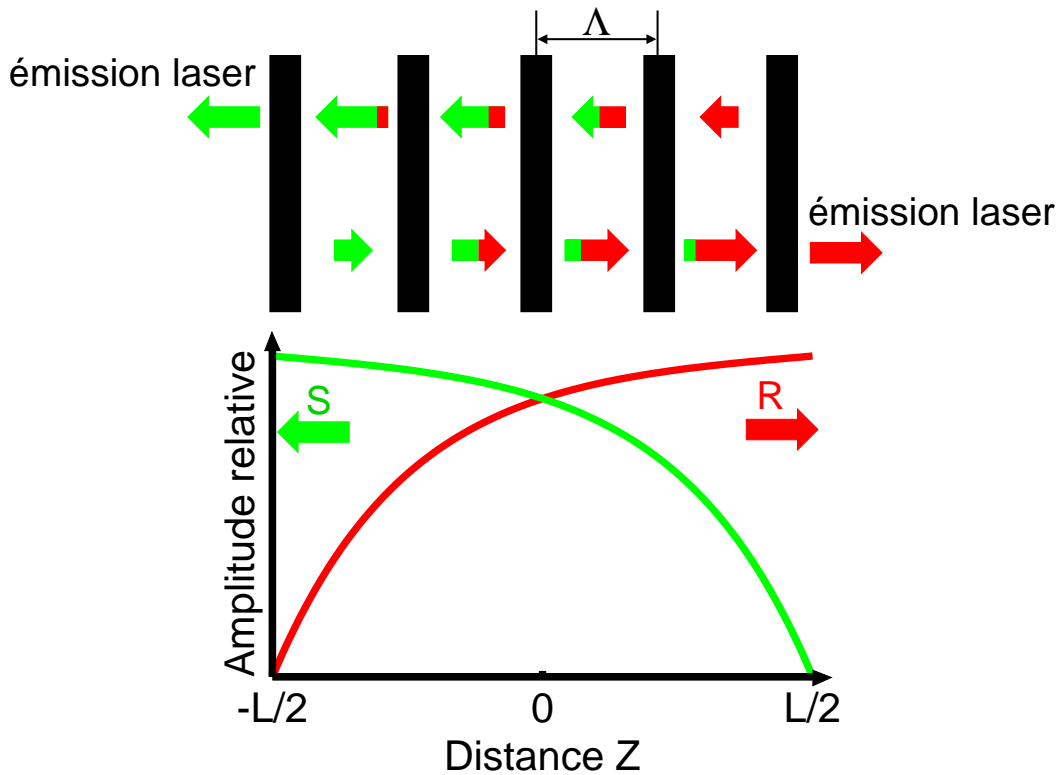


FIG. 6.7 – (a) Illustration d'une oscillation laser dans une structure périodique et (b) amplitude des ondes R et S contrapropageantes selon la direction de propagation.

Finalement, l'expression du champ électrique de l'onde stationnaire est alors la somme des champs de ces deux ondes, soit

$$E(z) = R(z) \exp(-i\beta_0 z) + S(z) \exp(i\beta_0 z) \quad (6.10)$$

où $R(z)$ et $S(z)$ sont les amplitudes complexes des deux ondes contrapropageantes.

Les faibles variations d'amplitude présentées à l'équation 6.7 permettent de négliger les dérivées secondes $\frac{\partial^2 R}{\partial z^2}$ et $\frac{\partial^2 S}{\partial z^2}$. Avec cette hypothèse, en insérant l'équation 6.10 dans l'équation 6.3 et en utilisant la relation de dispersion 6.8, on obtient un système d'équations d'ondes couplées

$$\begin{aligned} -\frac{\beta_0}{\beta} R'(z) + \left(\alpha - i \frac{\beta^2 - \beta_0^2}{2\beta} \right) R(z) &= i\kappa S(z) \\ \frac{\beta_0}{\beta} S'(z) + \left(\alpha - i \frac{\beta^2 - \beta_0^2}{2\beta} \right) S(z) &= i\kappa R(z) \end{aligned} \quad (6.11)$$

On suppose que les ondes se propagent au voisinage de la fréquence de Bragg $\beta \approx \beta_0$. On définit alors δ comme une mesure de l'écart par rapport à la fréquence de Bragg, soit

$$\delta = \frac{\beta^2 - \beta_0^2}{2\beta} \approx \beta - \beta_0 = \frac{n(\omega - \omega_0)}{c} \quad (6.12)$$

Le système d'équations 6.11 s'écrit alors

$$\begin{aligned} -R'(z) + (\alpha - i\delta)R(z) &= i\kappa S(z) \\ S'(z) + (\alpha - i\delta)S(z) &= i\kappa R(z) \end{aligned} \quad (6.13)$$

Pour le modèle, les conditions aux limites imposent que les ondes sont générées avec une amplitude nulle au départ. Soit pour les ondes R et S avec une structure de longueur L

$$R\left(-\frac{1}{2}L\right) = S\left(\frac{1}{2}L\right) = 0 \quad (6.14)$$

Solutions du système d'équations d'ondes couplées

Les solutions générales du système d'équations d'ondes couplées (équation 6.13) sont

$$\begin{aligned} R(z) &= r_1 \exp(\gamma z) + r_2 \exp(-\gamma z) \\ S(z) &= s_1 \exp(\gamma z) + s_2 \exp(-\gamma z) \end{aligned} \quad (6.15)$$

où γ est la constante de propagation complexe qui vérifie l'équation de dispersion

$$\gamma^2 = \kappa^2 + (\alpha - i\delta)^2 \quad (6.16)$$

La symétrie du système impose aux solutions d'être soit symétriques $E(-z)=E(z)$ soit antisymétriques $E(-z)=-E(z)$. Les coefficients r_i et s_i sont alors reliés comme suit : $r_1 = \pm s_2$ et $r_2 = \pm s_1$.

Grâce aux conditions aux limites 6.14 on obtient

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{s_2}{s_1} = \exp(-\gamma L) \quad (6.17)$$

Finalement, les solutions du système d'équations couplées 6.13, qui décrivent la distribution longitudinale des modes de la structure DFB, sont données par

$$\begin{aligned} R(z) &= \sinh \gamma \left(z + \frac{L}{2} \right) \\ S(z) &= \pm \sinh \gamma \left(z - \frac{L}{2} \right) \end{aligned} \quad (6.18)$$

Pour un gain et une constante de couplage donnés, on obtient un ensemble discret de valeurs propres γ .

Ensuite, on introduit les solutions de l'équation 6.18 dans l'équation 6.13. Puis, en effectuant la somme et la différence des équations et en simplifiant par les facteurs communs $\cosh(\gamma z)$ et $\sinh(\gamma z)$ on obtient

$$\begin{aligned} -\gamma \sinh \left(\frac{\gamma L}{2} \right) + (\alpha - i\delta) \cosh \left(\frac{\gamma L}{2} \right) &= \pm i\kappa \cosh \left(\frac{\gamma L}{2} \right) \\ -\gamma \cosh \left(\frac{\gamma L}{2} \right) + (\alpha - i\delta) \sinh \left(\frac{\gamma L}{2} \right) &= \mp i\kappa \sinh \left(\frac{\gamma L}{2} \right) \end{aligned} \quad (6.19)$$

en combinant ces deux expressions, on obtient

$$\begin{aligned}\gamma + (\alpha - i\delta) &= \pm i\kappa \exp(-\gamma L) \\ \gamma - (\alpha - i\delta) &= \mp i\kappa \exp(\gamma L)\end{aligned}\tag{6.20}$$

en sommant ces deux dernières équations, on aboutit à une équation transcendante pour les valeurs propres de γ

$$\kappa = \mp i \frac{\gamma}{\sinh(\gamma L)}\tag{6.21}$$

Pour chaque valeur de γ il y a une constante de gain au seuil α et une fréquence de résonance δ associées. Ces constantes sont obtenues en soustrayant les équations 6.20 et en remplaçant κ par son expression 6.21, soit

$$\alpha - i\delta = \gamma \coth(\gamma L)\tag{6.22}$$

Cette solution des équations des ondes couplées donne les modes (au seuil) de la structure DFB. Ainsi pour une longueur et une constante de couplage données, chaque mode possède un seuil de gain et une fréquence de résonance caractéristiques.

6.2.3 Nature de l'émission laser : approximation à fort gain et à faible gain

Cette section est consacrée à déterminer l'influence de la nature du couplage, par l'indice ou le gain, sur l'émission laser (monomode ou non). Pour cela, Kogelnik et Shank [114] ont effectué des approximations sur le modèle des ondes couplées.

Approximation à fort gain

Dans le cas de l'approximation à fort gain $\alpha \gg \kappa$, l'équation de dispersion de γ (6.16) peut s'écrire

$$\gamma \approx \alpha - i\delta\tag{6.23}$$

En insérant cette dernière équation dans la première relation du couple d'équations 6.19 on aboutit à

$$2(\alpha - i\delta) \approx \pm i\kappa \exp((\alpha - i\delta)L)\tag{6.24}$$

La comparaison des phases dans l'équation 6.24 donne la condition de résonance pour $\delta \ll \alpha$ au voisinage de la fréquence de Bragg $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$

$$\delta L \approx \left(q + \frac{1}{2} \right) \pi + \text{phase}(\kappa) \quad (6.25)$$

où q est un nombre entier. En remplaçant δ par son expression en fonction des fréquences de résonance ν et ν_0 , on obtient

$$\frac{\nu - \nu_0}{\frac{c}{2nL}} \approx \left(q + \frac{1}{2} \right) \pi + \text{phase}(\kappa) \quad (6.26)$$

Cette dernière équation fait apparaître que les résonances sont espacées de $\frac{c}{2nL}$ comme pour une cavité à deux miroirs de longueur L .

Pour un couplage par l'indice (κ réel) il n'y a pas de résonance à la fréquence de Bragg. L'émission est alors composée de deux modes (de même seuil) espacés de $\frac{c}{2nL}$ et situés de part et d'autre de la fréquence de Bragg. En effet, pour $q = 0$ on a

$$\nu = \nu_0 + \frac{1}{2} \frac{c}{2nL} \quad (6.27)$$

Par contre pour un couplage par le gain (κ imaginaire pur), il y a une émission monomode exactement à la fréquence de Bragg. En effet, pour $q = 0$ on a

$$\nu = \nu_0 \quad (6.28)$$

Approximation à faible gain

Dans le cas de l'approximation à faible gain $\alpha \ll \kappa$, il faut traiter séparément le couplage par l'indice et le couplage par le gain. Pour cela il faut séparer les parties réelles et imaginaires des équations 6.21 et 6.22, effectuer ensuite des développements limités autour de $\alpha = 0$. Pour un couplage par l'indice, les fréquences de résonance sont espacées de κ et il n'y a pas de résonance à la fréquence de Bragg. Par contre pour un couplage par le gain il y a une résonance exactement à la fréquence de Bragg (comme dans le cas de l'approximation à fort gain).

6.2.4 Les conditions de seuil et la largeur spectrale de l'émission laser

Le modèle linéaire des ondes couplées permet également de déterminer les conditions de seuil et la largeur spectrale de l'émission laser [112].

Ainsi dans le cas de l'approximation à fort gain $\alpha \gg \kappa$, la condition de seuil de l'oscillation laser est donnée par la valeur absolue de l'équation 6.24 multipliée par son complexe conjugué, soit

$$4(\alpha^2 + \delta^2) \approx \kappa \kappa \exp(2\alpha L) \quad (6.29)$$

Autour de la fréquence de Bragg ($\delta \approx 0$), en insérant l'expression de κ (6.9) dans l'équation 6.29 on obtient

$$4\alpha^2 \exp(-2\alpha L) \approx \left(\frac{\pi n_1}{\lambda}\right)^2 + \frac{\alpha_1^2}{4} \quad (6.30)$$

Dans le cas où il y a uniquement une modulation d'indice, avec $G = \exp(2\alpha L)$, la condition de seuil se limite à

$$n_1 = \frac{\lambda}{L\pi} G^{-\frac{1}{2}} \ln G \quad (6.31)$$

Par contre, si la modulation périodique est uniquement sur le gain, on obtient

$$\frac{\alpha_1}{\alpha} = 4G^{-\frac{1}{2}} \quad (6.32)$$

Lorsque le gain dépasse l'énergie seuil d'un facteur deux, la largeur spectrale $\Delta\lambda$ peut être approximativement donnée par la relation suivante

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\lambda}{4\pi n L} \ln G \quad (6.33)$$

où L correspond à la taille de la structure. Cette dernière relation fait apparaître que la sélectivité spectrale est inversement proportionnelle à la longueur de la structure périodique.

Afin d'illustrer les équations 6.31, 6.32 et 6.33, supposons une formulation composée du colorant rhodamine 6G (avec un gain $G=100$ [115]) dispersé dans nos photopolymères (avec un indice $n \approx 1.5$). Supposons par ailleurs une modulation périodique de longueur $L=10$ mm et une longueur d'onde d'émission vers $\lambda=630$ nm. La condition de seuil pour une modulation uniquement

de l'indice (équation 6.31) impose alors $n_1 \geq 10^{-5}$. Cette variation d'indice est faible et donc accessible par bon nombre d'approches. Ainsi, les photopolymères que nous utilisons sont des candidats à l'obtention d'émission laser puisque $n_1 \approx 10^{-2}$.

Dans le cas où l'on a une modulation uniquement du gain (équation 6.32), les conditions de seuil imposent une variation d'amplitude de 40%. Ces variations d'amplitudes peuvent être obtenues par exemple à l'aide de montages interférométriques.

Pour la formulation citée, on obtient en utilisant l'équation 6.33 une largeur spectrale $\Delta\lambda \approx 10^{-2}\text{nm}$, ce qui est beaucoup plus faible que la résolution de notre spectromètre (1 nm).

6.3 État de l'art des lasers à rétroaction distribuée

6.3.1 Matériaux et procédés de fabrication

Kogelnik et Shank [112] ont apporté la preuve expérimentale de l'effet de rétroaction distribuée, en introduisant une structure permanente dans une couche de gélatine dopée avec la rhodamine 6G. Depuis cette découverte, les lasers DFB, ont été élaborés notamment en utilisant des matériaux semiconducteurs, mais également des sol-gels, des polymères ou plus récemment des polymères conjugués¹¹ (semiconducteurs). Si les polymères sont des isolants électriques, les polymères conjugués, quant à eux, conduisent l'électricité. Ils combinent les propriétés des semiconducteurs et un procédé de fabrication flexible, identique au polymère conventionnel. Les polymères conjugués qui ont été principalement utilisés pour la fabrication des LEDs (pour Light-Emitting Diodes), présentent également un grand intérêt pour l'élaboration des lasers DFB, en tant que milieu à gain.

A ce jour, il existe principalement trois procédures de fabrication pour les lasers DFB : la photolithographie, la lithographie dite douce (le micromoulage ou l'emboutissage) et l'interférométrie (dispositif holographique).

La photolithographie est un procédé qui consiste à dupliquer, à l'aide d'un masque, un motif

¹¹Le prix nobel de chimie fut décerné en 2000 à Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa pour leur découverte et leur étude des polymères conjugués.

de forme géométrique bien définie (périodique dans le cas des lasers DFB) sur un substrat. La photolithographie est suivie d'une étape de gravure, qui correspond à un enlèvement sélectif pour produire la structure souhaitée.

En 1973, Nakamura *et al.* [116] ont réalisé le premier laser DFB semiconducteur (la gravure a été effectuée dans du GaAs). Quatre années plus tard Matsuda *et al.* [117] ont structuré un substrat de verre, par gravure ionique réactive (ou RIE, en anglais pour Reactive Ion Etching), sur lequel ils ont déposé par spin-coating une couche de polyuréthane dopée avec de la Rhodamine 6G. Plus récemment McGehee *et al.* [118] ont structuré un substrat en silice par RIE, puis déposé le polymère conjugué par spin-coating¹². Holzer *et al.* [119] ont quant à eux structuré un substrat de silicium par gravure à l'aide d'un faisceau d'ions réactifs (ou RIBE, en anglais pour Reactive Ion Beam Etching), puis déposé le polymère conjugué par spin-coating.

Depuis moins d'une dizaine d'années une autre approche s'est fortement développée : la lithographie dite douce (soft lithography en anglais). Cette procédure qui consiste en général en une compression mécanique du matériau, apparaît être une alternative très prometteuse pour la structuration des polymères [120]. Le micromoulage et l'emboutissage sont des exemples de techniques classées sous le nom générique de lithographie douce, car dans les deux cas un moule en élastomère transfère un motif aux polymères. Une procédure consiste à faire de l'emboutissage à chaud [121], où le polymère semiconducteur est chauffé au-dessus de sa T_g (température de transition vitreuse) puis pressé contre un support structuré, afin de transférer la périodicité voulue. Une autre approche est le micromoulage assisté par un solvant. Cette technique a permis à Lawrence *et al.* [122] la réalisation d'une structure périodique en deux minutes. Kallinger *et al.* [123] ont structuré quant à eux par embossage UV, un substrat constitué de poly(éthylène téréphtalate) et d'une couche acrylique photosensible, puis déposé le polymère semiconducteur par spin-coating.

