



UNIVERSITÉ DE LIÈGE
FACULTÉ DES SCIENCES

**Étude expérimentale et théorique de la
photo-orientation moléculaire de colorants
azoïques dans des matrices de polymère**

Dissertation présentée par
BLANCHE, Pierre-Alexandre
en vue de l'obtention du grade de
Docteur en Sciences Physiques.

Année académique 1999-2000

A Laurence

Les cinq années passées au Centre Spatial de Liège seront toujours pour moi un souvenir heureux de convivialité et de travail enthousiaste. Ce fut réellement un privilège d'évoluer dans le service de Monsieur Claude Jamar, au sein duquel règne un fort esprit d'innovation scientifique.

Je suis particulièrement reconnaissant au Docteur Philippe Lemaire de la confiance qu'il m'a témoignée durant ces années, ainsi que d'avoir été une source constante d'idées et d'inspiration.

Toute ma gratitude va au Professeur Robert Jérôme, directeur du Centre d'Étude et de Recherche sur les Macromolécules, ainsi qu'à ses collaborateurs : Philippe Dubois et Christophe Maertens, sans qui ce travail n'aurait pas été possible.

Que le Professeur Michel Dumont de l'École Nationale Supérieure de Cachan voit exprimer ici tous mes remerciements pour les expériences effectuées dans son laboratoire, mais également pour ses judicieux conseils lors de nos travaux communs.

Un grand merci à mes collègues : Véronique Scaufflaire, Marc Georges et Philippe Monnoyer pour la chaleureuse ambiance qu'ils apportent au groupe d'Optique Non Linéaire. Merci enfin à tout le personnel scientifique, technique et administratif du Centre Spatial de Liège pour leurs compétences et leur ouverture d'esprit.

Abstract

Opto-electronic applications require the synthesis of efficient and specific materials. Therefore, a good understanding of internal mechanisms is necessary. In proportion to their manufacturing easiness as their optimization potentiality, organic compounds are currently making a very noticeable entrance in this field.

We have focused our attention on photorefractive effect as well as on photo-induced anisotropy. Both phenomena have major potential applications in optical data storage with the distinctive features to be self-developing and reversible. Rather than testing a plethora of compounds, we have investigated the reasons of some molecules efficiency as well as the environment influence on their properties.

With regard to photorefractivity, our personal contribution is located on the level of the electro-optic coefficient measurement, where we have shown that electrostriction can play a major role. This statement has given rise to important implications for the photorefractive model in polymers.

Temperature as well as writing intensity influences on photo-induced anisotropy has been mathematically modelled. To do so, we have recourse to photo-assisted molecular orientation process. We are able to fit the experimental results and give off parameters that characterize the samples.

Molecular behavior of three polymers has been intensively studied. Although they include the same chromophore, these compounds have shown dissimilar characteristics. By polarized holography experiments and multi-wavelengths dichroism studies, we have explained these fluctuations brought by the different glass transition temperature of the matrix.

Résumé

Les applications en opto-électronique requièrent la synthèse de matériaux performants et spécifiques. Afin de pouvoir satisfaire à cette demande, une bonne connaissance des mécanismes internes est nécessaire. En raison de leur facilité de production et de leur possibilité d'optimisation, les composés organiques font actuellement une entrée très remarquée dans ce domaine.

Nous avons focalisé notre attention sur l'effet photoréfractif et l'anisotropie photo-induite dans les polymères. Ces deux phénomènes ont des applications potentielles importantes dans le cadre du stockage optique de l'information avec les particularités d'être dynamiques et réversibles. Plutôt que de tester une multitude de composés, nous avons cherché à comprendre les raisons de l'efficacité de certaines molécules et l'influence de leur environnement sur leurs propriétés.

Pour ce qui est de la photoréfractivité, notre contribution personnelle se situe principalement au niveau de la mesure du coefficient électro-optique, où nous avons montré que l'électrostriction pouvait jouer un rôle prédominant. Cette constatation a mené à des implications importantes quant à la modélisation du phénomène photoréfractif dans les polymères.

L'influence de la température ainsi que de l'intensité d'écriture sur l'anisotropie photo-induite a été modélisée mathématiquement en faisant appel à l'orientation moléculaire photo-assistée. Nous sommes en mesure d'interpoler les résultats expérimentaux et d'en dégager des paramètres caractérisant les échantillons.

Trois polymères ont fait l'objet d'investigations approfondies quant à leur comportement moléculaire. Bien que possédant le même chromophore, ces composés ont montré des caractéristiques fortement dissemblables. Par des études faisant intervenir des hologrammes de polarisation et du dichroïsme multi-longueurs d'onde, nous avons pu interpréter et expliquer ces variations comportementales.

Table des matières

Introduction générale	1
1 L'effet photoréfractif	3
1.1 Des cristaux inorganiques aux composés organiques	4
1.2 Le mécanisme photoréfractif	5
1.2.1 La photoconductivité dans les polymères	8
1.2.2 La modification de l'indice	12
1.3 Différents types de composés photoréfractifs	15
1.3.1 La matrice de polymère	15
1.3.2 Les molécules optiquement actives	17
1.3.3 Les principaux dopants	18
1.3.4 Comparaison des principaux composés photoréfractifs	21
2 Des molécules aux échantillons	23
2.1 Purification et caractérisation des composés	24
2.2 Méthodes de fabrication des échantillons	25
2.2.1 La centrifugation	26
2.2.2 L'évaporation du solvant	27
2.2.3 Le moulage à chaud	29
2.3 Polarisation des chromophores	31
3 Expériences préliminaires	33
3.1 Introduction	34
3.2 Étude en solution	34
3.2.1 Biréfringence	35
3.2.2 Déformation du front d'onde	36
3.2.3 Photosensibilité	41
3.3 Mesures en « phase solide »	42
3.3.1 Coefficient électro-optique	43
3.3.2 Photoconductivité	61
3.3.3 Techniques holographiques	63