La troisième approche pour la réalisation de lasers DFB utilise l'interférométrie. Cette dernière permet d'obtenir une modulation périodique du gain et/ou de l'indice. La modulation

¹²Le spin-coating permet d'obtenir une couche mince en étalant une goutte de la solution à déposer sur le substrat, par rotation de celui-ci.

périodique de la zone de gain à l'aide d'un procédé interférométrique a été développée en milieu liquide dès 1971 par Shank *et al.* [113]. Cette approche a été appliquée pour la première fois à un film de polymère (PMMA : polyméthacrylate de méthyle dopé avec du pérylène red) par Wadsworth *et al.* [124] et par Zhu et Lo [125] pour une matrice sol-gel.

Nous venons de voir que l'excitation d'un échantillon par le biais de deux faisceaux interférant, pouvait induire une modulation du gain. Mais il est également possible de moduler l'indice de réfraction, dans la zone de gain.

Ainsi une des approches les plus prometteuses pour la réalisation de lasers DFB consiste à utiliser des molécules azoïques. La particularité d'une molécule azoïque est due à la double liaison -N=N- qui lui confère deux formes isomères, la forme Trans et la forme Cis. Le passage de la forme Trans à la forme Cis peut être induit optiquement et le passage inverse est induit optiquement et/ou thermiquement. Il est maintenant bien établi que l'excitation de ces molécules, à l'aide de deux faisceaux interférant, induit une isomérisation qui est suivie d'une relaxation thermique aboutissant à leur réorientation. Le principe de cette orientation photoinduite est le suivant : initialement, l'irradiation de ces molécules entraîne une orientation préférentielle selon l'axe de polarisation du faisceau laser. Ensuite, les molécules azoïques vont se réorienter dans une direction perpendiculaire à cet axe de polarisation [126]. Cette réorientation photoinduite est due aux cycles successifs d'isomérisation Trans-Cis-Trans, dont chacun permet une rotation vers la direction qui minimise l'interaction avec le champ excitateur.

Par ailleurs, l'irradiation de telles molécules peut entraîner également une modification de la surface du film [127]. Ce dernier résultat est très étonnant puisqu'il implique un substantiel transfert de masse et cela à une température bien inférieure à la température de transition vitreuse. C'est dans ce contexte qu'en 2001, Rocha *et al.* ont élaboré un laser DFB à partir d'une matrice composée de PMMA et de molécules azoïques. Ils ont obtenu une modulation périodique de l'indice de réfraction et de l'épaisseur à l'aide d'un interféromètre de Lloyd. En 2005 Ubukata *et al.* [128] ont complété l'étude de Rocha *et al.*, en montrant que cette modulation périodique est réversible.

Il existe d'autres approches possibles pour moduler périodiquement l'indice de réfraction en vue de l'élaboration d'un laser DFB. Ainsi Kranzelbinder *et al.* [129], en irradiant en UV un photopolymère à l'aide d'un procédé holographique ont également obtenu un contraste d'indice.

Dans notre groupe nous avons également proposé une nouvelle approche qui consiste à utiliser le processus de photopolymérisation [130] (nous étudierons ce procédé dans la partie “effet de rétroaction distribuée dynamique”).

6.3.2 Les paramètres influant sur l'émission laser

L'émission laser est fonction de la polarisation du faisceau excitateur. Ainsi en 2001 Kranzelbinder *et al.* [131], en utilisant un interféromètre de Lloyd, ont montré que l'intensité d'émission est maximale en polarisation “s” et minimale en polarisation “p”.

Trois années plus tard Wright *et al.* [132] ont enrichi l'étude sur la sensibilité de l'émission laser vis-à-vis de la polarisation du faisceau pompe. Ils ont proposé un modèle qui décrit l'influence sur le seuil d'émission laser de la distribution d'orientation des colorants laser dans les films polymériques. En effet, les films polymériques déposés par spin coating, ont leurs chaînes alignées de préférence parallèlement au plan du substrat. Cela impose aux molécules de colorant laser à être également dans ce plan. Par contre l'orientation des colorants dans ce plan est isotrope.

De nombreuses études ont montré la possibilité d'obtenir, dans les films polymériques, une émission laser DFB multimode. Cette dernière, qui se justifie par la théorie d'un guide plan asymétrique, est la signature des modes transverses qui se propagent dans le film. Ainsi en 2002 Kranzelbinder *et al.* [133] ont observé un ou deux modes TE (Transverse Électrique) suivant l'angle d'interférence d'un dispositif de Lloyd. Suivant la même approche Sobel *et al.* [134] ont également observé plusieurs modes TE, dont le nombre était fonction de l'épaisseur du film. Lors de ces deux études, les auteurs ont exclusivement observé des modes TE car la structure périodique était donnée par une modulation de l'intensité (c'est-à-dire du gain) et non de la polarisation. Par contre d'autres auteurs ont observé la présence de modes TE et TM (Transverse Magnétique). Ainsi Lo *et al.* [135] ont fait varier l'angle (de 0 à 90°) entre la direction de polarisation de deux faisceaux interférant. Dans le cas d'une modulation purement d'intensité (0°), ils ont observé un seul mode : un mode TE. En revanche, dans le cas d'une modulation de la polarisation (90°), ils ont observé deux modes : un TE et un TM. Suivant la même approche Ye *et al.* [136] ont remarqué que le seuil d'émission laser était trois fois plus important avec une modulation de polarisation qu'avec une modulation d'intensité.

Nous venons de voir que l'efficacité laser dépendait de la polarisation du faisceau pompe, mais elle dépend également de son confinement dans la couche active. Dumarcher *et al.* [137] ont montré qu'une diminution du confinement des modes de propagation transverses au niveau du film polymérique entraîne une augmentation du seuil d'émission laser et une réduction de l'intensité laser, pour un même faisceau pompe incident. Le confinement de ces modes est fonction de la différence d'indice de réfraction entre la couche active laser et le substrat. Dumarcher *et al.* ont par exemple montré que pour un même substrat en verre, l'utilisation du PVK (ou polyvinylarbazole d'indice $n \approx 1.6$) améliore de deux ordres de grandeur l'intensité laser par rapport à une formulation composée avec du PMMA ($n \approx 1.5$).

6.3.3 Effet de rétroaction distribuée dynamique

Depuis l'avènement des lasers DFB, la pertinence d'une approche a souvent été jugée par rapport à la possibilité d'accorder la longueur d'onde d'émission sur toute la zone de gain. L'accordabilité de l'émission laser est possible en jouant soit sur l'indice de réfraction effectif n_{eff} du matériau, soit sur le pas de la structure périodique Λ (confère l'équation 6.2).

Dès 1971 Shank *et al.* [113] ont démontré la possibilité d'obtenir un effet de rétroaction distribuée dynamique à l'aide des franges d'interférence de deux faisceaux pompes focalisés dans une solution contenant de la rhodamine 6G. L'accordabilité de l'émission laser était alors simplement obtenue en changeant l'angle entre les deux faisceaux pompes.

L'indice de réfraction effectif dépend de la température du milieu. En 2000 Zhu et Lo [138] ont réalisé un laser DFB accordable en faisant varier la température d'un matériau (de 21°C à 98°C), composé de la Rhodamine 6G dispersée dans une matrice sol-gel ou dans du PMMA. La variation d'épaisseur des films DFB modifie l'indice de réfraction effectif, pour un pas Λ fixé, et permet par conséquent une modification de la longueur d'onde d'émission. En 2001 à l'aide d'un polymère semiconducteur Riechel *et al.* ont obtenu une accordabilité sur 44 nm, en variant l'épaisseur de 120 à 435 nm. Trois ans plus tard, suivant la même approche, Heliotis *et al.* [139] ont obtenu une accordabilité sur 75 nm.

La variation du pas de la structure périodique permet également d'accorder l'émission laser. Matsuda *et al.* [117] ont réalisé une structure périodique en forme d'éventail avec un pas variable. L'accordabilité est obtenue en balayant la zone d'excitation le long de l'éventail. Depuis peu il

existe une approche particulièrement prometteuse qui consiste à fabriquer un laser DFB à base de cristaux liquides, dont le pas du réseau périodique peut être varié soit en appliquant une pression mécanique (élongation/compression) [140, 141] soit un champ électrique extérieur [142, 143].

Cependant, la méthode la plus répandue pour obtenir une émission laser accordable est l'interférence optique. En effet, cette dernière permet l'obtention d'une émission monomode (puisque le couplage est dû essentiellement au gain) et l'accordabilité continue sur toute la zone de gain. Différents montages interférométriques ont été proposés pour les lasers DFB. Ainsi Gale *et al.* [144] ont apporté des améliorations au premier montage interférométrique proposé par Shank *et al.* [113] en 1971, qui permettent un meilleur contrôle des caractéristiques du faisceau excitateur.

Pour notre part, nous avons utilisé l'interféromètre de Lloyd. En effet, il a l'avantage d'être un dispositif compact et il permet d'obtenir un effet de rétroaction distribuée dynamique rapide.

L'interféromètre de Lloyd

L'interféromètre de Lloyd (voir figure 6.8 (a)) est constitué d'un miroir placé à 90° de la couche active. Le faisceau laser arrive exactement centré par rapport à l'axe de rotation du dispositif, tel que les parties gauche et droite du faisceau soient respectivement au niveau de la couche active et du miroir. La partie droite est alors réfléchiée et interfère (voir figure 6.8 (b)) au niveau de l'échantillon avec la partie gauche du faisceau laser.

Les interférences sont possibles car la durée des impulsions (10 ns pour nos expériences) est supérieure au décalage temporel entre les parties gauche et droite du faisceau. Ce décalage temporel varie de 0 à 50 ps pour une distance d'interaction $\epsilon \approx 1$ cm.

Nous déterminons maintenant les paramètres qui influent sur la périodicité de la modulation obtenue. A cet égard nous définissons les vecteurs d'ondes \vec{k}_1 et \vec{k}_2 associés respectivement à l'onde 1 et 2 représentés sur la figure 6.8 (b)

$$\begin{cases} \vec{k}_1 &= k (\sin \theta \vec{e}_x - \cos \theta \vec{e}_y) \\ \vec{k}_2 &= k (-\sin \theta \vec{e}_x - \cos \theta \vec{e}_y) \end{cases}$$

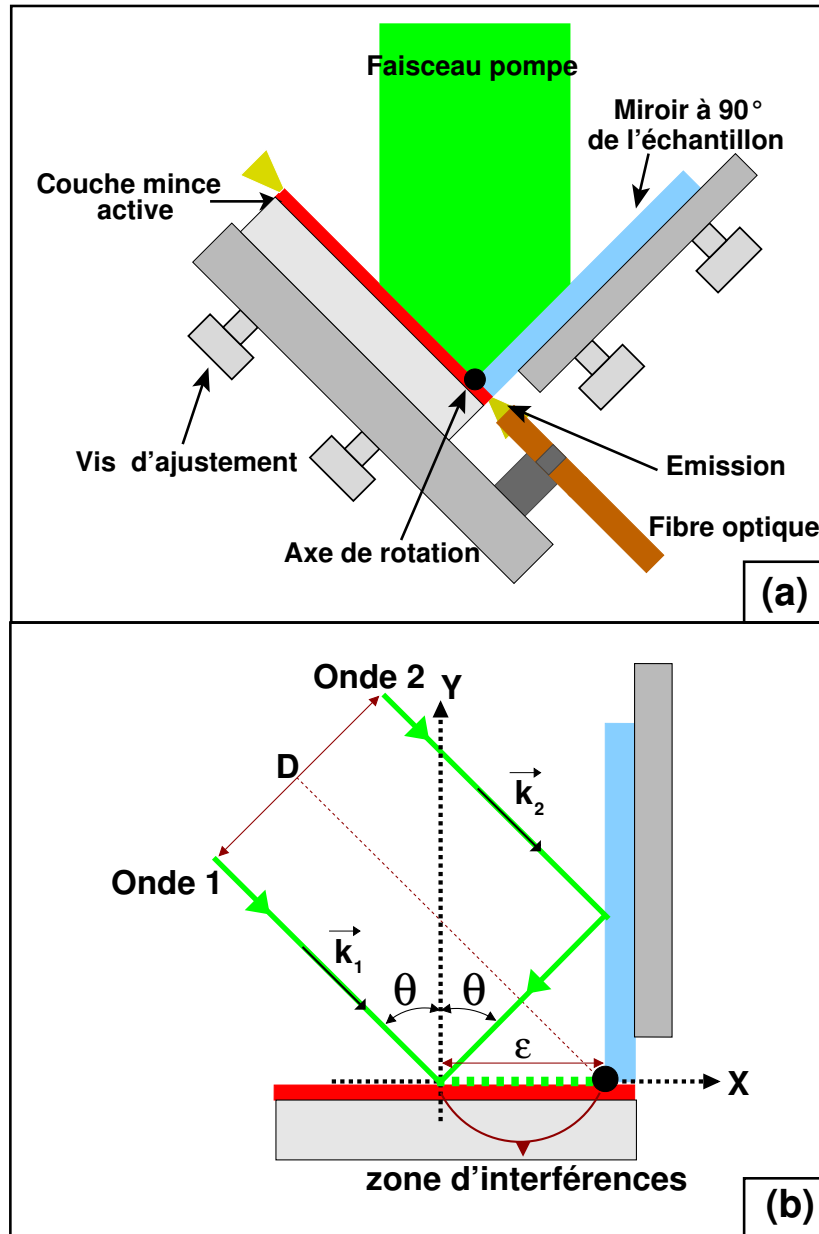


FIG. 6.8 – Interféromètre de Lloyd : effet de rétroaction distribuée dynamique. (a) Schéma du montage et (b) son principe.

Les expressions des champs pour ces deux ondes sont données par les relations suivantes

$$\begin{cases} \vec{E}_1 &= \vec{E}_0 \exp\left(i(\omega t - \vec{k}_1 \cdot \vec{r})\right) \\ \vec{E}_2 &= \vec{E}_0 \exp\left(i(\omega t - \vec{k}_2 \cdot \vec{r})\right) \end{cases}$$

L'expression du champ total en un point donné est alors la somme des deux champs, soit

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E}_0 \exp\left(i(\omega t - \vec{k}_1 \cdot \vec{r})\right) + \vec{E}_0 \exp\left(i(\omega t - \vec{k}_2 \cdot \vec{r})\right) \\ &= \vec{E}_0 \exp(i\omega t) (\exp(-ik(x \sin \theta - y \cos \theta)) + \exp(ik(x \sin \theta + y \cos \theta))) \end{aligned}$$

L'expression de l'intensité lumineuse ($I \propto E \cdot E^*$), suivant le plan $y=0$, est alors donnée par

$$\begin{aligned} I(x) &= E_0^2 (2 + \exp(2ikx \sin \theta) + \exp(-2ikx \sin \theta)) \\ &= 2E_0^2 (1 + \cos(2kx \sin \theta)) \end{aligned}$$

Nous avons dans ce cas des interférences constructives si $2kx \sin \theta = 2n\pi$ (avec n entier). La norme du vecteur d'onde \vec{k} est reliée à la longueur d'onde de pompe λ_{pompe} par $k = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{pompe}}}$.

L'interfrange Λ est alors donnée par la relation suivante

$$\Lambda = \frac{\lambda_{\text{pompe}}}{2 \sin \theta}$$

Finalement, en injectant la relation de Bragg 6.2 dans cette dernière équation on obtient

$$\lambda_{\text{émis}} = \frac{n_{\text{eff}} \lambda_{\text{pompe}}}{m \sin \theta} \quad (6.34)$$

L'effet de rétroaction distribuée dynamique est alors simplement obtenu en variant l'angle θ .

Réalisation d'un laser DFB à l'aide de l'interféromètre de Lloyd

Dans notre équipe nous avons réalisé un laser DFB tout plastique, composé d'un photopolymère dopé avec la rhodamine 6G [130]. Lors de ce travail nous avons proposé une nouvelle méthode pour la fabrication d'une structure périodique permanente, utilisant la polymérisation

induite par la figure d'interférences créée par le dispositif de Lloyd. Le taux de polymérisation de l'échantillon dépend de l'intensité incidente et de plus le processus de polymérisation implique un transfert de masse vers les régions où l'intensité laser est la plus importante. Finalement, les franges d'interférences vont induire une variation structurale périodique de la polymérisation et donc de l'indice de réfraction.

Nous avons adopté deux approches distinctes pour générer une émission laser monomode. Lors de la première approche nous avons utilisé l'interféromètre de Lloyd de façon permanente. Nous avons observé dans un premier temps la diminution de l'intensité laser (pour un angle donné de l'interféromètre) avec le nombre d'impulsions laser. Cette diminution est due au processus de photodégradation. Dans un deuxième temps, en ajustant l'interféromètre de Lloyd nous avons montré la possibilité d'une émission laser monomode accordable sur toute la zone de gain du colorant laser.