4 Anisotropie photo-induite	72
4.1 Introduction	73
4.2 Méthodologie expérimentale	78
4.3 Modèle	79
4.4 Discussion	81
4.5 Conséquences	83
5 Influence de la température	86
5.1 Biréfringence photo-induite	87
5.1.1 Expériences	87
5.1.2 Modélisation	89
5.2 Efficacité de diffraction	96
5.2.1 Expériences	97
5.2.2 Modélisation	98
5.3 Discussion et conclusion	106
6 Influence de l'intensité d'écriture	110
6.1 Biréfringence photo-induite	111
6.2 Efficacité de diffraction	115
6.3 Conclusions	118
7 Caractérisation du réseau	120
7.1 Couplage deux ondes	121
7.1.1 Amplitude du réseau holographique	123
7.1.2 Réseau d'indice et réseau d'absorption	125
7.2 Efficacité de diffraction	128
7.3 Conclusion	131
8 Dichroïsme multi-longueurs d'onde	134
8.1 Expérience	135
8.2 Observations et discussion	137
8.2.1 C6-C11-DMNPAA	137
8.2.2 C11-C6-DMNPAA	140
8.2.3 PVK:DMNPAA	142
8.2.4 Comparaisons	144
8.3 Modèle phénoménologique de diffusion	145
Conclusion générale	150
Bibliographie	153
A Traitement matriciel	i
A.1 Approximation de Kogelnik	i
A.2 Vérification des équations matricielles	ii

B	Calcul de la figure d'interférence	iv
B.1	Configuration VV	v
B.2	Configuration VH	vii
	B.2.1 Faisceaux quasi copropageants	viii
	B.2.2 Faisceaux orthogonaux	ix
B.3	Configuration HH	ix
	B.3.1 Faisceaux quasi copropageants	x
	B.3.2 Faisceaux orthogonaux	xi
B.4	Configuration DD	xi
	B.4.1 Faisceaux quasi copropageants	xiii
	B.4.2 Faisceaux contro-propageants	xiii
B.5	Configuration DG	xiii
	B.5.1 Faisceaux quasi copropageants	xv
	B.5.2 Faisceaux contro-propageants	xvi
B.6	Synoptique	xvii

Table des figures

1.1	Effet photoréfractif.	6
1.2	Photoconduction par hopping.	10
1.3	Photoconduction par délocalisation électronique.	11
1.4	Nature des porteurs de charge dans les polymères conjugués.	12
1.5	Mécanismes de variation de l'indice de réfraction.	14
1.6	Matrices de polymère.	17
1.7	Molécules optiquement actives.	19
1.8	Sensibilisateurs.	20
2.1	Problème de relief par centrifugation.	28
2.2	Croix de Malte.	30
2.3	Courant de fuite en fonction de la température.	31
2.4	Température et champ externe lors de la polarisation.	31
2.5	Dispositif de surveillance de l'alignement moléculaire.	32
2.6	Observation de la polarisation moléculaire.	32
3.1	Architecture BOSNST.	35
3.2	Activité optique en solution. Dispositif expérimental.	36
3.3	Anneaux de diffraction.	37
3.4	Figure de dispersion.	37
3.5	Interférométrie en solution. Dispositifs expérimentaux.	39
3.6	Interférométrie en solution. Plan transversal.	39
3.7	Interférométrie en solution. Plan longitudinal.	40
3.8	Fil chauffant.	41
3.9	Décoloration du BOSNST.	42
3.10	Impression en négatif.	43
3.11	Coefficient électro-optique par interférométrie.	46
3.12	Amplitude mesurée vs phase de l'interférogramme.	46
3.13	Configuration orthogonale.	47
3.14	Configuration inclinée.	48
3.15	Cellule de Pockels. Dispositif expérimental et axes.	51
3.16	Cellule de Pockels : tension demi-onde.	51
3.17	Cellule de Pockels : modulation de l'intensité.	52
3.18	Cellule de Pockels : modulation à haute fréquence.	53

3.19	Surfaces de réflexion.	54
3.20	Coefficient électro-optique par polarimétrie.	55
3.21	Configuration en polarimétrie.	56
3.22	Cellule de Pockels. Dispositif polarimétrique et axes.	59
3.23	Coefficient électro-optique vs champ externe.	60
3.24	Coefficient électro-optique vs fréquence.	61
3.25	Comparaison de la DNF avec la TNF.	62
3.26	Mesure du photocourant.	63
3.27	Absorption du DMNPAA.	64
3.28	Efficacité de diffraction. Dispositif expérimental.	65
3.29	Efficacité de diffraction en fonction du champ externe.	66
3.30	Couplage deux ondes. Dispositif expérimental.	68
3.31	Déphasage des réseaux. Oscillation des intensités émergentes.	69
3.32	Modulations provenant des réseaux d'indice et d'absorption.	70
4.1	Isomères trans et cis d'un colorant azoïque.	74
4.2	Mécanismes influençant les distributions angulaires.	75
4.3	Spiropyrane et photo-mérocyanine.	76
4.4	Cx-Cy-DMNPAA.	77
4.5	Biréfringence photo-induite. Dispositif expérimental.	78
4.6	Biréfringence photo-induite vs polarisation. Expérience	79
4.7	Système optique du modèle à deux couches.	80
4.8	Biréfringence photo-induite en fonction de la polarisation.	81
4.9	Γ , Δ et φ en fonction de l'intensité pompe.	82
4.10	Les deux comportements dus à la biréfringence photo-induite.	84
4.11	Simulation de la biréfringence photo-induite.	85
5.1	Régulation thermique. Dispositif expérimental.	88
5.2	Efficacité de transmission vs température. Expérience.	88
5.3	Sensibilité de la biréfringence vs température.	89
5.4	Systèmes de coordonnées.	90
5.5	Efficacité de transmission vs température. Interpolation.	96
5.6	Efficacité de diffraction vs température. Expérience.	97
5.7	Sensibilité de la diffraction vs température.	98
5.8	Géométrie de diffraction.	99
5.9	Indices de réfraction vs température	103
5.10	Diffraction vs température et angle de polarisation. Théorie.	104
5.11	Diffraction vs angle de polarisation. Expérience.	105
5.12	Efficacité de diffraction vs température. Interpolation.	105
5.13	Discontinuité.	107
5.14	Constantes de temps en fonction de la température	107
6.1	Transmission vs intensité d'écriture. Expérience.	111
6.2	Transmission vs intensité d'écriture. Théorie.	113

6.3	Transmission vs intensité d'écriture. Interpolation.	113
6.4	Sensibilité de transmission vs intensité d'écriture.	114
6.5	Diffraction vs intensité d'écriture. Expérience.	115
6.6	Diffraction vs intensité d'écriture. Théorie.	116
6.7	Diffraction vs intensité d'écriture. Interpolation.	116
6.8	Sensibilité de diffraction vs intensité d'écriture.	117
7.1	Figures d'interférence pour différentes configurations.	122
7.2	Amplitude du réseau holographique.	124
7.3	Amplitude du réseau d'absorption et du réseau d'indice. . . .	126
7.4	Moments dipolaires trans et cis.	127
7.5	Diffraction vs angle de polarisation du faisceau de lecture. . .	128
7.6	Énergie totale diffractée vs polarisation d'écriture.	130
8.1	Dichroïsme photo-induit. Principe de mesure.	135
8.2	Dichroïsme multi-longueurs d'onde. Dispositif expérimental. .	136
8.3	Dichroïsme photo-induit dans le C6-C11-DMNPAA.	138
8.4	Moments dipolaires trans et cis.	138
8.5	Comparaison P_2-T_0 du C6-C11-DMNPAA.	140
8.6	Dichroïsme photo-induit dans le C11-C6-DMNPAA.	141
8.7	Dichroïsme photo-induit dans le PVK:DMNPAA.	143
8.8	Comparaison P_2-T_0 du PVK:DMNPAA.	144
8.9	Anisotropie relative.	145
8.10	Modification du spectre de la densité optique moyenne. . . .	146
8.11	Modification des distributions angulaires.	148
B.1	Système de coordonnées.	v
B.2	Figure d'interférence. Configuration VV.	vii
B.3	Figure d'interférence. Configuration VH $\theta \ll$	viii
B.4	Figure d'interférence. Configuration HH $\theta \ll$	xi
B.5	Figure d'interférence. Configuration HH 45°	xii
B.6	Figure d'interférence. Configuration DD $\theta \ll$	xiii
B.7	Figure d'interférence. Configuration DD 90°	xiv
B.8	Figure d'interférence. Configuration DG $\theta \ll$	xvi
B.9	Figure d'interférence. Configuration DG 90°	xvi
B.10	Figures d'interférence pour les configurations traitées. . . .	xvii

Introduction générale

L'opto-électronique prend une place sans cesse croissante dans les systèmes de traitement de l'information, que ce soit au niveau de son transport, de sa manipulation ou de son stockage. Pour satisfaire à cette demande, de nouveaux composants et de nouveaux matériaux doivent être développés constamment.

L'enregistrement holographique est une piste pour l'avenir du stockage de l'information. Il permet non seulement d'enregistrer des quantités impressionnantes de données (1 Gb/cm^3 contre 50 Mb/cm^3 dans un CD-RW), de les relire à haute vitesse (accès parallèle et aléatoire), mais également d'effectuer du traitement de cette information par optique de Fourier.

Les caractéristiques d'enregistrement que nous désirons mettre en avant sont : l'absence de procédé de développement, la réversibilité du mécanisme et la sensibilité. Celles-ci se retrouvent dans les propriétés de la photoréfractivité (au sens large) qui induit une modulation spatiale de l'indice de réfraction du matériau sous l'effet d'une illumination. Quant aux propriétés mécaniques, nous souhaitons un support stable et pouvant occuper des surfaces relativement grandes ($> 1 \text{ cm}^2$). Une voie intéressante pour réaliser nos exigences est l'utilisation de composés organiques.

Il est évident que l'amélioration des performances nécessite une bonne compréhension des mécanismes internes gouvernant les phénomènes observables. Nos travaux s'inscrivent dans cette optique. Notre contribution est relativement fondamentale tout en gardant en point de mire des applications potentielles.

Un bref historique concernant les matériaux photoréfractifs est présenté au chapitre 1. La connaissance du mécanisme photoréfractif dans les composés organiques ayant fortement évolué ces dernières années, il nous est apparu important de l'exposer en détail et d'effectuer une comparaison avec les matériaux inorganiques.

La mise en forme des échantillons au départ des produits synthétisés est explicitée au chapitre 2. La purification ainsi que la caractérisation des composés y sont également abordées.

Le conséquent chapitre 3 est consacré aux expériences réalisées dans le but de mettre en évidence un effet photoréfractif dans des polymères. Celui-ci débute par l'observation de phénomènes en solution tels que l'auto-

déformation du front d'onde, l'activité optique et la photosensibilité. Vient ensuite des mesures réalisées sur les échantillons solides : détermination du coefficient électro-optique et de la photoconductivité. Diverses techniques holographiques ont été mises en œuvre afin de caractériser le réseau inscrit et de définir les mécanismes qui en sont responsables.