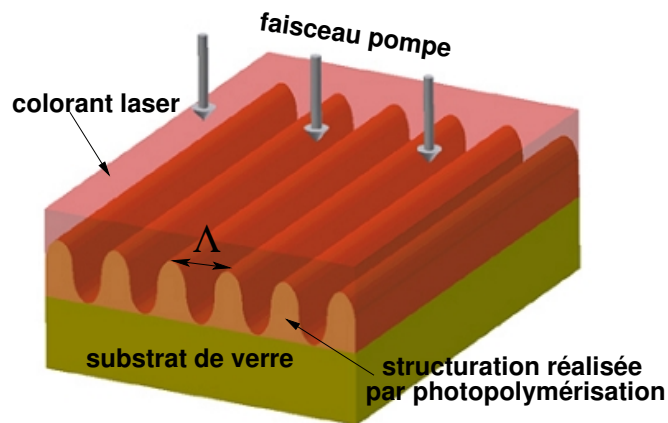


FIG. 6.9 – Structuration périodique réalisée par photopolymérisation, en vue de l'élaboration d'un laser DFB plastique [130].

La seconde approche pour la fabrication du laser DFB se déroule en trois étapes. La première étape consiste à réaliser une structure permanente (de l'indice de réfraction) en induisant la photopolymérisation via l'interféromètre de Lloyd. La deuxième étape consiste à déposer uniquement le colorant laser sur la structure périodique.

La troisième et dernière étape consiste à exciter la structure périodique obtenue lors des deux étapes précédentes (voir figure 6.9).

Cette seconde approche nous a permis d'obtenir également une émission laser monomode. La longueur d'onde d'émission laser peut être contrôlée en changeant le pas du réseau, lors de la première étape de fabrication.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation du laser à rétroaction distribuée (DFB). Ainsi, après avoir donné quelques généralités sur le colorant laser, nous avons présenté le principe de l'effet DFB. Finalement nous avons fait le point sur l'état de l'art des lasers DFB. Ceci a permis au lecteur, nous l'espérons, d'avoir un aperçu du nombre impressionnant d'approches qui ont été développées pour élaborer les lasers DFB.

Chapitre 7

Émission laser multimode

Sommaire

7.1	Présentation de l'émission laser aléatoire	132
7.2	Caractérisation des échantillons	133
7.2.1	Les composants structurels du laser	133
7.2.2	La photopolymérisation	134
7.3	Dispositif expérimental	136
7.4	Évolution dynamique de l'émission des films dopés	137
7.4.1	Évolution de l'intensité d'émission	137
7.4.2	Évolution spectrale de l'émission	137
7.5	Rôle de la photopolymérisation dans le processus d'émission laser multimode	140
7.6	Origine de l'émission laser multimode	141
7.6.1	Influence de l'épaisseur des échantillons sur l'émission laser	141
7.6.2	Observation d'émission laser multimode sans photoamorceur	143

Dans ce chapitre, nous présentons la possibilité d'obtenir une émission laser multimode, dans une matrice dopée avec le colorant laser DCM, sans qu'aucune structure ne soit préalablement inscrite dans l'échantillon. Plusieurs questions se posent au sujet de cette émission laser insoupçonnée. Faut-il la considérer comme une émission laser aléatoire? Quel est le rôle de la photopolymérisation? Quelle est son origine?

7.1 Présentation de l'émission laser aléatoire

La possibilité d'obtenir une émission laser aléatoire a été observée dans les poudres polycristallines (ZnO ou GaN) [145, 146, 147] et pour des films organiques [148, 149]. Une autre approche pour obtenir une émission laser aléatoire consiste à disperser des centres diffusants (des particules de ZnO ou TiO₂, des sphères de silice . . .) dans des matrices organiques/inorganiques [150, 151, 152].

Il existe deux types d'émissions laser aléatoires, l'émission spontanée amplifiée (ASE) souvent référencée comme une émission laser aléatoire avec une rétroaction non résonante et l'émission laser aléatoire proprement dite qui est à rétroaction résonante. La distinction entre l'ASE et

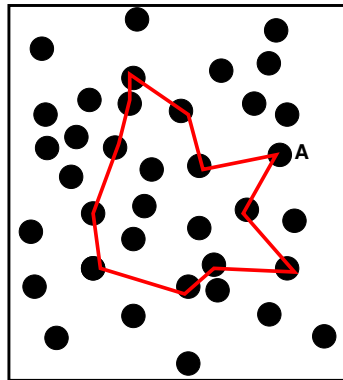


FIG. 7.1 – Représentation schématique d'un système 2D, avec un point source A, qui possède des centres diffusants (les sphères). Si le libre parcours moyen des photons est suffisamment court, une diffusion récurrente de la lumière peut se produire et ainsi conduire à la formation d'une cavité.

l'émission laser aléatoire n'est pas toujours évidente à déterminer. Cao *et al.* [153] ont proposé un modèle théorique qui prévoit que la transition entre l'ASE et l'émission laser aléatoire est dictée par l'augmentation de la densité de centres diffusants dans le milieu. Ce modèle a été confronté à des mesures expérimentales. En effet, Cao *et al.* ont augmenté continûment la diffusion du milieu

(en jouant sur la concentration des particules ZnO dispersées dans du méthanol) et mesuré le libre parcours moyen à l'aide d'une expérience CBS (Coherent Back-scattering). Quand le libre parcours moyen est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde, le photon peut retourner au centre diffusant initial et ainsi former une boucle fermée qui constitue une cavité (voir figure 7.1). Finalement, si l'amplification est supérieure aux pertes le long de cette boucle, une émission laser avec rétroaction résonante apparaît.

7.2 Caractérisation des échantillons

7.2.1 Les composants structurels du laser

La formulation que nous avons utilisée est composée d'une matrice photopolymérisable (les molécules (a), (b) et (c) de la figure 7.2 et du colorant laser DCM (figure 7.2 (d)) à 0.2 % en masse. La matrice photopolymérisable est celle que nous avons également utilisée pour les guides

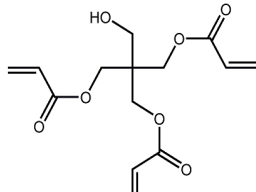
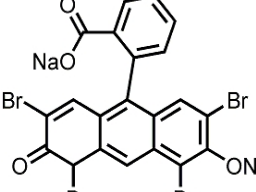
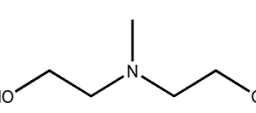
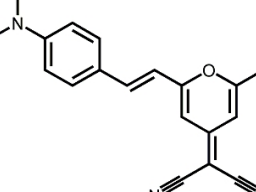
 <p style="text-align: right;">(a)</p>	<p>Monomère : PETA (pentaérythritol triacrylate) M=298 g. /mol</p>
 <p style="text-align: right;">(b)</p>	<p>Amorceur : Eosine Y (sel disodium 2',3',5',7'-Tetrabromofluorescéine) M=692 g. /mol</p>
 <p style="text-align: right;">(c)</p>	<p>Co-amorceur : MDEA (N-méthyl diéthanolamine) M=119.2 g. /mol</p>
 <p style="text-align: right;">(d)</p>	<p>Colorant laser : DCM (4-(dicyano méthylène)-2-méthyl-6-(p-diméthyl aminostryril)-4H-pyran) M=303.4 g. /mol</p>

FIG. 7.2 – Matrice pour l'effet laser. La formulation est composée d'une matrice photopolymérisable, composée de trois molécules (a), (b) et (c), dopée avec le colorant laser DCM (d).

d'ondes réalisés par auto-inscription.

La formulation est placée entre deux lames de verre. Ensuite, nous procédons à une prépolymérisation de 5 minutes (sous lampe blanche) afin d'augmenter la viscosité. Finalement, la lame supérieure est enlevée et on obtient une couche de l'ordre de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

7.2.2 La photopolymérisation

Le processus de photopolymérisation est caractérisé par deux propriétés optiques :

- l'augmentation de l'indice de réfraction (figure 7.3) due à la densification,
- et la diminution du pic d'absorption vers 525 nm de la formulation (figure 7.4(a)).

Au cours du processus de photopolymérisation, il y a une augmentation de l'indice de réfraction de la matrice. Si l'ensemble des monomères sont utilisés, la polymérisation est complète et l'indice varie alors de 1.485 à 1.51 (figure 7.3).

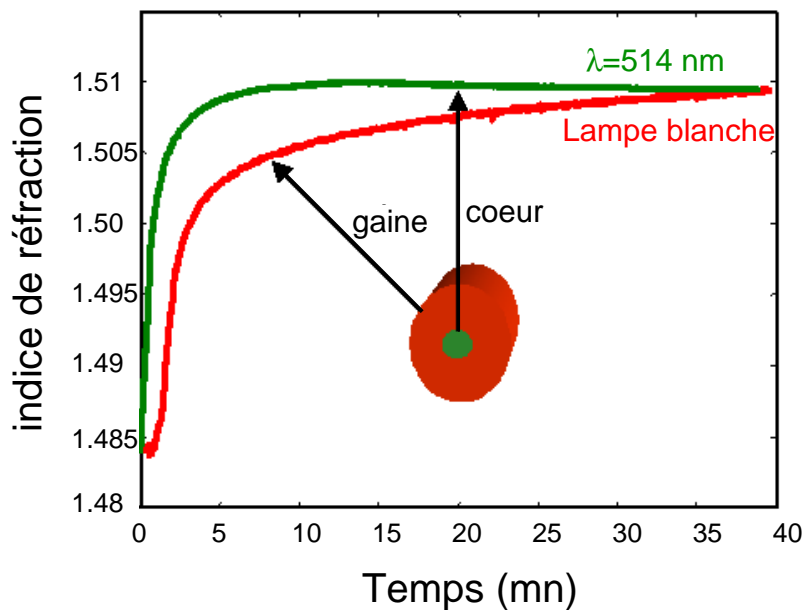


FIG. 7.3 – Évolution de l'indice de réfraction de la formulation au cours de la photopolymérisation, avec un laser à 514 nm et sous une lampe blanche, respectivement en vert et rouge.

La figure 7.4(a) montre l'évolution temporelle de l'absorption d'un échantillon uniquement constitué de la matrice photopolymérisable (sans le colorant laser). La diminution de l'absorption est due au processus de photoblanchiment de la matrice (processus décrit au chapitre précédent).

La figure 7.4(b) montre l'évolution du spectre d'absorption lorsqu'on ajoute la DCM à la matrice photopolymérisable. On peut remarquer que le photoblanchiment du couple éosine Y et MDEA (confère la flèche de la figure 7.4(b)) est bien plus rapide que celui de la DCM. Ainsi, lorsque la photopolymérisation est complète, le film contient encore une proportion de molécules de colorant laser actives.

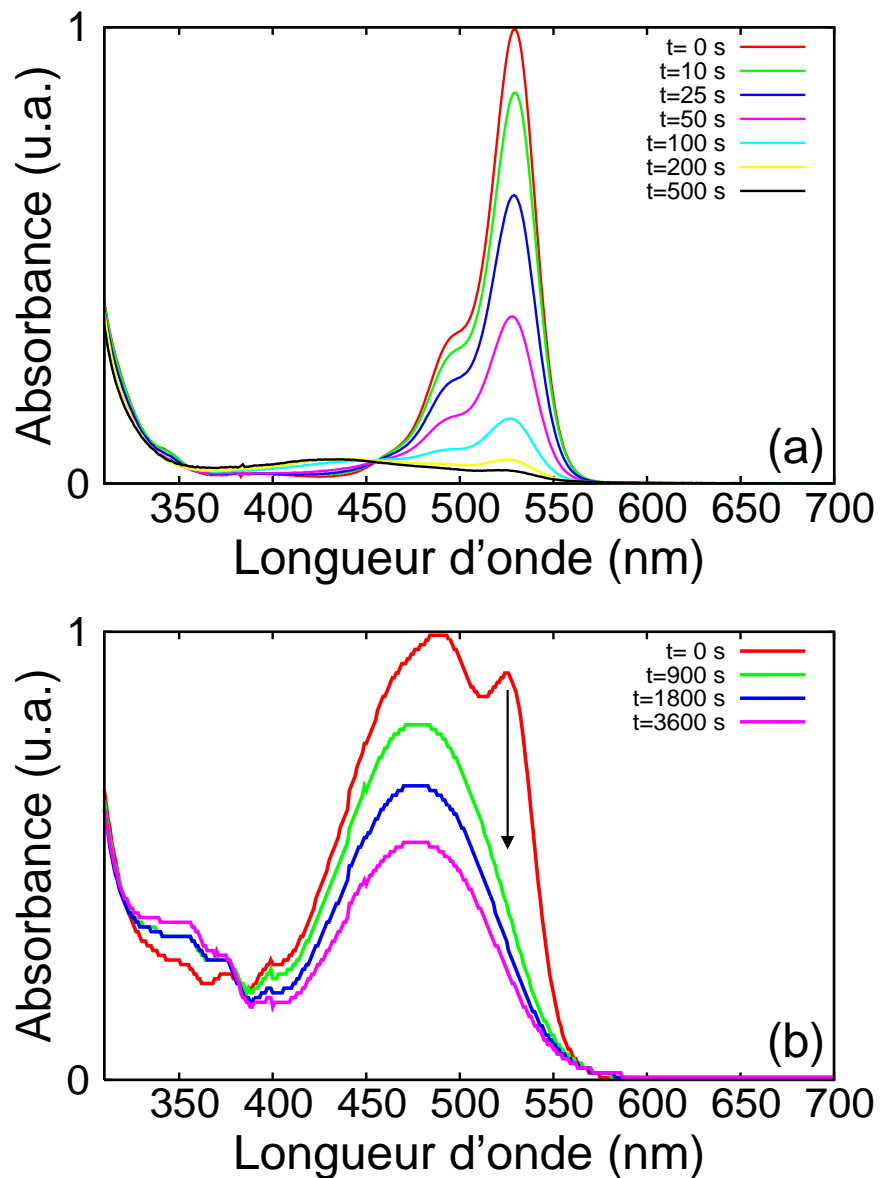


FIG. 7.4 – Évolution du spectre d'absorption sans (a) ou avec (b) le colorant DCM durant le processus de photopolymérisation.

7.3 Dispositif expérimental

Le montage expérimental que nous avons utilisé pour exciter l'échantillon est décrit à la figure 7.5. La source laser est un Nd:YAG à 532 nm délivrant des impulsions de 10 ns à une

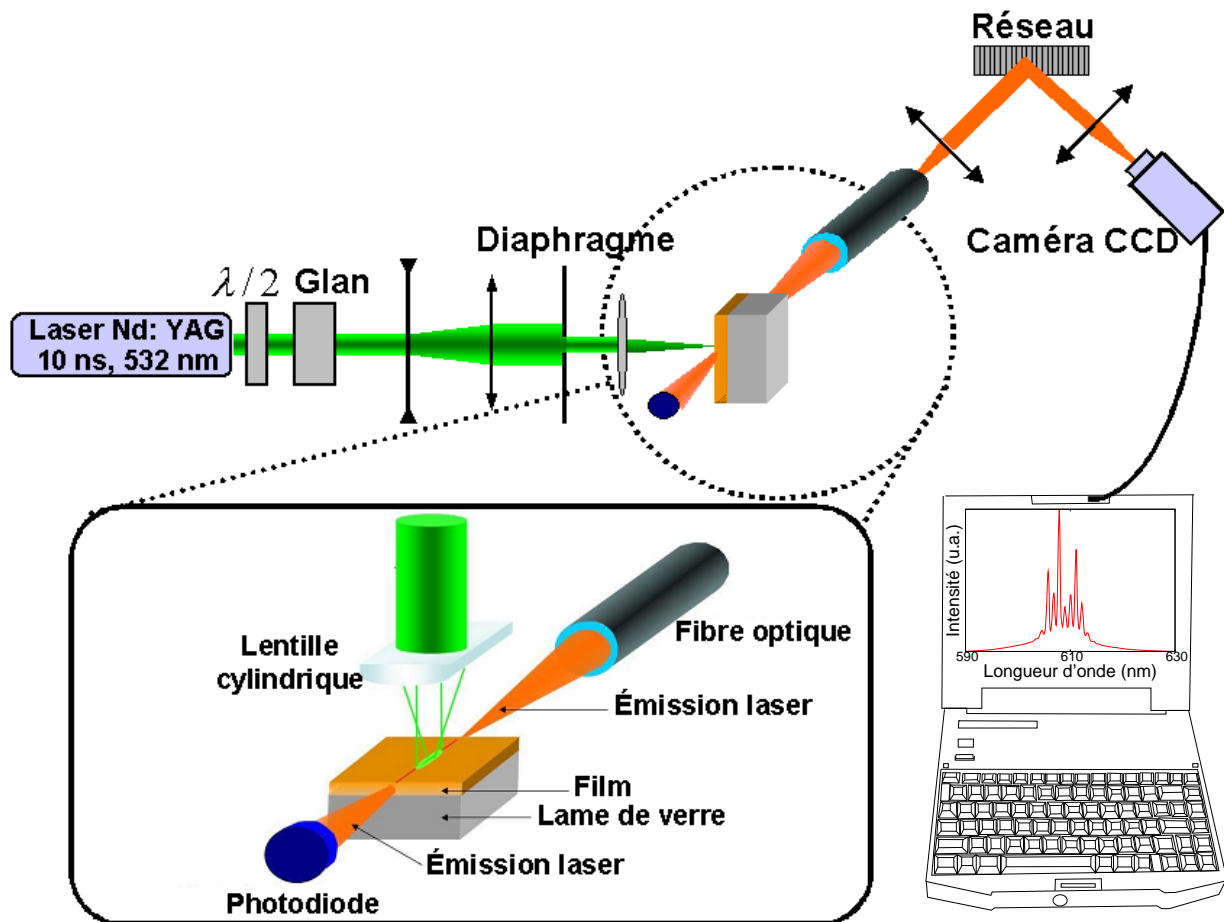


FIG. 7.5 – Schéma du dispositif expérimental : en encart, on note que l'émission peut être recueillie simultanément par une fibre optique et une photodiode.

fréquence de répétition qui peut varier de 1 à 100000 Hz. Nous avons travaillé à 30 Hz avec une puissance moyenne de 13.2 mW. La combinaison d'une lame demi-onde et d'un polariseur de Glan nous permet de faire varier la puissance excitatrice. Le faisceau est ensuite élargi à l'aide d'un système afocal et on sélectionne, grâce à un diaphragme, uniquement la zone centrale du faisceau gaussien. Dans ce cas, on peut supposer a priori que les variations spatiales de l'intensité sont faibles. Finalement, le faisceau est focalisé à l'aide d'une lentille cylindrique ($f = 5$ cm), ce qui nous permet d'obtenir un fin pinceau de l'ordre de $3.10^{-2} \times 10$ mm² (figure 7.5). Avec cette

configuration expérimentale, l'émission (spontanée ou amplifiée) a lieu dans les deux directions du plan de l'échantillon (figure 6.4). Nous avons ainsi pu mesurer simultanément l'évolution de l'intensité de l'émission (à l'aide d'une photodiode) et l'évolution spectrale de l'émission (à l'aide d'une fibre optique, multimode de 1 mm de cœur, reliée à un spectromètre Princeton SPEC-10, composé d'un réseau de $1200 \text{ lignes}\cdot\text{mm}^{-1}$ avec une épaisseur de fente de $50 \mu\text{m}$ et une résolution spectrale de 1 nm). Ce spectromètre permet une visualisation de l'émission du colorant sur environ 70 nm. Une caméra CCD (avec une matrice 1024×400 pixels) est reliée au spectromètre afin de suivre l'évolution temporelle de l'émission stimulée.

7.4 Évolution dynamique de l'émission des films dopés

7.4.1 Évolution de l'intensité d'émission

L'évolution temporelle de l'intensité d'émission, mesurée par la photodiode (figure 7.5), est représentée sur la figure 7.6 [154]. Au départ, l'émission collectée provient uniquement du processus de fluorescence de l'échantillon.

Durant les sept premières secondes, il y a une augmentation de l'intensité collectée suite au processus de photopolymérisation. Ensuite, il y a une diminution de l'intensité pendant une vingtaine de secondes, suivie d'une lente augmentation. Après environ soixante-quinze secondes, on attribue la diminution de l'intensité au photoblanchiment du matériau.

7.4.2 Évolution spectrale de l'émission

La figure 7.7 présente l'évolution spectrale de l'émission. Au début de l'expérience (la courbe verte de la figure 7.7), on observe l'émission spontanée amplifiée de l'échantillon. On observe ensuite un décalage spectral de l'ordre de 13 nm. Ce décalage est lié à la polymérisation qui change l'environnement des molécules de colorant laser. Lors d'une étude précédente, nous avons déjà observé un décalage spectral de l'émission laser vers le rouge au cours de la polymérisation [130].

A partir de la dixième seconde et pendant plus d'une minute, on observe une émission laser multimode (la courbe rouge de la figure 7.7). Cette émission fluctue en intensité (figure 7.8), mais la position des pics reste identique. Cette diminution de l'intensité est liée au photoblan-

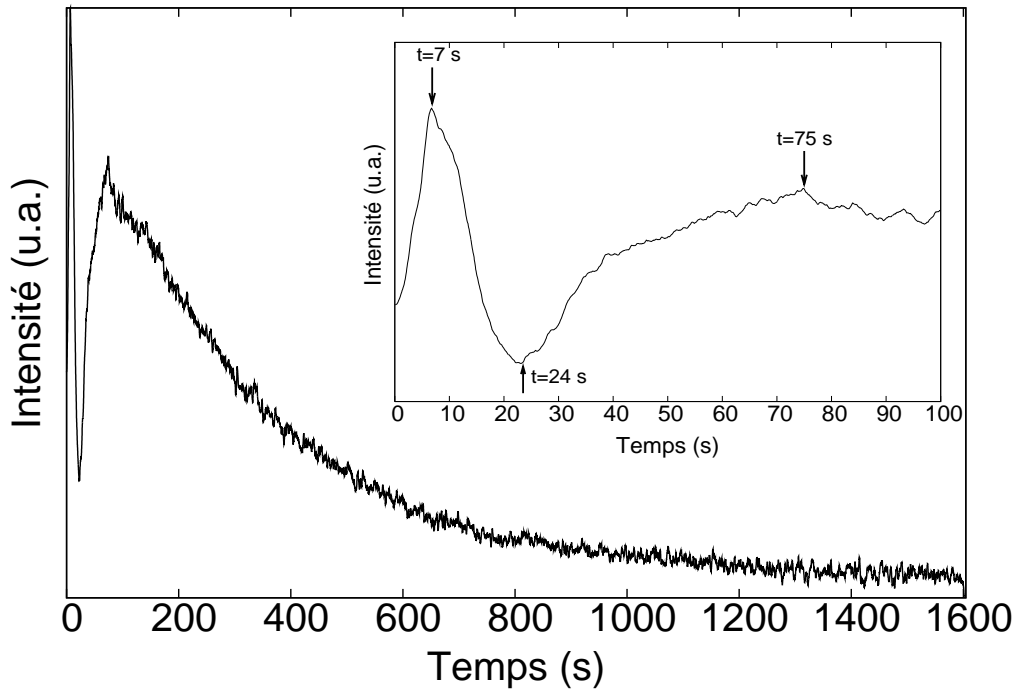


FIG. 7.6 – Évolution de l'intensité du spectre d'émission mesurée par la photodiode (en encart un agrandissement pour les temps courts).

chiment du colorant laser. En effet, si la proportion de molécules actives (non photoblanchies) est réduite, le gain du matériau diminue jusqu'à être totalement annulé. Par la suite, le fond d'émission spontanée amplifiée réapparaît (la courbe bleue de la figure 7.7).

La figure 7.9(a) récapitule l'évolution spectrale de l'échantillon durant le processus de lasage. On voit apparaître les trois phases du processus : l'augmentation et le décalage spectral de l'émission spontanée amplifiée les dix premières secondes, puis l'apparition des pics lasers et finalement, le retour de l'émission spontanée amplifiée suite au photoblanchiment du colorant.

Afin d'examiner plus en détails les causes de l'émission laser multimode, nous avons également mesuré (voir figure 7.9 (b)) l'intensité laser entre 590 et 630 nm (fenêtre spectrale de l'émission spontanée amplifiée du colorant laser DCM). On peut remarquer que cette courbe est très similaire à celle de l'intensité totale (7.6). Ces similitudes prouvent que l'émission collectée correspond à l'émission spontanée amplifiée et à l'effet laser et non à la fluorescence de l'échantillon (qui est négligeable).

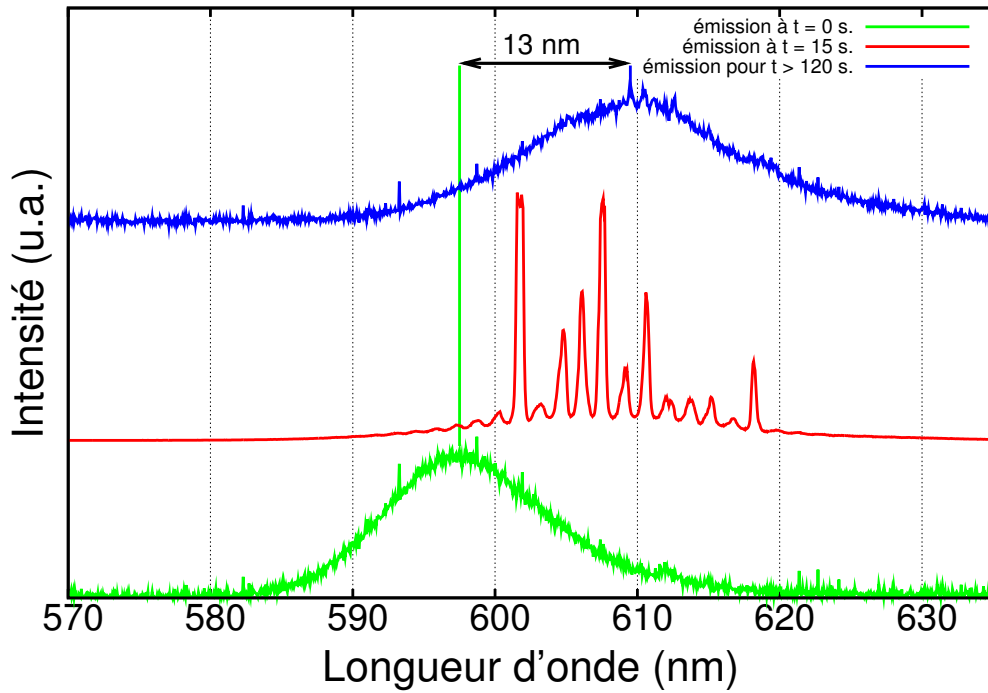


FIG. 7.7 – Évolution du spectre d'émission de l'échantillon pendant les deux premières minutes. Les courbes verte et bleue correspondent à l'émission spontanée amplifiée respectivement au début de l'expérience et au bout de deux minutes. L'émission laser multimode est représentée en rouge.

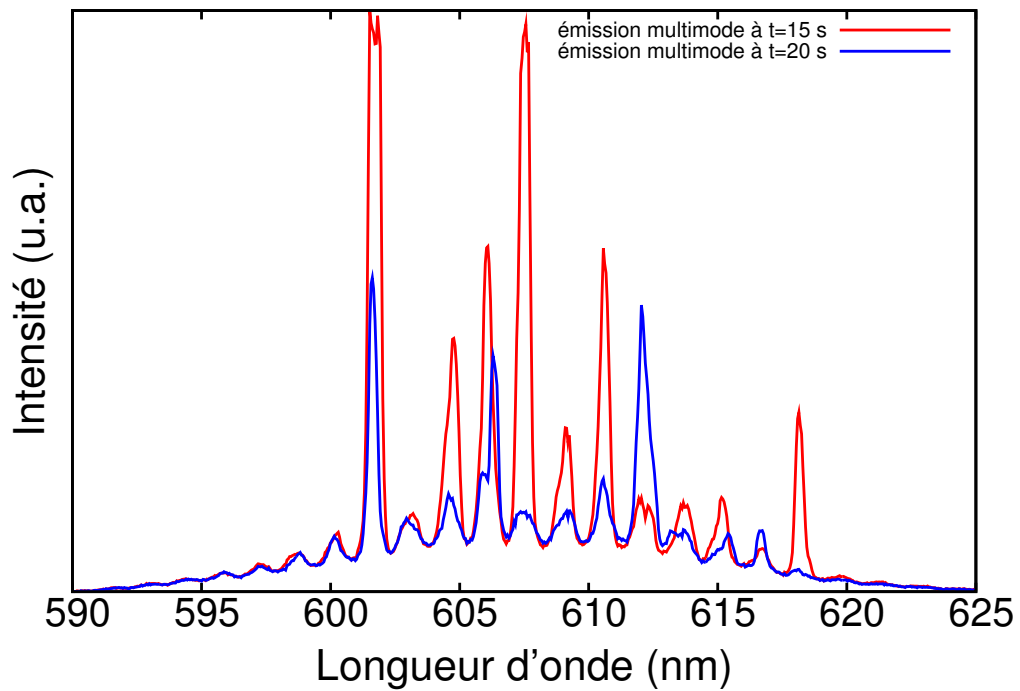


FIG. 7.8 – Évolution de l'émission laser multimode. On remarque que l'intensité des pics varie mais leur position reste fixe.

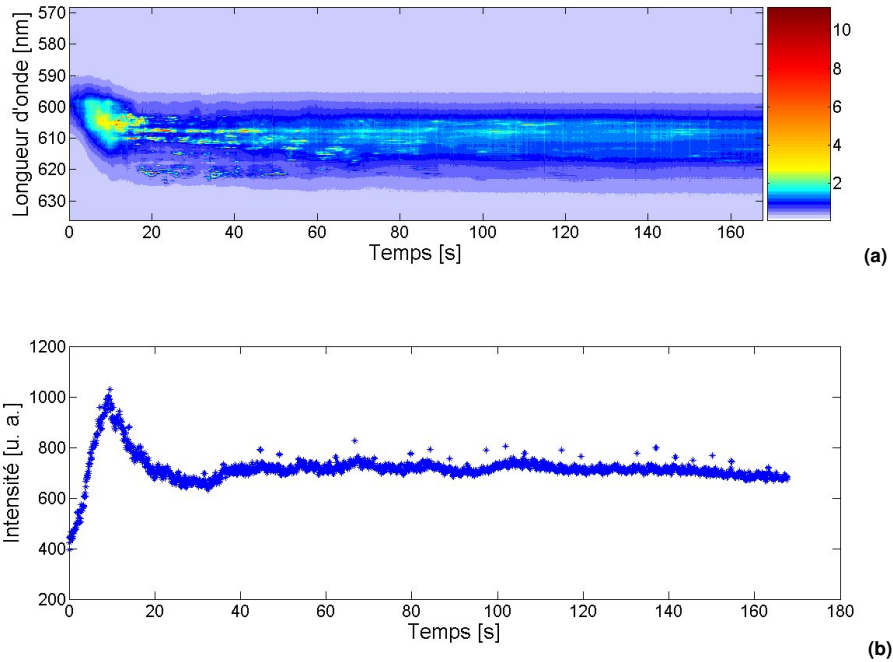


FIG. 7.9 – (a) Évolution temporelle de l’émission spectrale en fonction de la longueur d’onde et de l’intensité. (b) Évolution de l’intensité d’émission dans la fenêtre spectrale de l’émission spontanée amplifiée du colorant laser.

7.5 Rôle de la photopolymérisation dans le processus d’émission laser multimode

Le processus de photopolymérisation est corrélé à la densité du matériau. En effet, l’augmentation de la concentration en polymère $P(t)$ par rapport à la concentration en monomère $M(t)$ est donnée par :

$$n^2(t) - 1 = \alpha_m \cdot M(t) + \alpha_p \cdot P(t) \quad (7.1)$$

où α_m et α_p représentent respectivement la polarisabilité du monomère et du polymère.

Dans notre étude, c’est la configuration de l’échantillon qui permet un bon guidage de l’émission stimulée. En effet, le film est “sandwiché” entre l’air ($n_{\text{air}} = 1$) et une lame de verre ($n_{\text{verre}} = 1.5$). Ainsi, à la fin de la photopolymérisation, l’indice du milieu (1.51) devient plus important que le substrat. L’émission stimulée est alors bien confinée (voir figure 6.4).

C’est ce fort confinement de la lumière qui permet l’amplification de la fluorescence et le déclenchement de l’émission laser, étant donné que l’intensité incidente reste constante. Cependant, la

seule présence de l'émission spontanée amplifiée ne permet pas de justifier un phénomène laser, puisqu'il faut en plus qu'une cavité soit présente dans le milieu à gain.

7.6 Origine de l'émission laser multimode

Une émission laser multimode a également été observée dans un film composé de PMMA et de rhodamine 6G [155] ou encore dans une solution dans laquelle des dendrimères et la DCM ont été dissous [156]. Selon ces deux études, la présence des pics multiples reflète l'existence de modes transverses liés à l'épaisseur de l'échantillon, qui peuvent être calculés en utilisant l'équation qui décrit une cavité Fabry-Perot, à savoir

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2nL} \quad (7.2)$$

où λ est la longueur d'onde du pic d'émission laser le plus intense, $n \approx 1.51$ est l'indice de réfraction du matériau, L la taille de la cavité laser et $\Delta\lambda$ est l'intervalle spectral entre les différents modes.

7.6.1 Influence de l'épaisseur des échantillons sur l'émission laser

Afin de vérifier si les modes lasers observés sont des modes transverses du film polymère, nous avons préparé des échantillons d'épaisseurs variables.