La photo-orientation des chromophores est apparue comme un processus déterminant dans la modification de l'indice induite par la lumière. Nous avons donc focalisé notre attention sur une série d'expériences permettant de mieux cerner les différents comportements moléculaires sous-jacents à l'anisotropie photo-induite. Celle-ci a été étudiée en fonction de différents paramètres physiques tels que la température, l'intensité des faisceaux d'écriture, leur polarisation ainsi que leur longueur d'onde.

Après une introduction sur la photo-orientation moléculaire, le chapitre 4, détaillera la méthodologie de mesure permettant de déterminer la biréfringence photo-induite indépendamment de l'anisotropie naturelle.

La température est une variable que nous avons estimée important d'étudier. En effet, son influence tant sur la biréfringence que sur la diffraction est considérable, si bien qu'elle modifie complètement les figures de mérite d'un composé. Afin de définir des paramètres permettant de caractériser un matériau, nous avons développé, au chapitre 5, un modèle mathématique rendant compte des observations expérimentales. Ce modèle incluant le comportement en fonction de l'intensité d'écriture, nous avons testé son accord suivant ce paramètre au chapitre 6.

Trois composés ont été étudiés de manière approfondie. Il s'agit du C6-C11-DMNPAA, du C11-C6-DMNPAA et du PVK:DMNPAA. Tous trois contiennent le même colorant azoïque (le DMNPAA) inclus dans des matrices de polymère différentes. Ces matériaux ont montré des réponses dissemblables face à la température et à l'intensité d'écriture. Afin de déterminer les causes de ces divergences, nous avons caractérisé les réseaux holographiques inscrits selon des polarisations d'écriture variées (chapitre 7). Ceci nous a permis de déduire les mécanismes responsables de l'anisotropie photo-induite.

Au chapitre 8, des mesures de dichroïsme multi-longueurs d'onde sont venues corroborer les conclusions auxquelles nous étions arrivés précédemment. Ces mesures nous ont également apporté des renseignements complémentaires permettant de définir avec précision le comportement moléculaire au sein des différents composés et d'en déterminer les causes.

Chapitre 1

L'effet photoréfractif et phénomènes associés

Résumé

Les matériaux photoréfractifs sont d'un grand intérêt pour bon nombre d'applications. Les limites des cristaux ont imposé la synthèse de nouveaux substrats : les composés organiques.

Bien que les caractéristiques macroscopiques soient identiques, les mécanismes microscopiques donnant lieu à la photoréfractivité sont très différents dans les inorganiques ou dans les polymères. Dans ces derniers, la photoconductivité se produit par transfert de charge ou délocalisation électronique et la modification de l'indice de réfraction survient principalement lors de l'orientation moléculaire.

Il existe actuellement une grande quantité de composés organiques présentant des propriétés photoréfractives. Deux grandes voies de synthèse sont utilisées : soit on ajoute à une matrice inerte tous les constituants remplissant les diverses fonctions optiques, soit on greffe chimiquement les radicaux actifs sur la chaîne de polymère. Bien entendu, toutes les alternatives sont envisageables, l'important étant d'optimiser les figures de mérite.

La bibliographie relative à ce chapitre est assez conséquente. Ceci est le reflet tant du dynamisme que rencontre le domaine des photoréfractifs organiques que de notre volonté de fournir une base de travail sérieuse relative à ce sujet.

1.1 Des cristaux inorganiques aux composés organiques

L'effet photoréfractif fut observé pour la première fois en 1966 dans des cristaux inorganiques de LiNbO_3 et de LiTaO_3 [1]. Sa première dénomination fut « dommage optique » car ce phénomène induisait une dégradation de la qualité optique du cristal utilisé. Néanmoins, ce nouvel effet fut rapidement mis à profit pour démontrer la possibilité de mémoires optiques de type holographique [2]. En 1969, Chen établit le premier modèle théorique expliquant les principaux faits expérimentaux en supposant la migration d'électrons photo-excités dans le matériau [3]. De nombreuses études ont, par la suite, été menées dans ce domaine nouveau dont une des originalités est l'interaction intime se produisant entre la figure de diffraction en cours d'enregistrement dans le matériau et les ondes incidentes : le couplage [4, 5, 6, 7]. Actuellement, nous devons la modélisation la plus complète de l'effet photoréfractif dans les composés inorganiques à Kukhtarev et al. [8, 6].

Depuis lors, ont été découverts de nombreux matériaux inorganiques manifestant l'effet photoréfractif. Ils sont classés en familles selon leur composition [9]. On retrouve principalement :

- les paraélectriques (les sillénites) avec le $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), le $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) ainsi que le $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) ;
- les ferroélectriques qui contiennent, par exemple, le LiNbO_3 le BaTiO_3 et le LaTiO_3 ;
- les semi-conducteurs, dont le GaAs, le InP et le CdTe ;
- les céramiques, un des représentants étant le $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT).

L'utilité des matériaux photoréfractifs a largement été démontrée par les multiples applications mises au point grâce à leur concours. Ils se retrouvent dans les domaines suivants : le stockage optique de l'information, le traitement de l'image, l'amplification laser, les cavités laser, l'interférométrie holographique, l'interconnexion optique, les télécommunications, les réseaux neuronaux, etc [10, 11]. Malheureusement, la plupart des dispositifs développés sont restés au stade du prototype et n'ont jamais abouti à un système commercialisable. Ceci est en partie causé par la nature cristalline des matériaux photoréfractifs inorganiques qui les rend mal adaptés à des exploitations à grande échelle. En effet, leur croissance est mal aisée et requiert des laboratoires lourdement équipés, leurs propriétés sont difficilement reproductibles, leur taille est limitée à quelques centimètres carrés, ils sont sensibles aux chocs et parfois aux variations de température, ils ne peuvent être déformés et imposent donc une géométrie au système. L'argument de leur coût de production, relativement élevé, n'est cependant pas rédhibitoire pour des applications dans le domaine industriel. Un problème majeur auquel nous devons faire face avec les inorganiques est le peu de malléabilité de leurs propriétés. Par exemple, l'intervalle des longueurs d'onde dans lequel

ils sont sensibles comporte des lacunes ; entre la partie verte du spectre et l'infrarouge, aucun cristal inorganique ne montre de dynamique intéressante.

Tous ces inconvénients ont forcé la recherche à se tourner vers d'autres types de matériaux qui pourraient, tout en conservant les propriétés optiques des photoréfractifs inorganiques, surmonter leurs désavantages. Les composés organiques semblaient promettre une telle aptitude en raison de la possibilité de synthétiser, sur mesure, des molécules aux caractéristiques souhaitées. Fin des années quatre-vingt, les avancées qu'avaient apportées ces matériaux à l'optique non linéaire étaient par ailleurs importantes. Il fallut néanmoins attendre 1990 pour que le premier cristal organique photoréfractif soit synthétisé [12, 13]. Celui-ci présentait un progrès du fait de son mode de production plus aisé, ainsi que par la possibilité de moduler ses propriétés en utilisant divers dopants organiques. Toutefois, il comportait encore les inconvénients inhérents au fait que la matière restait sous sa forme cristalline. Le pas décisif fut franchi un an plus tard lorsque deux groupes publièrent l'observation de l'effet photoréfractif dans des films de polymère dopé par des molécules optiquement non linéaires [14, 15, 16]. Vu l'importance de la découverte, un brevet fut immédiatement déposé par les chercheurs sur les molécules employées [17]. Les propriétés de ces matériaux étaient cependant loin d'égaliser celles des cristaux inorganiques, de plusieurs ordres de grandeur supérieures.

Ce point de départ marqua le début d'une période de recherche intense dans le but d'optimiser les propriétés des matériaux photoréfractifs organiques. De nombreux groupes se sont donc concentrés sur les figures de mérite et, assez rapidement, des composés possédant des propriétés concurrentielles par rapport aux cristaux inorganiques sont apparus (voir tableau 1.1 page 22). Le gain photoréfractif est devenu supérieur à l'absorption [18], l'efficacité de diffraction atteint les 100 % [19, 20] et le temps de réponse diminue sous la seconde [21]. Pourtant, les phénomènes physiques responsables de la modification d'indice dans les matériaux photoréfractifs organiques restaient peu étudiés et les modèles utilisés étaient empruntés aux cristaux inorganiques. Ce n'est qu'à partir de 1994 que l'on commença à dégager les traits propres à la photoréfractivité dans les composés organiques.

Dans la section suivante, nous allons retracer l'évolution de la compréhension de l'effet photoréfractif dans les composés organiques, à partir du modèle établi pour les cristaux inorganiques.

1.2 Le mécanisme photoréfractif

Étymologiquement, le terme « photoréfractif » qualifie un matériau qui a la possibilité de changer son indice de réfraction sous l'effet d'une illumination. Il existe donc de nombreux mécanismes microscopiques, réversibles ou non, pouvant aboutir à la photoréfractivité. Citons, par exemple, la photo-

isomérisation, la photo-polymérisation, les processus photo-thermiques, la photo-orientation moléculaire, ... Néanmoins, vu l'importance que revêt la modification de l'indice sous l'effet d'un champ électrique interne (champ de charge-espace), l'usage a consacré le terme « photoréfractif » à ce dernier mécanisme.

La figure 1.1 reprend l'établissement d'un réseau d'indice sous l'effet de l'illumination sinusoïdale d'un photoréfractif inorganique. Nous avons supposé que tous les phénomènes étaient en rapport linéaire les uns par rapport aux autres, ce qui est généralement le cas pour de faibles modulations de l'éclairement.

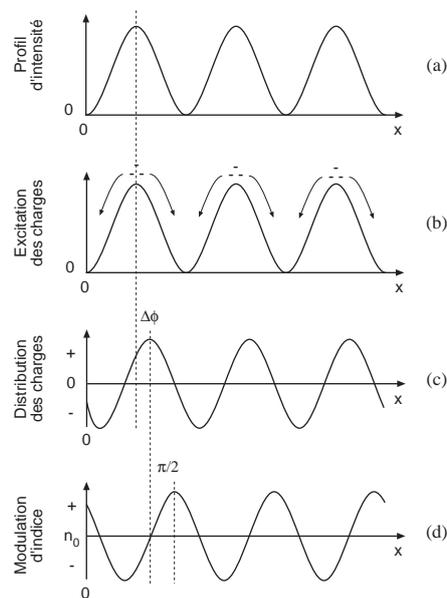


FIG. 1.1 – Effet photoréfractif dans un cristal inorganique.

(a) Profil d'illumination sinusoïdal.

(b) Photo-excitation des porteurs de charges et redistribution de ceux-ci.

(c) Redistribution des charges par piégeage.

(d) La modulation d'indice suit le champ de charge-espace (effet Pockels).

Ce dernier est déphasé de $\pi/2$ par rapport à la distribution des charges.