Les spectres présentés précédemment ont été effectués avec un échantillon de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Nous avons également préparé trois autres échantillons d'épaisseurs $40 \mu\text{m}$, $125 \mu\text{m}$ et $250 \mu\text{m}$. Dans le tableau 7.1 nous présentons les valeurs, calculées à partir de l'équation 7.2, de l'intervalle spectral des différents modes pour ces quatre épaisseurs, dans l'hypothèse de modes

épaisseur	$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2nL}$
$40 \mu\text{m}$	$\approx 3.1 \text{ nm}$
$100 \mu\text{m}$	$\approx 1.2 \text{ nm}$
$125 \mu\text{m}$	$\approx 1.0 \text{ nm}$
$250 \mu\text{m}$	$\approx 0.5 \text{ nm}$

TAB. 7.1 – Calcul de l'intervalle spectral des différents modes pour chaque épaisseur d'échantillon dans l'hypothèse de modes transverses du film polymère.

transverses du film polymère.

La figure 7.10 présente l'émission laser multimode obtenue pour ces quatre épaisseurs d'échantillons.

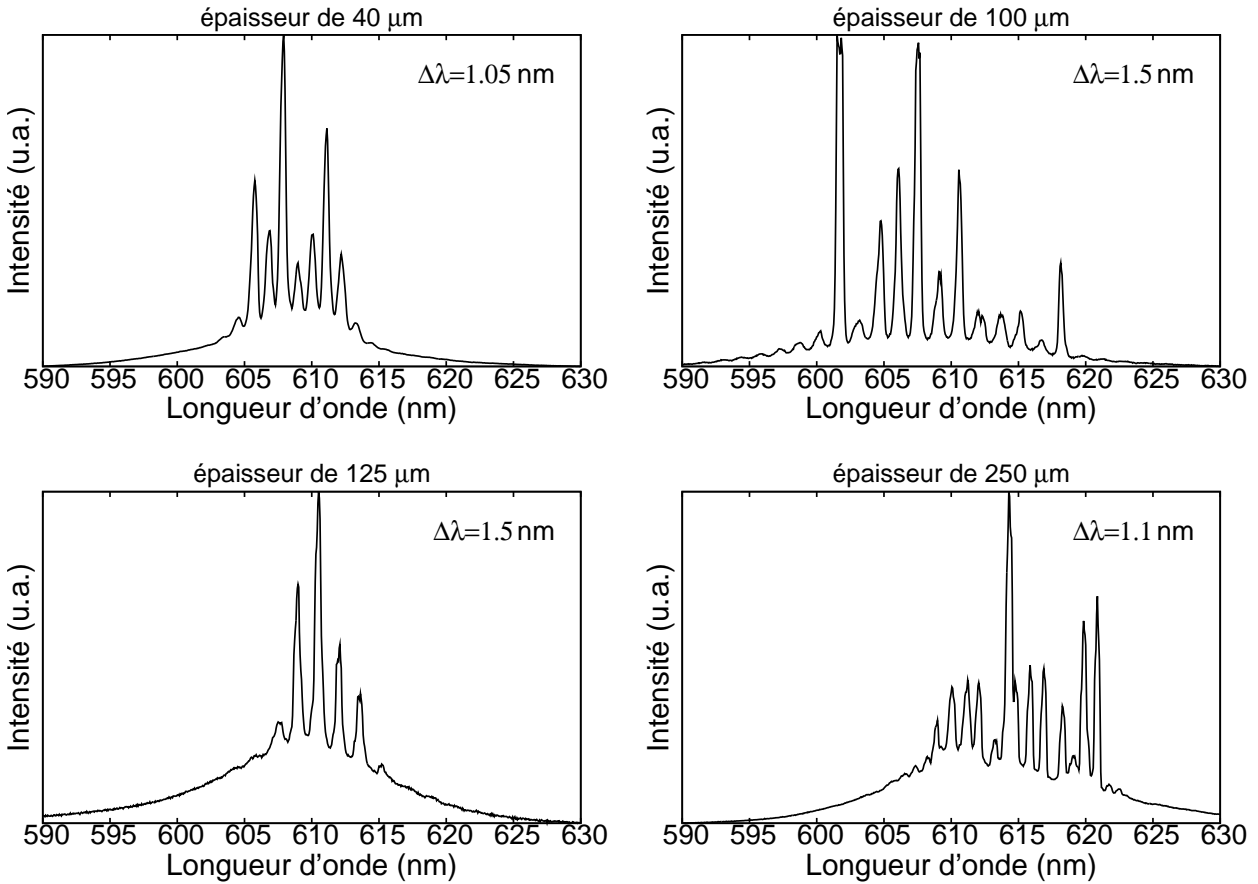


FIG. 7.10 – Spectres d'émission laser multimode observés pour différentes épaisseurs d'échantillons. Pour chaque spectre on a ajouté l'intervalle spectral ($\Delta\lambda$) entre les différents modes.

Nos expériences montrent que les modes de la cavité ne sont pas des modes transverses du film polymère. En effet, si tel était le cas $\Delta\lambda$ devrait diminuer avec l'augmentation de l'épaisseur L , ce qui n'est pas vérifié expérimentalement (figure 7.10). Nos travaux contredisent de ce fait l'hypothèse proposée par deux études [156, 155] qui attribuent les modes observés à des modes transverses dont l'intervalle spectral dépendrait de l'épaisseur des échantillons.

L'ensemble des expériences que nous avons réalisées, afin de mieux cerner l'origine de cette émission laser multimode, a fait apparaître toute la complexité de notre milieu d'étude.

Ainsi, il est important de souligner que pour une épaisseur donnée, l'intervalle spectral entre les différents modes dépend de la zone d'excitation. En effet, si nous déplaçons la zone d'excitation

le long de l'échantillon, $\Delta\lambda$ varie.

En revanche, pour ce même échantillon l'excitation, d'une zone donnée conduit à un $\Delta\lambda$ constant (figure 7.8), avec cependant une variation temporelle de l'intensité des pics lasers (figure 7.8). Ces variations d'amplitude résultent probablement de la fluctuation de l'intensité du laser de pompe, ou encore de la configuration locale de l'échantillon.

La structure spectrale et notamment la régularité de $\Delta\lambda$ (tout particulièrement pour les échantillons d'épaisseur 40 et 100 μm), est liée sans aucun doute à la présence d'une cavité laser bien définie, qui reste à déterminer.

7.6.2 Observation d'émission laser multimode sans photoamorceur

L'observation d'une émission laser aléatoire est possible uniquement dans les milieux fortement diffusants [153]. Au cours du processus de photopolymérisation, il y a une augmentation de la diffusion. Celle-ci est-elle à l'origine de l'émission laser multimode observée ? Pour répondre à cette question, nous avons préparé un échantillon contenant uniquement le monomère PETA et le colorant laser DCM. Pour cet échantillon de 125 μm d'épaisseur il n'y a donc pas de processus de photopolymérisation.

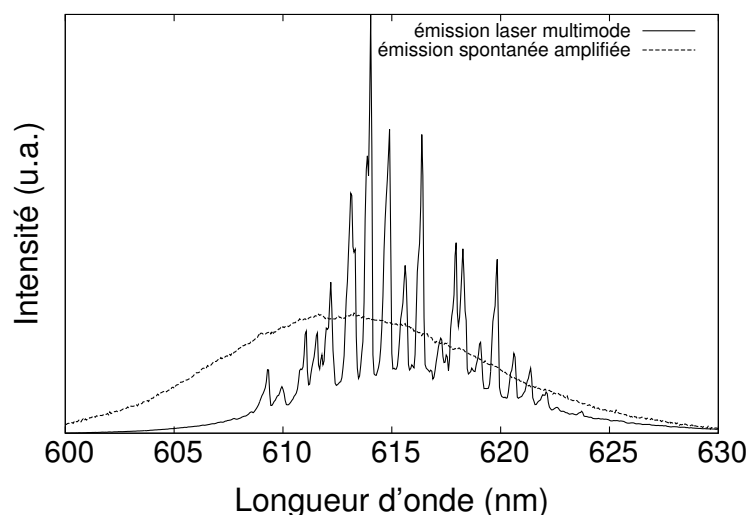


FIG. 7.11 – Émission laser multimode pour une formulation composée du monomère (PETA) et du colorant laser DCM et son émission spontanée amplifiée, observable en dessous du seuil laser.

Lorsqu'on excite cet échantillon avec une intensité faible (sous le seuil de l'émission laser) on observe l'émission spontanée amplifiée (trait en pointillé de la figure 7.11). Lorsqu'on dépasse

un certain seuil on observe une émission laser multimode (trait plein de la figure 7.11) .

L'observation d'une émission laser multimode avec une formulation ne contenant pas le photoamorceur permet de dégager trois conclusions :

1. ce n'est pas l'augmentation de la diffusion liée à la photopolymérisation qui est à l'origine de l'émission laser, puisque nous l'observons que la matrice soit photopolymérisable ou non.
2. L'émission multimode que nous observons ne peut pas être qualifiée d'émission laser aléatoire dans la mesure où ce type d'émission est toujours corrélé à un milieu extrêmement diffusant [153].
3. À la différence des échantillons contenant le photoamorceur où l'intensité incidente reste constante, nous avons été obligés pour ces expériences d'augmenter l'énergie incidente jusqu'à atteindre la valeur seuil de déclenchement de l'émission laser multimode.

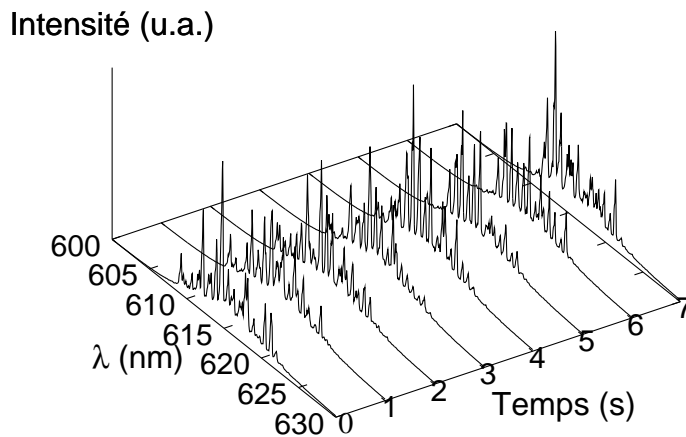


FIG. 7.12 – Évolution temporelle de l'émission laser pour une formulation composée du monomère (PETA) et du colorant laser DCM.

Pour ce même échantillon nous avons également observé l'évolution temporelle de l'émission laser (figure 7.12). Il apparaît que l'intensité des pics fluctue avec le temps, par contre comme on peut le voir sur la figure 7.13, la position de la majeure partie des pics reste stable spectralement, comme dans le cas des échantillons ne contenant pas de photoamorceur.

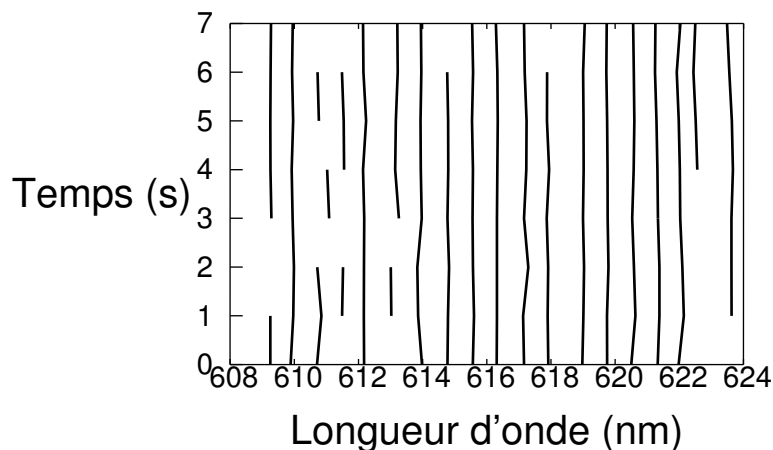


FIG. 7.13 – Évolution temporelle des maxima de l'émission laser multimode.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons analysé la possibilité d'obtenir, avec une matrice dopée avec un colorant laser, une émission laser multimode, sans qu'aucune structuration ne soit inscrite dans le matériau. Une telle émission qui n'est pas sans rappeler une émission laser aléatoire, observée dans les matériaux extrêmement diffusants telles les poudres polycristallines ZnO ou GaN, n'est en fait pas corrélée à la diffusion dans notre matrice. En effet, même si au cours de la photopolymérisation il y a une augmentation de la diffusion, celle-ci n'est pas suffisante pour induire une émission laser aléatoire. D'ailleurs, le processus de photopolymérisation n'est pas indispensable à l'observation de cette émission laser multimode, puisque nous l'avons également constatée pour des échantillons sans photoamorceur. Finalement, l'émission laser multimode, étudiée au cours de ce travail, ne peut pas être qualifiée d'émission laser aléatoire, puisque ce type d'émission est toujours associé à un milieu fortement diffusant.

Il est important de souligner que dans le cas où la matrice est polymérisable, le déclenchement de l'émission laser se fait alors que l'intensité incidente est constante. Au cours de la polymérisation, l'augmentation de l'indice de réfraction induit le confinement et l'amplification de l'émission spontanée (ASE). Néanmoins, la présence de l'ASE n'est pas une condition suf-

fisante à l'obtention d'une émission laser, puisqu'il est impératif qu'une cavité soit également présente dans le milieu à gain.

La structure de l'émission observée fait penser aux modes d'une cavité Fabry-Perrot. Des études [155, 156] ont proposé que ces modes étaient des modes transverses du film polymère, mais nos expériences prouvent que ce n'est pas le cas.

L'un des faits remarquables de cette émission laser est sa stabilité spectrale. Cette dernière indique qu'il existe une cavité laser bien définie, mais celle-ci reste à déterminer.

Cette émission laser multimode inattendue que nous avons mis en évidence, pourrait s'avérer particulièrement utile notamment pour l'étude de la dynamique de la polymérisation, en tant que sonde "in situ" du matériau.

Conclusion générale

Les travaux réalisés lors de cette thèse s'inscrivent dans le contexte général de l'intérêt porté aux photopolymères fonctionnalisés pour l'élaboration de dispositifs optiques intégrés.

Nous nous sommes intéressés à la structuration de l'indice de réfraction d'un photopolymère à l'aide de la polymérisation induite par absorption simultanée de deux photons (ADP). Les structures réalisées selon cette approche, peuvent non seulement être utilisées comme micromachines ou filtres sélectifs en transmission (cristaux photoniques), mais elles peuvent également guider la lumière, en tirant profit du contrôle spatial de l'augmentation de l'indice de réfraction. C'est cette dernière application que nous avons développée au cours de cette thèse. Le choix d'activer la polymérisation par un processus ADP n'est pas anodin. En effet, l'ADP est un processus non-linéaire du troisième ordre (χ^3), caractérisé par une sélectivité spatiale intrinsèque qui lui confère des atouts indéniables en vue de la réalisation de dispositifs optiques 3D.

L'élaboration de composants optiques par ADP a été la ligne directrice de ce travail de recherche. Afin d'optimiser les conditions de confinement de la lumière, nous avons au préalable caractérisé les inscriptions réalisées par photopolymérisation ADP. La maîtrise des paramètres essentiels de ce processus a dès lors permis la fabrication des premiers dispositifs.

La première application que nous avons développée est la connexion de fibres optiques placées dans la matrice photopolymérisable. Nous avons tiré profit de la flexibilité de la technique ADP qui permet une polymérisation point par point. Ainsi, en contrôlant précisément la position et la forme des structures polymérisées, des connexions de fibres optiques placées en ligne droite ou, plus intéressant en position arbitraire, ont été effectuées. Ces premiers résultats constituent une véritable avancée par rapport à une autre technique originale d'auto-inscription de la lumière,

qui permet uniquement une connexion rectiligne de fibres optiques.

A ce jour, les pertes au cours de la propagation sont encore importantes (8.5 dB/mm), les connexions se limitent ainsi à de courtes distances. Ces pertes d'origines multiples (absorption résiduelle du photoamorceur, problèmes de diffusion de la matrice ou encore un mauvais couplage entre l'inscription ADP et le cœur de la fibre optique) devraient pouvoir être réduites, en améliorant notamment la qualité du matériau et le protocole de polymérisation par ADP.

Nous nous sommes ensuite attelés à une deuxième application, la réalisation d'un séparateur en forme de Y, composant essentiel si l'on veut créer un circuit optique. Ce séparateur permet de scinder un guide en deux ou, de façon symétrique, de recombinaer deux guides en un seul. Ainsi, à l'aide d'un tel dispositif, nous avons réussi notamment à connecter une fibre d'injection avec deux fibres de collection. De plus, nous avons déterminé que l'angle limite entre les deux bras du séparateur est de l'ordre de 6-7°.

Nous avons en outre effectué des simulations BPM de la propagation du faisceau laser dans les guides photo-inscrits. Deux conclusions sont à retenir : d'une part les simulations ont démontré qu'après environ 500 μm l'onde incidente épouse le profil gaussien du guide et d'autre part l'efficacité de transmission évaluée (57%) au bout d'1 mm est relativement cohérente avec la valeur expérimentale (36%).

Ces études ont finalement débouché sur l'élaboration d'une structure guidante de type Mach-Zehnder.