L'effet photoréfractif est une conséquence de la photoconduction et de l'effet électro-optique. Dans les cristaux inorganiques, en réaction à une illumination, des porteurs de charge sont libérés vers la bande de conduction (ou de valence) du matériau. Ceux-ci migrent dans le substrat sous l'effet de la diffusion thermique ou sont entraînés par un champ électrique externe pour se retrouver piégés dans les zones non éclairées du cristal.

Suite à la redistribution des charges, il s'établit un champ électrique de

« charge-espace¹ ». La figure décrite par le champ de charge-espace est la dérivée première de la redistribution des charges. Dans le cas d'une distribution sinusoïdale, ce champ sera donc déphasé de $\pi/2$. La modification de l'indice s'établit alors par effet électro-optique (effet Pockels ou Kerr). Pour une discussion plus détaillée de ces phénomènes voir, par exemple, la référence 22 ou la référence 9.

Lorsqu'un champ électrique externe est appliqué ou lorsque le matériau est sujet à l'effet photovoltaïque, le déphasage entre la figure d'illumination et le profil de redistribution des charges peut être différent de $\pi/2$. Il est à noter également qu'un des deux signes possibles pour les porteurs de charge doit impérativement se trouver en excès par rapport à l'autre, sans quoi, il y a recombinaison des charges et l'effet photoréfractif ne peut avoir lieu.

Étant donné les phénomènes microscopiques qui le gouvernent, l'effet photoréfractif possède des caractéristiques propres. L'ensemble de ces propriétés le distingue des autres processus de modulation de l'indice (thermique, ionique, décomposition chimique, ...) qui peuvent néanmoins en posséder l'une ou l'autre. Ces caractéristiques sont les suivantes :

- La variation de l'indice est proportionnelle à l'énergie reçue et non à la puissance incidente. Un faisceau de faible intensité produira donc la même modulation qu'un faisceau plus intense, mais en un temps plus long. Cette propriété découle du processus de photogénération des porteurs de charge qui n'est pas soumis à un seuil d'intensité lumineuse, ainsi que de leur piégeage saturant invariablement le phénomène au même niveau une fois tous les sites remplis.
- L'effet est non résonnant, c'est-à-dire que la largeur spectrale dans laquelle il a lieu est appréciable. Toutefois, la gamme de sensibilité varie d'une classe de matériau à une autre.
- Le phénomène est rémanent mais réversible. Les charges, une fois piégées, peuvent à nouveau être excitées pour effacer la modulation d'indice précédemment inscrite.
- La variation de l'indice peut être contrôlée par l'application d'un champ électrique externe au matériau. En effet, ce dernier permet de moduler le champ de charge-espace.
- L'effet est non local : il existe un déphasage entre le réseau d'indice et le réseau d'illumination. En l'absence de champ électrique externe et d'effet photovoltaïque dans le substrat, ce déphasage est de $\pi/2$. Il est à noter que pour certaines valeurs du champ externe, ce déphasage peut être nul.

L'enregistrement holographique permet de définir différentes figures de mérite caractérisant les matériaux. La première est l'efficacité de diffraction (η) qui est le rapport entre l'intensité incidente du faisceau de lecture

1. Cette dénomination a été retenue pour éviter la confusion avec le champ électrique externe pouvant être appliqué au cristal.

de l'hologramme inscrit et l'intensité diffractée à l'ordre 1. Vu qu'il existe plusieurs définitions pour la sensibilité photoréfractive et que les auteurs ne sont pas toujours d'accord sur leur pertinence, nous préférons utiliser le temps de croissance (τ_ω), qui est le temps nécessaire pour que l'efficacité de diffraction atteigne 70% de sa valeur maximale. Le temps d'effacement dans le noir (τ_{noir}) est défini sur la même base puisqu'il s'agit du temps de rémanence de l'hologramme pour lequel l'efficacité de diffraction est tombée à 70% de sa valeur maximale lorsque le matériau n'est plus illuminé. Étant donné que le réseau est non local, il peut se produire un phénomène appelé « couplage d'ondes » qui voit l'énergie d'un faisceau transférée dans l'autre. Ce phénomène est quantifié par le gain photoréfractif (Γ), défini par l'équation suivante :

$$\Gamma = [\ln(\gamma_0 \beta) - \ln(\beta + 1 - \gamma_0)] / d ; \quad (1.1)$$

où γ_0 est le rapport entre l'intensité émergente du faisceau amplifié en présence du faisceau pompe et en l'absence de ce dernier ; β est le rapport entre l'intensité du faisceau pompe et celle du faisceau amplifié et d est la longueur du trajet optique effectué par le faisceau amplifié à l'intérieur du matériau photoréfractif.

Dans les composés organiques, si l'on retrouve les mêmes phénomènes que ceux donnant lieu à l'effet photoréfractif dans les inorganiques (photoconduction et effet électro-optique), les processus microscopiques les générant peuvent être très différents. Les difficultés proviennent essentiellement du fait que, d'un composé à l'autre, ces mécanismes changent et se mélangent, les rendant difficilement généralisables. En gardant à l'esprit cette réserve, nous allons détailler la photoconductivité et la modification de l'indice suite au champ de charge-espace dans les polymères photoréfractifs. Il ne s'agit bien entendu pas de donner une description exhaustive de ces phénomènes, ce qui sortirait largement du cadre de ce travail, mais, de fournir les bases nécessaires à leur compréhension. Un excellent état des connaissances actuelles concernant les matériaux photoréfractifs organiques peut également être trouvé à la référence 23.

1.2.1 La photoconductivité dans les polymères

Bien avant l'avènement des photoréfractifs organiques, la photoconductivité des polymères avait fait l'objet d'études poussées en raison de son utilité potentielle pour l'électrophotographie (xérogaphie) [24, 25, 26, 27].