La réalisation d'un modulateur électro-optique est une application particulièrement ambitieuse. Pour ce faire, en plus de la structure guidante que nous savons réaliser, il faut incorporer des chromophores à transfert de charge dans au moins un des deux bras de l'interféromètre. Au cours de cette thèse, nous avons uniquement travaillé à une première étape, essentielle pour la fabrication d'un modulateur, qui est l'orientation et le blocage des chromophores dans la matrice photopolymérisable. Nous avons ainsi réussi à orienter des chromophores dans une inscription réalisée par ADP, celle-ci étant contenue dans une couche laminée de 150 μm d'épaisseur. La microscopie de génération de second harmonique étant sensible au degré d'asymétrie du milieu, elle nous a permis de sonder et de vérifier l'orientation des chromophores dans le volume de

l'échantillon.

Les contributions que nous avons apportées à l'élaboration d'un modulateur électro-optique construit dans le volume d'un échantillon n'ont pas encore débouché sur un dispositif actif. Si pour l'instant nous sommes à même de réaliser indépendamment des structures guidantes et d'orienter et figer des chromophores "push-pull" dans la matrice, il reste à maîtriser conjointement ces deux procédures. En effet, au cours du blocage des chromophores par photopolymérisation, la modification de l'indice de réfraction qui en résulte, change les conditions de guidage des structures réalisées préalablement par ADP. Une étude très soignée, à la fois de l'évolution de l'indice de réfraction et des propriétés de guidage des structures polymérisées par ADP ainsi que du protocole expérimental pour le gel des chromophores, devrait permettre de résoudre ce problème. La finalisation du modulateur requiert enfin une optimisation de la qualité de la matrice et de la stabilité d'orientation des chromophores.

La modulation de l'indice de réfraction au cours du processus de photopolymérisation, outre les dispositifs cités précédemment, permet d'envisager la réalisation d'une structuration périodique du matériau aboutissant à la formation d'un réseau de Bragg. Un tel réseau peut alors être utilisé pour créer un laser à colorant. L'avantage d'une telle approche (ADP) par rapport à une structuration à un photon, est la possibilité de pouvoir fabriquer des structures de Bragg à périodicité continûment variable (une structure en forme d'éventail). Cette approche paraît pertinente, dans la mesure où l'émission laser monomode est théoriquement déterminée par le pas du réseau.

Néanmoins, nous n'avons pas réussi à obtenir une émission monomode à partir de ces structures de Bragg. En effet, une émission laser multimode est observée dans nos échantillons en présence ou non du réseau. Cette émission laser multimode était totalement inattendue, puisqu'on l'observe dans une matrice dopée avec un colorant laser, alors qu'aucune structure périodique (c'est-à-dire l'équivalent d'une cavité laser) n'a été "délibérément" introduite dans l'échantillon. Ce type d'émission, que l'on pourrait rapprocher d'une émission laser aléatoire, observée notamment dans des matériaux extrêmement diffusants telles des poudres polycristallines (ZnO ou GaN), n'est pas liée à la diffusion de notre matériau. En effet, malgré l'augmentation certaine de cette dernière au cours de la polymérisation, celle-ci n'est pas suffisante pour induire une

émission laser aléatoire. En outre, le processus de photopolymérisation n'est pas nécessaire à l'apparition de l'émission laser multimode, puisque nous l'avons également observée pour des échantillons ne contenant pas de photoamorceur. En conclusion, cette émission ne peut pas être qualifiée d'émission laser aléatoire.

Il est intéressant de remarquer que si la matrice est photopolymérisable, le déclenchement de l'émission laser est observé alors que l'intensité incidente est constante. L'augmentation de l'indice de réfraction au cours de la densification du matériau conduit alors certainement au confinement et à l'amplification de l'émission spontanée amplifiée (ASE). Cependant, la seule présence de l'ASE ne justifie pas l'émission laser observée. En effet, il est impératif qu'une cavité soit aussi présente dans le milieu à gain.

Dans le dessein de mieux cerner l'origine de cette émission laser, nous avons réalisé des échantillons d'épaisseur variable, afin de confirmer ou infirmer notamment les études [155, 156] liant les modes observés à des modes transverses du film polymère. Les résultats que nous avons obtenus montrent que cette relation n'est pas vérifiée dans notre cas.

A ce jour, nos expériences n'ont pas permis la détermination de la cavité laser. Sa présence n'en reste pas moins certaine, vu notamment la stabilité spectrale constatée au cours de nos expériences.

Au cours de cette thèse, les résultats obtenus attestent la pertinence d'une approche utilisant la structuration de l'indice de réfraction par photopolymérisation ADP, en vue de l'élaboration de composants optiques. L'ensemble des expériences menées au cours de ce travail ouvre de nombreuses perspectives.

La première est la finalisation du modulateur électro-optique, pour lequel nous avons déjà apporté une contribution certaine en créant une structure guidante par ADP et en bloquant les chromophores dans l'ensemble du volume de l'échantillon.

Outre l'activation du modulateur, les applications industrielles nécessitent l'élaboration de composants dont le vieillissement est bien maîtrisé. Pour ce faire, une voie prometteuse pourrait consister à utiliser des matériaux hybrides qui possèdent un squelette inorganique et des fonctions optiques organiques recherchées. Ces matériaux permettent d'allier la stabilité (rigidité) des matériaux inorganiques à la large palette de fonctionnalité des matériaux organiques.

L'étude des lasers à colorant a permis l'observation d'une émission laser multimode, mais a aussi mis en exergue la complexité des processus physiques mis en jeu. Une application envisageable pour cette émission laser multimode est l'étude de la dynamique de la polymérisation en tant que sonde "in situ" du matériau.

Une autre perspective particulièrement intéressante qui s'inscrit dans la continuité de ce travail, est la réalisation de mémoires optiques 3D dans des matériaux photopolymérisables fonctionnalisés, en utilisant l'absorption à deux photons et l'émission de second harmonique pour l'inscription et la lecture de signaux confinés dans des volumes submicroniques.

Enfin, une dernière application particulièrement prometteuse a vu le jour il y a quelques années et suscite un intérêt grandissant. Il s'agit de l'imagerie de milieux biologiques, utilisant la microscopie de fluorescence par excitation à deux photons et/ou de second harmonique.

Annexe A

Liste des communications

A.1 Articles

1. **S. Klein**, A. Barsella, H. Leblond, H. Bulou, A. Fort, C. Andraud, G. Lemerrier, J. C. Mulatier and K. Dorkenoo : One-step waveguide and optical circuit writing in photopolymerizable materials processed by two-photon absorption. *Appl. Phys. Lett.*, 86 : 211118, 2005.
2. **S. Klein**, O. Crégut, D. Gindre, A. Boeglin and K. D. Dorkenoo : Random laser action in organic film during the photopolymerization process. *Opt. Express*, 13 : 5387-5392, 2005.
3. **S. Klein**, A. Barsella, V. Stortz, A. Fort and K. D. Dorkenoo : Optical components based on two-photon absorption process in functionalized polymers. *Appl. Surf. Sci.*, 252 : 4919-4922, 2006.
4. K.D. Dorkenoo, **S. Klein**, J.P. Bombenger, A. Barsella, L. Mager and A. Fort : Functionalized photopolymers for integrated optical components. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 446 : 151-160, 2006.

A.2 Proceedings

1. **S. Klein**, A. Barsella, D. Acker, C. Sutter, N. Beyer, A. Fort and K. D. Dorkenoo : Solitonic guide and multiphoton absorption processes in photopolymerizable materials for optical integrated circuits. *SPIE*, 5464 : 32, 2004.
2. K. D. Dorkenoo, **S. Klein**, A. Barsella, C. Martineau, C. Andraud and A. Fort : Elaboration of optical integrated devices by multiphoton polymerization processes in doped photopolymers. *SPIE*, 5517 : 218, 2004.
3. A. Barsella, D. Gindre, **S. Klein**, J.P. Bombenger, G. Taupier, J.P. Vola, K.D. Dorkenoo and A. Fort : Imaging by second-harmonic generation and fluorescence for the development of optical devices based on functionalized organic materials. *SPIE*, sous presse.

A.3 Communications orales

1. L. MAGER, **S. Klein**, K. D. Dorkenoo, O. Crégut, C. Carré, C. Andraud and A. Fort : « Étude et réalisation par microscopie multiphotonique de dispositifs pour l'optique intégrée », *Colloque CMOI*, Saint-Etienne, novembre 2003.
2. **S. Klein**, A. Barsella, D. Acker, C. Sutter, N. Beyer, A. Fort and K. D. Dorkenoo : « Solitonic guide and multiphoton absorption processes in photopolymerizable materials for optical integrated circuits », *Photonics Europe*, Strasbourg, avril 2004.
3. A. Fort, K.D. Dorkenoo, **S. Klein** and A. Barsella : « Elaboration of optical integrated devices by multiphoton polymerization processes in doped photopolymers », *SPIE*, Denver, 2-6 août 2004 (conférence invitée).
4. K.D. Dorkenoo, **S. Klein**, A. Barsella, L. Mager, J.P. Bombenger and A. Fort : « Functionalized photopolymers for integrated optical components », 8th International *Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (ICFPAM)*, Cancun Mexico, 22-28 avril 2005 (conférence invitée).
5. **S. Klein**, A. Barsella, V. Stortz, A. Fort and K. D. Dorkenoo : « Colloid-based photonic crystal for organic lasers and two-photon induced polymerization for tunable DFB lasers », *CLEO*, Baltimore, 23 mai 2005.
6. **S. Klein**, A. Barsella, V. Stortz, A. Fort and K. D. Dorkenoo : « Optical components based on two-photon absorption process in functionalized polymers », *EMRS*, Strasbourg, 3 juin 2005.
7. **S. Klein**, A. Barsella, V. Stortz, A. Fort and K. D. Dorkenoo : « Integrated optical devices in organic materials photopolymerized via one and two-photon absorption », *CLEO Europe*, Munich, 13 juin 2005.
8. K.D. Dorkenoo, **S. Klein**, A. Barsella and A. Fort, « Application of two-photon absorption in photopolymers for optical devices », Nonlinear optical transmission and multiphoton processes in organics III, San Diego, 1-3 août 2005 (conférence invitée).
9. K.D. Dorkenoo, **S. Klein**, J.-P. Bombenger, L. Mager, A. Barsella, D. Gindre and A. Fort : « Micro-components for optical integrated devices based on photopolymers », 3rd ICPOP/2nd French-Korean Bilateral Symposium on Photonic Materials and Devices, Val Thorens, 15-19 janvier 2006 (conférence invitée).
10. A. Fort, **S. Klein**, J.-P. Bombenger, K.D. Dorkenoo, A. Barsella, L. Mager and D. Gindre : « Functionalized photopolymers for integrated optical components », Organic Photonic Materials and Devices VIII, Photonics West, San Jose USA, 23-26 January 2006, (conférence invitée).
11. A. Barsella, D. Gindre, **S. Klein**, J.P. Bombenger, G. Taupier, J.P. Vola, K.D. Dorkenoo and A. Fort : « Imaging by second-harmonic generation and fluorescence for the development of optical devices based on functionalized organic materials », *SPIE*, Photonics Europe, Strasbourg, 5 avril 2006.
12. A. Fort, J.P. Bombenger, **S. Klein**, D. Gindre, K.D. Dorkenoo and A. Barsella : « Photopolymerization techniques for the design of organic integrated optical components », *SPIE*, Photonics North 2006, Quebec, Canada, 6 juin 2006 (conférence invitée).

A.4 Communications par affiche

1. **S. Klein**, A. Barsella, V. Stortz, G. Taupier, A. Fort and K. D. Dorkenoo : « Photopolymerization techniques for the design of DFB lasers », *CLEO Europe*, Munich, 13 juin 2005.
2. J.P. Bombenger, **S. Klein**, L. Mager, K.D. Dorkenoo, A. Barsella and A. Fort : « Mise en œuvre de matériaux photopolymérisables par absorption à un ou deux photons pour l'optique non linéaire », *Congrès Général de la SFP et de la BPS*, Lille, 29 août 2005.
3. K.D. Dorkenoo **S. Klein**, V. Stortz and A. Fort : « Organic DFB lasers created through photoinduced photopolymerization », *ERPOS (Electrical and Related Properties of Organic Solids and polymers)*, Cargèse, 11-15 juillet 2005.
4. **S. Klein**, K.D. Dorkenoo, A. Barsella, J.-P. Vola, D. Acker, J. Stoll and A. Fort : « Elaboration of optical integrated devices by multiphoton polymerization processes in doped photopolymers », *ERPOS (Electrical and Related Properties of Organic Solids and polymers)*, Cargèse, 11-15 juillet 2005.

Bibliographie

- [1] L. DALTON, A. HARPER, A. REN, F. WANG, G. TODOROVA, J. CHEN, C. ZHANG et M. LEE : Polymeric electro-optic modulators : from chromophore design to integration with semiconductor very large scale integration electronics and silica fiber optics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38:8–33, 1999. [17](#), [94](#)
- [2] S. KAWATA, H.-B. SUN, T. TANAKA et K. TAKADA : Finer features for functional micro-devices. *Nature*, 412:697–698, 2001. [10](#), [18](#), [52](#), [53](#)
- [3] B. H. CUMPSTON, S. P. ANANTHAVEL, S. BARLOW, D. L. DYER, J. E. EHRLICH, L. L. ERSKINE, A. A. HEIKAL, S. M. KUEBLER, I.-Y. S. LEE, D. MCCORD-MAUGHTON, J. QIN, H. RÖCKEL, M. RUMI, X.-L. WU, S. R. MARDER et J. W. PERRY : Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature*, 389:51–54, 1999. [18](#), [52](#)
- [4] M. P. JOSHI, H. E. PUDAVAR, J. SWIATKIEWICZ, P. N. PRASAD et B. A. REIANHARDT : Three-dimensional optical circuitry using two-photon-assisted polymerization. *Appl. Phys. Lett.*, 74(2):170–172, 1999. [18](#), [52](#)
- [5] T. M. MONRO, C. M. De STERKE et L. POLADIAN : Investigation of waveguide growth in photosensitive germanosilicate glass. *J. Opt. Soc. Am. B*, 13:2824–2832, 1996. [22](#), [28](#)
- [6] S. J. FRISKEN : Light-induced optical waveguide tapers. *Opt. Lett.*, 18:1035–1037, 1993. [22](#)
- [7] A. S. KEWITSCH et A. YARIV : Self-focusing and self-trapping of optical beams upon photopolymerization. *Opt. Lett.*, 21:24–26, 1996. [22](#)
- [8] A. S. KEWITSCH et A. YARIV : Nonlinear optical properties of photoresists for projection lithography. *Appl. Phys. Lett.*, 68:455–457, 1996. [22](#)
- [9] O. SUGIHARA, H. TSUCHIE, H. ENDO, N. OKAMOTO, T. YAMASHITA, M. KAGAMI et T. KAINO : Light-induced self-written polymeric optical waveguides for single-mode propagation and for optical interconnections. *IEEE Photonic Tech. L.*, 16:804–806, 2004. [22](#)
- [10] T. M. MONRO, C. M. De STERKE et L. POLADIAN : Self-writing a waveguide in glass using photosensitivity. *Opt. Commun.*, 119:523–526, 1995. [22](#)
- [11] T. M. MONRO, L. POLADIAN et C. M. De STERKE : Analysis of self-writing waveguides in photopolymers and photosensitive materials. *Phys. Rev. E*, 57:1680–1685, 1998. [22](#)
- [12] M. KAGAMI, T. YAMASHITA et H. ITO : Light-induced self-written three-dimensional optical waveguide. *Appl. Phys. Lett.*, 79:1079–1081, 2001. [22](#)
- [13] R. BACHELOT, C. ECOFFET, D. DELOEIL, P. ROYER et D.-J. LOUGNOT : Integration of micrometer-sized polymer elements at the end of optical fibers by free-radical photopolymerization. *Appl. Opt.*, 40:5860–5871, 2001. [22](#)

- [14] K. DORKENOO, O. CRÉGUT, L. MAGER, F. GILLOT, C. CARRE et A. FORT : Quasi-solitonic behaviour of self-written waveguides created by photopolymerization. *Opt. Lett.*, 27(20):1782–1784, 2002. [9](#), [24](#), [28](#)
- [15] K. DORKENOO, A. J. van WONDEREN, H. BULOUE, M. ROMEO, O. CRÉGUT et A. FORT : Time-resolved measurement of the refractive index for photopolymerization processes. *Appl. Phys. Lett.*, 84:2474–2776, 2003. [9](#), [25](#), [26](#)
- [16] K. DORKENOO, F. GILLOT, O. CRÉGUT, Y. SONNEFRAUD, A. FORT et H. LEBLOND : Control of the refractive index in photopolymerizable materials for (2+1)d solitary waveguide formation. *Phys. Rev. Lett.*, 93(143905), 2004. [9](#), [26](#), [27](#), [28](#), [29](#)
- [17] T. M. MONRO, C. M. De STERKE et L. POLADIAN : Analysis of self-writing waveguide experiments. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16:1104–1113, 1999. [28](#)
- [18] Y. SHEN : *The principles of nonlinear optics*. Wiley-Interscience, 2003. [32](#)
- [19] R. BOYD : *Nonlinear optics*. Academic press, 2003. [32](#)
- [20] P. A. FRANKEN, A. E. HILL, C. W. PETERS et G. WEINREICH : Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, 7:118–119, 1961. [32](#), [99](#)
- [21] J. A. ARMSTRONG, N. BLOEMBERGEN, J. DUCUING et P. S. PERSHAN : Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Phys. Rev.*, 127:1918–1939, 1962. [32](#)
- [22] M. GOEPPERT-MAYER : Über elementarakte mit zwei quantensprüngen. *Ann. Phys.*, 9:273–295, 1931. [33](#)
- [23] W. KAISER et C. G. B. GARRETT : Two-photon excitation in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$. *Phys. Rev. Lett.*, 7:229–231, 1961. [33](#)
- [24] G. S. HE, J. D. BHAWALKAR et P. N. PRASAD : Three-photon-absorption-induced fluorescence and optical limiting effects in a organic compound. *Opt. Lett.*, 20:1524–1526, 1995. [33](#)
- [25] Chris XU, R. M. WILLIAMS, Warren ZIPFEL et W. W. WEBB : Multiphoton excitation cross-sections of molecular fluorophores. *Bioimaging*, 4:198–207, 1996. [10](#), [33](#), [49](#), [50](#)
- [26] I. RICHMANN et N. C. CHANG : Two-photon stepwise absorption in Er^{3+} doped salts. *Appl. Phys. Lett.*, 10:218–221, 1967. [34](#)
- [27] D. LEUPOLD, K. TEUCHNER, J. EHLERT, K.-D. IRRGANG, G. RENGER et H. LOKSTEIN : Two-photon excited fluorescence from higher electronic states of chlorophylls in photosynthetic antenna complexes : a new approach to detect strong excitonic chlorophyll a/b coupling. *Biophys. J.*, 82:1580–1585, 2001. [34](#)
- [28] C. ANDRAUD, R. ANÉMIAN, A. COLLET, J.-M. NUNZI, Y. MOREL et P. L. BALDECK : Theoretical molecular engineering for nonlinear absorption by two-photon absorption in the visible. *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, 2:284–288, 2000. [34](#), [35](#)
- [29] B. J. ORR et J. F. WARD : Perturbation theory of the non linear optical polarization of an isolated system. *Mol. Phys.*, 20:513–526, 1971. [9](#), [35](#)
- [30] F. MEYERS, S. R. MARDER, B. M. PIERCE et J. L. BRÉDAS : Electric field modulated optical properties of donor-acceptor polyenes : sum-over-states investigation of the relationship between molecular polarizabilities (α , β and γ) and bond length alternation. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:10703–10714, 1994. [35](#)
- [31] M. ALBOTA, D. BELJONNE, J. L. BRÉDAS, J. E. EHRLICH, J. Y. FU, A. A. HEIKAL, S. E. HESS, T. KOGEJ, M. D. LEVIN, S. R. MADER, D. MCCORD-MAUGHON, J. W. PERRY,

-
- H. RÖCKEL, M. RUMI, G. SUBRAMANIAM, W. W. WEBB, X. L. WU et C. XU : Design of organic molecules with large two-photon absorption cross sections. *Science*, 281:1653–1656, 1998. [36](#), [47](#)
- [32] P. N. BUTCHER et D. COTTER : *The elements of nonlinear optics*. Cambridge University Press, 1991. [36](#)
- [33] R. SWOFFORD et W. M. MCCLAIN : The effect of spatial and temporal laser beam characteristics on two-photon absorption. *Chem. Phys. Lett.*, 34:455–460, 1975. [40](#)
- [34] J. MERTZ : Molecular photodynamics involved in multiphoton excitation fluorescence microscopy. *Eur. Phys. J. D*, 3:53–66, 1998. [40](#)
- [35] D. MESHULACH et Y. SILBERBERG : Coherent quantum control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse. *Nature*, 396:239–242, 2005. [40](#)
- [36] W.R. ZIPFEL, R. M. WILLIAMS et W. W. WEBB : Nonlinear magic : multiphoton microscopy in the biosciences. *Nature Biotech.*, 21:1369–1377, 2003. [40](#), [42](#), [49](#)
- [37] M. RUBART : Two-photon microscopy of cells and tissue. *Circulation Research*, 12:1154–1166, 2004. [40](#), [49](#)
- [38] Chris XU et W. W. WEBB : Measurement of the two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm. *J. Opt. Soc. Am. B*, 13:481–491, 1996. [40](#)
- [39] C. XU, W.-R. ZIPFEL, J. B. SHEAR, R. M. WILLIAMS et W. W. WEBB : Multiphoton fluorescence excitation : new spectral windows for biological nonlinear microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 93:10763–10768, 1996. [40](#)
- [40] H. WANG, S. BACKUS, Z. CHANG, R. WAGNER, K. KIM, X. WANG, D. UMSTADTER, T. LEI, M. MURNANE et H. KAPTEYN : Generation of 10 w average power, 40 tw peak power, 24 fs pulses from a Ti :sapphir amplifier system. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16:1790–1794, 1999. [41](#)
- [41] G. H. PATTERSON et D. W. PISTON : Photobleaching in two-photon excitation microscopy. *Biophys. J.*, 78:2159–2162, 2000. [41](#)
- [42] H. J. KOESTER, D. BAUR, R. UHL et S. W. HELL : Ca²⁺ fluorescence imaging with pico and femtosecond two-photon excitation : signal and photodamage. *Biophys. J.*, 77:2226–2236, 1999. [41](#)
- [43] A. HOPT et E. NEHER : Hyghly nonlinear photodamage in two-photon fluorescence microscopy. *Biophys. J.*, 80:2029–2036, 2001. [41](#)
- [44] H. KAWANO, Y. NABEKAWA, A. SUDA, Y. OISHI, H. MIZUNO, A. MIYAWAKI et K. MIDORIKAWA : Attenuation of photobleaching in two-photon excitation fluorescence from green fluorescent protein with shaped excitation pulses. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 311:592–596, 2003. [41](#)
- [45] M. GU et C. J. R. SHEPPARD : Comparison of the three-dimensional imaging properties between two-photon and single-photon fluorescence microscopy. *J. Microsc.*, 177:128–137, 1995. [41](#)
- [46] B. RICHARDS et E. WOLF : Electromagnetic diffraction in optical systems. structure of the image field in a aplanatic system. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 253:358–379, 1959. [42](#)
- [47] F. HELMCHEN et W. DENK : Deep tissue two-photon microscopy. *Nature Meth.*, 2:932–940, 2005. [9](#), [46](#), [49](#)

- [48] D. A. PARTENOPOULOS et P. M. RENTZEPIS : Three-dimensional optical storage memory. *Science*, 245:843–845, 1989. 47
- [49] W. DENK, J. H. STRICKLER et W. W. WEBB : Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science*, 248:73–76, 1990. 47, 48
- [50] X. M. WANG, G. ZHOU, D. WANG, C. WANG, Q. FANG et M. JIANG : Synthesis of new symmetrically substituted stilbenes with large multiphoton absorption cross section and strong two-photon-induced blue fluorescence. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 74:1977–1982, 2001. 47
- [51] X. ZHOU, A.-M. REN, J.-K. FENG, X.-J. LIU, J. ZHANG et J. LIU : One and two-photon absorption properties of novel multi-branched molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4: 4346–4352, 2002. 47
- [52] D. R. LARSON, W. R. ZIPFEL, R. M. WILLIAMS, S. W. CLARK, M. P. BRUCHEZ, F. W. WISE et W. W. WEBB : Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo. *Science*, 300:1434–1436, 2003. 47
- [53] E. P. WALKER, Y. ZHANG, A. DVORNIKOV, P. RENTZEPIS et S. ESENER : Two-photon volumetric optical disk storage systems : experimental results and potentials. *Optics in Computing*, 2003. 9, 47
- [54] J. H. STRICKLER et W. W. WEBB : Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. *Opt. Lett.*, 16:1780–1782, 1991. 47
- [55] D. DAY et M. GU : Effects of refractive-index mismatch on three-dimensional optical-storage density in a two-photon bleaching polymer. *Appl. Opt.*, 37:6299–6304, 1998. 47
- [56] M. GU et D. DAY : Use of continuous-wave illumination for two-photon three-dimensional optical-bit data storage in a photobleaching polymer. *Opt. Lett.*, 24:288–290, 1999. 47
- [57] H. E. PUDAVAR, M. P. JOSHI, P. N. PRASAD et B. A. REINHARDT : High-density three-dimensional optical data storage in a stacked compact disk format with two-photon writing and single photon readout. *Appl. Phys. Lett.*, 74:1338–1340, 1999. 48
- [58] Y. KAWATA, C. XU et W. DENK : Feasibility of molecular-resolution fluorescence near-field microscopy using multi-photon absorption and field enhancement near a sharp tip. *J. Appl. Phys.*, 85:1294–1301, 1999. 48
- [59] M. MINSKY : *Microscopy apparatus*. US Patent, 1957. 48
- [60] M. MINSKY : Memoir on inventing the confocal scanning microscope. *Scanning*, 10:128–138, 1988. 48
- [61] H. E. K. STELZER : *The intermediate optical system of laser-scanning confocal microscopy*. Handbook of biological confocal microscopy, Ed Plenum Press New York and London, 1995. 48
- [62] P. THEER, M. T. HASAN et W. DENK : Two-photon imaging to depth of 1000 microns in living brains by use of Ti :Al₂O₃ regenerative amplifier. *Opt. Lett.*, 28:1022–1024, 2003. 49
- [63] M. J. MILLER, S. H. WEI, I. PARKER et M. D. CAHALAN : Two-photon imaging of lymphocyte mobility and antigen response in intact lymph node. *Science*, 296:1869–1879, 2002. 49
- [64] B. A. MOLITORIS et R. M. SANDOVAL : Intravital multiphoton microscopy of dynamic renal processes. *Am. J. Physiol. Renal Physiol.*, 288:F1084–F1089, 2005. 49

-
- [65] L. H. LAIHO, S. PELET, T. M. HANCEWICZ, P. D. KAPLAN et P. T. SO : Two-photon 3d mapping of ex vivo human skin endogenous fluorescence species based on fluorescence emission spectra. *J. Biomed. Opt.*, 10:024016, 2005. [49](#)
- [66] W. DENK et K. SVOBODA : Why multiphoton imaging is more than a gimmick. *Neuron*, 18:351–357, 1997. [49](#)
- [67] P. KLOPPENBURG, W. R. ZIPFEL, W. W. WEBB et R. M. HARRIS-WARRICK : Highly localized Ca^{2+} accumulation revealed by multiphoton microscopy in an identified motoneuron and its modulation by dopamine. *J. Neurosci.*, 20:2523–2533, 2000. [49](#)
- [68] F. HELMCHEN et W. DENK : New developments in multiphoton microscopy. *Neurobiology*, 12:593–601, 2002. [49](#)
- [69] Y. GUO, P. P. HO, H. SAVAGE, D. HARRIS, P. SACKS, S. SCHANTZ, F. LIU, N. ZHADIN et R. R. ALFANO : Second-harmonic tomography of tissues. *Opt. Lett.*, 22:1323–1325, 1997. [49](#)
- [70] L. MOREAUX, O. SANDRE et J. MERTZ : Membrane imaging by second-harmonic generation microscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17:1685–1694, 2000. [49](#)
- [71] A.-M. PENA, M. STRUPLER, T. BOULESTEIX et M.-C. SCHANNE-KLEIN : Spectroscopy analysis of keratin endogenous signal for skin multiphoton microscopy. *Opt. Express*, 13:6268–6274, 2005. [10](#), [50](#)
- [72] C. SVOBODA, D. W. TANK et W. DENK : Direct measurement of coupling between dendritic spines and shaft. *Science*, 272:716–719, 1996. [50](#)
- [73] W. G. FISHER, W. R. PARTRIDGE, Jr. C. DEES et E. A. WACHTER : Simultaneous two-photon activation of type-i photodynamic therapy agents. *Photochem. Photobiol.*, 66:141–155, 1997. [51](#)
- [74] R. L. GOYAN et D. T. CRAMB : Near-infrared two-photon excitation of protoporphyrin IX : photodynamics and photoproduct generation. *Photochem. Photobiol.*, 72:821–827, 2000. [51](#)
- [75] P. K. FREDERIKSEN, M. JORGENSEN et P. R. OGILBY : Two-photon photosensitized production of singlet oxygen. *J. Am. Chem. Soc.*, 123:1215–1221, 2001. [51](#)
- [76] L. W. TUTT et A. KOST : Optical limiting performance of C_{60} and C_{70} solutions. *Nature*, 356:225–226, 1992. [51](#)
- [77] J. W. PERRY, K. MANSOUR, I.-Y. S. LEE, X.-Y. WU, P. V. BEDWORTH, C.-T. CHEN, D. NG, S. R. MARDER et P. MILES : Organic optical limiter with a strong nonlinear absorption response. *Science*, 273:1533–1536, 1996. [51](#)
- [78] G. S. HE, J. D. BHAWALKAR, C. F. ZHAO et P. N. PRASAD : Optical limiting in a two-photon absorption dye doped solid matrix. *Appl. Phys. Lett.*, 67:2433–2435, 1995. [51](#)
- [79] J. E. EHRLICH, X. L. WU, I.-Y. S. LEE, Z.-Y. HU, H. RÖCKEL, S. R. MARDER et J. W. PERRY : Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes. *Opt. Lett.*, 22:1843–1845, 1997. [51](#)
- [80] Y. MOREL, A. IRIMIA, P. NAJECHAMSKI, Y. KERVELLA, O. STEPHAN, P. L. BALDECK et C. ANDRAUD : Two-photon absorption and optical power limiting of biffuorene molecule. *J. Chem. Phys.*, 114:5391–5396, 2001. [51](#)
- [81] E. S WU, J. H. STRICKLER, W. R. HARRELL et W. W. WEBB : Two-photon lithography for microelectronic application. *Proc. SPIE*, 38:334–338, 1992. [52](#)

-
- [82] S. MARUO, O. NAKAMURA et KAWATA : Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. *Opt. Lett.*, 22:132–134, 1997. 52
- [83] H.-B. Sun K. TAKADA, M.-S. KIM, K.-S. LEE et S. KAWATA : Scaling laws of voxels in the two-photon photopolymerization nanofabrication. *Appl. Phys. Lett.*, 83(6):1104–1106, 2003. 52
- [84] B. N. CHICHKOV : Laser micro-machining, short pulse laser processing. *IEEE*, Conference on lasers and electro-optics Europe, 2005. 10, 52, 53
- [85] H.-B. SUN, S. MATSUO et H. MISAWA : Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin. *Appl. Phys. Lett.*, 74(6):786–788, 1999. 52
- [86] M. CAMPBELL, D. N. SHARP, M. T. HARRISON, R. G. DENNING et A. J. TURBERFIELD : Fabrication of photonics crystals for the visible spectrum by holographic lithography. *Nature*, 404:53–56, 2000. 10, 52, 53
- [87] H.-B. SUN, T. KAWAKAMI, Y. XU, J.-Y. YE, S. MATSUO, H. MISAWA, M. MISAWA, M. MIWA et R. KANEKO : Real three-dimensional microstructures fabricated by photopolymerization of resins through two-photon absorption. *Opt. Lett.*, 25:1110–1112, 2000. 52
- [88] J. SERBIN, A. EGBERT, A. OSTENDORF, B. N. CHICHKOV, R. HOUBERTZ, G. DOMANN, J. SCHULTZ, C. CRONAUER, L. FRÖHLICH et M. POPALL : Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic-organic hybrid materials for applications in photonics. *Opt. Lett.*, 28:301–303, 2003. 52
- [89] C. DECKER et K. MOUSSA : Radical trapping in photopolymerized acrylic networks. *J. Appl. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, 25:739–742, 1987. 57
- [90] D. J. LIAW et K. C. CHUNG : *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 13:145, 1982. 58
- [91] C. MARTINEAU, G. LEMERCIER, C. ANDRAUD, I. WANG, M. BOURIAU et P. L. BALDECK : New initiator for two-photon absorption induced polymerization with a microlaser at 1.06 μm . *Synthetic Met.*, 138:353–356, 2003. 10, 59, 60, 73
- [92] S. KLEIN, A. BARSSELLA, H. LEBLOND, H. BULOUE, A. FORT, C. ANDRAUD, G. LEMERCIER, J.-C. MULATIER et K. DORKENOO : One-step waveguide and optical circuit writing in photopolymerizable materials processed by two-photon absorption. *Appl. Phys. Lett.*, 86(211118), 2005. 77
- [93] J. V. ROEY, J V. der DONK et P. E LAGASSE : Beam propagation method : analysis and assessment. *J. Opt. Soc. Am.*, 71:803–710, 1981. 84
- [94] Y. SHI, C. ZHANG, H. ZHANG, J.H. BECHTEL, L.R. DALTON, B. H. ROBINSON et W. H. STEIER : Low (sub-1 volt) halfwave voltage polymeric electrooptic modulators achieved by control of chromophores shape. *Science*, 288:119–122, 2000. 91, 92
- [95] L. DALTON : Nonlinear optical polymeric materials : From chromophore design to commercial applications. *Adv. Polym. Sci.*, 158:1–86, 2002. 91
- [96] L. ELDADA et L. W. SHACKLETTE : Advances in polymer integrated optics. *IEEE J. Sel. Top. Quant.*, 6:54–68, 2000. 91
- [97] M. LEE, H. E. KATZ, C. ERBEN, D. M. GILL, P. GOPALAN, J. D. HEBER et D. J. MCGEE : Broadband modulation of light by using an electro-optic polymer. *Science*, 298:1401–1403, 2002. 92