Les polymères à chaîne principale saturée sont généralement transparents dans le visible et le proche infrarouge. La génération des porteurs de charge doit donc faire appel à des « sensibilisateurs » qui sont des molécules absorbant dans la gamme des longueurs d'onde utiles. Trois groupes principaux de sensibilisateurs sont à distinguer :

Les colorants. Le mécanisme de génération des porteurs dans ce cas n'est

pas complètement compris. Mais il est supposé que l'énergie absorbée par la molécule de colorant soit transmise au polymère sous la forme d'un exciton qui, à son tour, pourrait générer un porteur à partir d'un défaut ou d'un piège [28]. Comme tous les photoréfractifs organiques possèdent des chromophores afin de produire la modification d'indice (voir section 1.2.2 page 12), ce mode de génération pourrait être présent dans ces matériaux.

Les composés à transfert de charge. Dans ce cas, le polymère est dopé avec un donneur ou un accepteur d'électron alors que la chaîne principale contient son complément : électro-accepteur ou électro-donneur respectivement. Il se forme ensuite un complexe à transfert de charge qui se caractérise par une bande d'absorption située dans le visible, tandis que les produits pris séparément n'en manifestent pas (voir les expériences que nous avons menées sur le PVK:DNF à la section 3.3.2 page 61). Sous l'action d'une illumination, un transfert de charge entre le donneur et l'accepteur a lieu, ce qui peut mener à la création de deux porteurs de charge de signes opposés. Les porteurs peuvent aussi se recombiner immédiatement.

Les fullerènes. Ce n'est que récemment que les fullerènes (C_{60} et C_{70}) ont été utilisés avec succès comme sensibilisateurs pour la photoconduction [29]. Ils agissent en tant qu'accepteur d'électrons avec une excellente efficacité quantique [30]. De nombreux photoréfractifs organiques contiennent maintenant des fullerènes, ce qui semble améliorer grandement leurs propriétés [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40].

L'efficacité de la génération des porteurs de charge dans les polymères dépend fortement du champ électrique externe appliqué à l'échantillon. En effet, pour de faibles valeurs du champ externe, la possibilité de recombinaison instantanée des porteurs par attraction électrostatique est très importante. Lorsque le champ augmente, la probabilité pour que l'un des porteurs s'échappe augmente. La théorie développée par Onsager pour décrire ce phénomène est largement utilisée dans le domaine des photoréfractifs organiques afin d'expliquer la dépendance du phénomène vis-à-vis du champ électrique [41].

Le transport proprement dit des charges dans les matériaux organiques peut également s'effectuer de différentes façons [26, 42]. Dans les polymères saturés (dont toutes les liaisons carbone-carbone sont simples), il a clairement été établi que la conduction se faisait par « hopping ». C'est-à-dire que les porteurs de charge sautent de site en site jusqu'à se retrouver piégés par une impureté [43, 44]. Dans ce cas, la mobilité des charges est relativement faible, entre 10^{-9} et 10^{-6} cm^2/Vs (à titre indicatif, la mobilité dans les semi-conducteurs va de quelques dizaines à quelques milliers). Il a été montré que, pour certains polymères, cette faible mobilité était le facteur limitatif pour la sensibilité photoréfractive [45, 46, 47] ; alors que, pour d'autres composés,

cela n'était pas le cas [48].

Nous avons représenté graphiquement à la figure 1.2(a), le mécanisme de transport par hopping où un électron photo-excité passe du niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du générateur de charge à son niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), laissant libre la place pour un électron du complexe à transfert de charge voisin (CTC). Le trou, qui est le porteur de charge dans ce cas, finit par se trouver piégé dans un puits de potentiel profond. L'inclinaison des niveaux d'énergie reflète le fait qu'un champ externe est appliqué au composé selon la direction de l'abscisse.

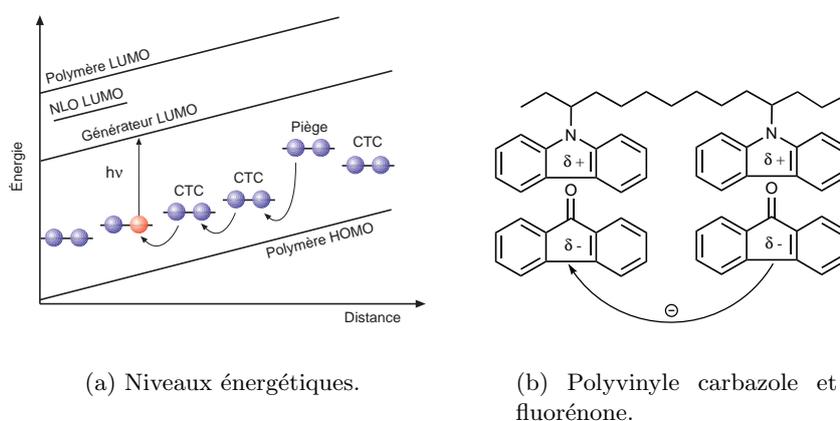


FIG. 1.2 – Mécanisme de photoconduction par hopping.

Comme nous l'avons rappelé dans notre description de l'effet photoréfractif (section 1.2 page 5), pour que s'établisse un champ de charge-espace, il faut que l'un des signes des porteurs de charge soit en excès par rapport à l'autre. La majorité des composés organiques manifestant du hopping sont des photoconducteurs de type *p*. C'est-à-dire que la mobilité des trous est meilleure que celle des électrons. Cela permet donc la création d'un champ de charge-espace d'amplitude importante. Un exemple caractéristique de composé dans lequel apparaît ce type de photoconduction est la polyvinyle carbazole (PVK²) dopée avec de la fluorénone (F), système que nous avons présenté à la figure 1.2(b). Ce polymère est fréquemment employé pour la synthèse de matériaux photoréfractifs organiques (voir notamment les références 49, 50, 44, 19, 21 et 45).