-
- [98] E. VOGES : *Electro-optic and photorefractive materials*. P. Günter Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1987. [92](#)
- [99] Ch. BOSSHARD, K. SUTTER, Ph. PRÊTRE, J. HULLIGER, M. FLÖRSHEIMER, P. KAATZ et P. GÜNTER : *Organic nonlinear optical materials*. Gordon and Breach Publishers, 1995. [11](#), [93](#)
- [100] F. GILLOT, L. MAGER, K. DORKENOO, S. MERY, C. CARRÉ et A. FORT : Photo-patterning of the quadratic optical properties of doped photopolymers. *Chem. Phys. Lett.*, 379:203–208, 2003. [94](#), [102](#)
- [101] Z. SEKKAT et M. DUMONT : Photoassisted poling of azo dye doped polymeric films at room temperature. *Appl. Phys. B-Lasers O.*, 54:486–489, 1992. [96](#)
- [102] L. H. HAMPSCH, J. M. TORKELSON, S. J. BETHKE et S. G. GRUBB : Second harmonic generation in corona poled, doped polymer films as a function of corona processing. *J. Appl. Phys.*, 67:1037–1041, 1990. [97](#)
- [103] F. KAJZAR, K.-S. LEE et A. K.-Y. JEN : Polymeric materials and their orientation techniques for second-order nonlinear optics. *Adv. Polym. Sci.*, 161:1–85, 2003. [97](#)
- [104] J. I. THACKARA, G. F. LIPSCOMB, M. A. STILLER, A. J. TICKNOR et R. LYTEL : Poled electro-optic waveguide formation in thin-film organic media. *Appl. Phys. Lett.*, 52:1031–1033, 1988. [97](#)
- [105] M. C. OH, S. Y. SHIN, W. Y. HWANG et J. J. KIM : Wavelength insensitive passive polarization converter fabricated by poled polymer waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 67:1821–1823, 1995. [97](#)
- [106] O. SOPPERA : *Compréhension des mécanismes de photopolymérisation de système sol-gels hybrides. Application à la fabrication de microéléments optiques par réticulation spatialement contrôlée*. Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, 2003. [102](#)
- [107] B. VALEUR : *Invitation à la fluorescence moléculaire*. De Boeck et Larcier, 2004. [107](#)
- [108] A. DUBOIS, M. CANVA, A. BRUN, F. CHAPUT et J.-P. BOILOT : Photostability of dye molecules trapped in solid matrices. *Appl. Opt.*, 35:3193–3199, 1996. [111](#)
- [109] S. SINGH, V. R. KANETKAR, G. SRIDHAR, V. MUTHUSWAMY et K. RAJA : Solid-state polymeric dye lasers. *J. Lumin.*, 101:285–291, 2003. [111](#)
- [110] S. POPOV : Dye photodestruction in a solid-state dye laser with a polymeric gain medium. *Appl. Opt.*, 37:6449–6455, 1998. [111](#)
- [111] J. WIDENGREN et R. RIGLER : Mechanisms of photobleaching investigated by fluorescence spectroscopy. *Bioimaging*, 4:149–157, 1996. [12](#), [111](#), [112](#)
- [112] H. KOGELNIK et C. V. SHANK : Stimulated emission in a periodic structure. *Appl. Phys. Lett.*, 18:152–154, 1971. [112](#), [120](#), [121](#)
- [113] C. V. SHANK, J. E. BJORKHOLM et H. KOGELNIK : Tunable distributed-feedback dye laser. *Appl. Phys. Lett.*, 18:395–396, 1971. [112](#), [123](#), [125](#), [126](#)
- [114] H. KOGELNIK et C. V. SHANK : Coupled-wave theory of distributed feedback lasers. *J. Appl. Phys.*, 43:2327–2335, 1972. [113](#), [118](#)
- [115] C. V. SHANK, A. DIENES et W. T. SILFVAST : Single pass gain of exciplex 4- μ and rhodamine 6g dye laser amplifiers. *Appl. Phys. Lett.*, 17:307–309, 1970. [120](#)
- [116] M. NAKAMURA, A. YARIV, H. W. YEN, S. SOMEKH et H. L. GARVIN : Optically pumped GaAs surface laser with corrugation feedback. *Appl. Phys. Lett.*, 22:515–516, 1973. [122](#)

- [117] A. MATSUDA et S. IZIMA : Tunable dfb laser with fan-shaped grating. *Appl. Phys. Lett.*, 31:104–105, 1977. [122](#), [125](#)
- [118] M. D. MCGEHEE, M. A. DIAZ-GARCIA, F. HIDE, R. GUPTA, E. K. MILLER, D. MOSES et A.J. HEEGER : Semiconducting polymer distributed feedback lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 72:1536–1538, 1998. [122](#)
- [119] W. HOLZER, W. PENZKOFER, A. PERTSH, T. DANZ, BRÄUER, E. KLEY, H. TILLMANN, C. BADER et H.-H. HÖRHOLD : Radical trapping in photopolymerized acrylic networks. *Appl. Phys. B*, 74:333–342, 2002. [122](#)
- [120] Y. XIA et G.M. WHITESIDES : Soft lithography. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37:551–575, 1998. [122](#)
- [121] J. R. LAWRENCE, P. ANDREW, W. L. BARNES, M. BUCK, G.A. TURNBULL et I. D. W. SAMUEL : Optical properties of a light-emitting polymer directly patterned by soft lithography. *Appl. Phys. Lett.*, 81:1955–1957, 2002. [122](#)
- [122] J. R. LAWRENCE, G. A. TURNBULL et I. D. W. SAMUEL : Optical properties of a light-emitting polymer directly patterned by soft lithography. *Appl. Phys. Lett.*, 82:4023–4025, 2003. [122](#)
- [123] C. KALLINGER, M. HILMER, A. HAUSGENEDER, M. PERNER, W. SPIRKEL, U. LEMMER, J. FELDMANN, U. SCHERF, K. MÜLLEN, A. GOMBERT et V. WITTEWITZ : A flexible conjugated polymer laser. *Adv. Mater.*, 10:920–923, 1998. [122](#)
- [124] W. J. WADSWORTH, I. T. MCKINNIE, A. D. WOOLHOUSE et T. G. HASKELL : Generation of 6-psec pulses with a nitrogen-laser-pumped distributed-feedback dye laser. *Appl. Phys. B*, 69:163–165, 1999. [123](#)
- [125] X. I. ZHU et D. LO : Distributed-feedback sol-gel laser tunable in the near ultraviolet. *Appl. Phys. Lett.*, 77:2647–2649, 2000. [123](#)
- [126] N. BÖHM, A. MATERNY, H. STEINS, M. M. MÜLLER et G. SCHOTTNER : Optically induced dichroism and birefringence of disperse red 1 in hybrid polymers. *Macromolecules*, 31:4265–4271, 1998. [123](#)
- [127] C. FIORINI, N. PRUDHOMME, G. de VEYRAC, I. MAURIN, P. RAIMOND et J.-M. NUNZI : Molecular migration mechanism for laser induced surface relief grating formation. *Synthetic Met.*, 115:121–125, 2000. [123](#)
- [128] T. UBUKATA, T. ISOSHIMA et M. HARA : Wavelength-programmable organic distributed feedback laser based on a photoassisted polymer-migration system. *Adv. Mater.*, 17:5584–5587, 2005. [123](#)
- [129] G. KRANZELBINDER, E. TOUSSAERE, J. ZYSS, T. KAVC, G. LANGER et W. KERN : Organic surface emitting laser based on a deep-ultraviolet photopolymer containing thiocyanate groups. *Appl. Phys. Lett.*, 82:2203–2205, 2003. [123](#)
- [130] K. DORKENOO, O. CRÉGUT et A. FORT : Organic plastic laser in holographic materials by photopolymerization. *Appl. Phys. Lett.*, 84:2733–2735, 2004. [12](#), [124](#), [128](#), [129](#), [137](#)
- [131] G. KRANZELBINDER, E. TOUSSAERE, D. JOSSE et J. ZYSS : Progress in erasable and permanent polymer based dfb-structures with multicolor tunable laser emission. *Synthetic Met.*, 121:1617–1620, 2001. [124](#)
- [132] D. WRIGHT, E. BRASSELET, J. ZYSS, G. LANGER et W. KERN : Dye-doped organic distributed-feedback lasers with index and surface gratings : the role of pump polarization and molecular orientation. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 21:944–950, 2004. [124](#)

-
- [133] G. KRANZELBINDER, E. TOUSSAERE, J. ZYSS, A. POGANTSCH, E. W. J. LIST, H. TILLMANN et H.-H. HÖRHOLD : Optically written solid-state lasers with broadly tunable mode emission based on improved poly(2,5-diaikoxy-phenylene-vinylene). *Appl. Phys. Lett.*, 27:716–718, 2002. [124](#)
- [134] F. SOBEL, D. GINDRE, J.-M. NUNZI, C. DENIS, V. DUMARCHER, C. FIORINI-DEBUSSCHERT, K. P. KRETSH et L. ROCHA : Multimode distributed feedback laser emission in a dye-doped optically pumped polymer thin-film. *Opt. Mater.*, 27:199–201, 2004. [124](#)
- [135] D. LO, C. YE et J. WANG : Distributed feedback laser action by polarization modulation. *Appl. Phys. B*, 76:649–653, 2003. [124](#)
- [136] C. YE, J. WANG, L. SHI et D. LO : Polarisation and threshold energy variation of distributed feedback lasing of oxazine dye in zirconia waveguides and in solutions. *Appl. Phys. B*, 78:189–194, 2004. [124](#)
- [137] V. DUMARCHER, L. ROCHA, C. DENIS, C. FIORINI, J.-M. NUNZI, F. SOBEL, B. SAHRAOUI et D. GINDRE : Polymer thin-film distributed feedback tunable lasers. *J. Opt. A. : Pure Appl. Opt.*, 2:279–283, 2000. [125](#)
- [138] X. I. ZHU et D. LO : Temperature tuning of output wavelength for solid-state dye lasers. *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, 3:225–228, 2001. [125](#)
- [139] G. HELIOTIS, R. XIA, D. D. C. BRADLEY, G. A. TURNBULL, I. D. W. SAMUEL, P. ANDREW et W. L. BARNES : Two-dimensional distributed feedback lasers using a broadband, red polyfluorene gain medium. *J. Appl. Phys.*, 12:6959–6965, 2004. [125](#)
- [140] H. FINKELMANN, S. T. KIM, A. MUNOZ, P. PALFFY-MUHORAY et B. TAHERI : Tunable mirrorless lasing in cholesteric liquid crystalline elastomers. *Adv. Mater.*, 13:1069–1072, 2001. [126](#)
- [141] M. R. WEINBERGER, G. LANGER, A. POGANTSCH, A. HAASE, E. ZOJER et W. KERN : Continuously color-tunable rubber laser. *Adv. Mater.*, 16:130–133, 2004. [126](#)
- [142] T. MATSUI, M. OZAKI et K. YOSHINO : Electro-tunable laser action in a dye doped nematic crystal waveguide under holographic excitation. *Appl. Phys. Lett.*, 83:422–424, 2003. [126](#)
- [143] M. OZAKI, M. KASANO, T. KITASHO, D. GANZKE, W. HAASE et K. YOSHINO : Electro-tunable liquid-crystal laser. *Adv. Mater.*, 15:974–977, 2003. [126](#)
- [144] G. M. GALE, P. RANSON et M. DENARIEZ-ROBERGE : Coherent spectroscopy with a distributed feedback dye laser. *Appl. Phys. B*, 44:221–233, 1987. [126](#)
- [145] H. CAO, Y. G. ZHAO, H. C. ONG, J. Y. DAI, J. Y. WU et R. P. H. CHANG : Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films. *Appl. Phys. Lett.*, 73:3656–3658, 1998. [132](#)
- [146] H. CAO, Y. G. ZHAO, S. T. HO, E. W. SEELING, Q. H. WANG et R. P. H. CHANG : Random laser action in semiconductor powder. *Phys. Rev. Lett.*, 82:2278–2281, 1999. [132](#)
- [147] S. F. YU, C. YUEN, S. P. LAU, W. I. PARK et G.-C. YI : Random laser action in ZnO nanorod arrays embedded in zno epilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 84:3241–3243, 2004. [132](#)
- [148] M. ANNI, S. LATTANTE, R. CINGOLANI, G. GIGLI, G. BARBARELLA et L. FAVARETTO : Far-field emission and feedback origin of random lasing in oligothiophene dioxide neat films. *Appl. Phys. Lett.*, 83:2754–2756, 2003. [132](#)
- [149] S. V. FROLOV, Z. V. VARDENY et K. YOSHINO : Stimulated emission in high-gain organic media. *Phys. Rev. B*, 59:R5284–R5287, 1999. [132](#)

- [150] D. ANGELOS, A. STASSINOPOULOS, R. N. DAS, G. ZACHARAKIS, M. PSYLLAKI, R. JAKUBIAK, R. A. VAIA, E. P. GIANNELIS et S. H. ANASTASIADIS : Random laser action in organic-inorganic nanocomposites. *J. Opt. Soc. Am. B*, 21:208–213, 2004. [132](#)
- [151] Y. LING, H. CAO, A. L. BURIN, M. A. RATNER, X. LIU et R. P. H. CHANG : Investigation of random lasers with resonant feedback. *Phys. Rev. A.*, 64:063808–1–063808–8, 2001. [132](#)
- [152] Q. SONG, L. WANG, S. XIAO, X. ZHOU, L. LIU et L. XU : Random laser emission from a surface-corrugated waveguide. *Phys. Rev. B*, 72:035424–1–035424–4, 2005. [132](#)
- [153] H. CAO, J. Y. XU, S.-H. CHANG et S. T. HO : Transition from amplified spontaneous emission to laser action in strongly scattering media. *Phys. Rev. B*, 61:1985–1989, 2000. [132](#), [143](#), [144](#)
- [154] S. KLEIN, O. CRÉGUT, D. GINDRE, A. BOEGLIN et K. D. DORKENOO : Random laser action in organic film during the photopolymerization process. *Opt. Express*, 13:5387–5392, 2005. [137](#)
- [155] K. GEETHA, M. RAJESH, V. P. N. NAMPOORI et P. RADHAKRISHNAN : Laser emission from transversely pumped dye-doped free-standing polymer film. *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, 8:189–193, 2006. [141](#), [142](#), [146](#), [150](#)
- [156] S. YOKOYAMA, A. OTOMO et S. MASHIKO : Laser emission from high-gain media of dye-doped dendrimer. *Appl. Phys. Lett.*, 80:7–9, 2002. [141](#), [142](#), [146](#), [150](#)

Résumé

Ce travail est consacré à la photopolymérisation par absorption à deux photons (ADP) en vue de l'élaboration de dispositifs optiques intégrés. Du fait de sa très grande sélectivité spatiale, l'ADP permet la fabrication de structures microscopiques polymérisées pouvant confiner la lumière, apportant ainsi des solutions innovantes à la réalisation de composants optiques 3D. La technique utilisant la microscopie ADP, nous a ainsi permis de faire des connexions de fibres optiques, des séparateurs en forme de Y ou encore des structures guidantes de type Mach-Zehnder.

Nous avons ensuite incorporé des chromophores optiquement actifs dans ces structures, figé leur orientation par polymérisation et analysé le maintien de cette orientation par mesure de signaux de second harmonique, le but final étant la fabrication d'un modulateur électro-optique.

Finalement, nous avons également étudié l'émission laser multimode en tant que sonde potentielle de milieux photopolymérisables.

Mots-clés: photopolymérisation, absorption à deux photons, optique non-linéaire, connexions de fibres optiques, émission laser, optique intégrée.

Abstract

In this work, we studied photopolymerization induced by two-photon absorption (TPA) for the development of optical integrated devices. The high spatial selectivity of TPA allows the fabrication of polymerized microstructures which can guide light, leading to innovative solutions to produce 3D optical components. Using TPA microscopy, we have fabricated fiber connections, Y-splitters and Mach-Zehnder guiding structures.

Next, we doped such structures with optically active chromophores and froze their orientation through photopolymerization. The stability of the chromophore orientation was measured by detecting second harmonic signals. The final goal would be the realization of an electro optical modulator.

Finally, we also studied multimode laser emission as a potential probe of photopolymerizable media.

Keywords: photopolymerization, two-photon absorption, nonlinear optics, optical fiber connections, laser emission, integrated optics.