Dans les polymères dont la chaîne principale est conjuguée ou quasi conjuguée, le mécanisme de transport des charges est totalement différent. Lorsqu'un porteur de charge est créé sur la chaîne du polymère, ce dernier peut migrer aisément grâce aux électrons de type π délocalisables (voir fi-

2. Le K a été choisi dans la littérature scientifique internationale pour représenter la carbazole afin de ne pas confondre avec l'abréviation PVC attribuée au chlorure de polyvinyle.

gure 1.3(a)). Pour ces composés, la mobilité peut atteindre $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [26]. C'est le cas entre autres, des polyacétylènes, des polysilanes (présentés à la figure 1.3(b)) ou encore des polysiloxanes [51, 52, 53, 54, 55].

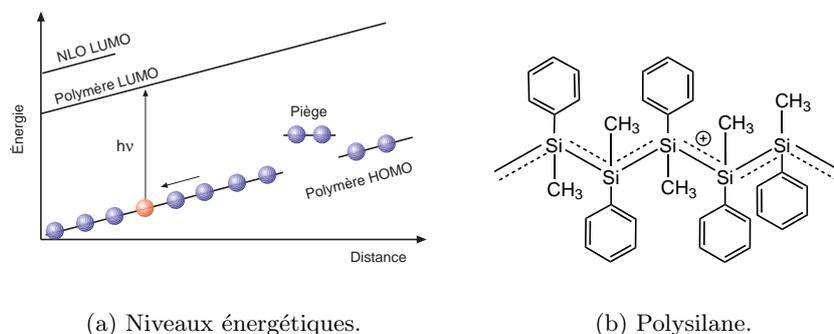


FIG. 1.3 – Mécanisme de photoconduction par délocalisation des électrons.

La nature des porteurs de charge dans les composés conjugués est un peu particulière et fait encore l'objet de nombreuses recherches. En effet, il a été montré que dans le polyacétylène [56], le polyparaphénylène [57] et le polypyrrole [58], la conductivité était assurée non pas par des électrons désappariés mais par des porteurs ne possédant pas de spin. Il est dès lors supposé, qu'à toute charge créée dans le matériau, est associée une perturbation de la matrice de polymère, l'ensemble formant un « polaron ». Les charges libérées ont alors tendance à s'associer par paires pour former des « bipolarons », dont l'énergie potentielle est plus faible que celle de deux polarons désappariés en raison de la déformation qu'elles engendrent [59, 51, 60]. Ce bipolaron possède donc un spin nul et constitue un porteur de charge efficace, un peu à la manière des paires de Cooper dans la théorie BCS des supraconducteurs [61]. Une autre hypothèse est celle des « solitons » : une chaîne de polyacétylène contenant un nombre de carbones impair possède deux configurations présentées à la figure 1.4(b) page suivante ; en passant de l'une à l'autre, il se produit un déplacement de charge dont le spin est nul [62, 59, 52].

Pour aboutir à la formation d'un champ de charge-espace, il est nécessaire que les charges électriques se fassent piéger dans des puits de potentiel profonds (cf. figures 1.2(a) et 1.3(a)). Pour la majorité des photoréfractifs organiques, la nature et le nombre de pièges reste inconnus. Lorsque le transport des charges s'effectue par hopping, il est supposé que chacun des transporteurs puisse agir comme un piège peu profond. Ce comportement a été mis en évidence par les travaux de Malliaras et al. [44, 39], qui ont également montré l'importance de la concentration en pièges sur les caractéristiques du réseau holographique. La phase, le temps d'effacement et l'amplitude de modulation sont ainsi modifiés par l'adjonction de DEH

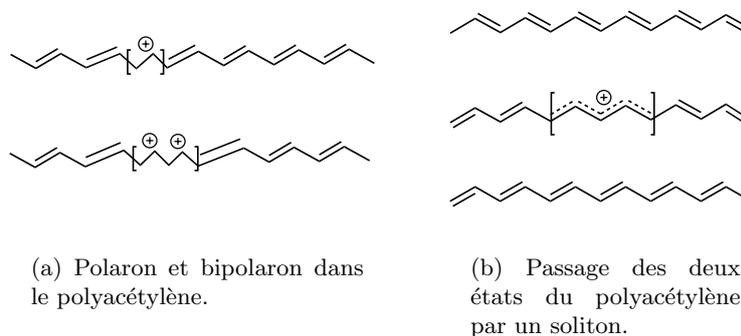


FIG. 1.4 – Nature des porteurs de charge dans les polymères conjugués.

(transporteur de charge) au PVK.

1.2.2 La modification de l'indice par le champ de charge-espace

Une fois le champ de charge-espace établi, il faut que ce dernier entraîne une modification de l'indice de réfraction du matériau. Pour ce faire, les composés organiques contiennent des molécules optiquement actives qui peuvent être accrochées ou mélangées à la chaîne principale du polymère.

Dans les premières années qui suivirent la découverte des matériaux photoréfractifs organiques (1990–1994), la littérature sur ce sujet décrivait la modulation de l'indice comme provenant du coefficient électro-optique des molécules de colorant optiquement non linéaires (voir, par exemple, les références 63, 64, 65). D'après cette hypothèse, les chromophores, maintenus de façon rigide dans le substrat, seraient soumis au champ de charge-espace et modifieraient l'indice du matériau par, et uniquement par, leur coefficient électro-optique très élevé. Ce dernier peut en effet atteindre, pour les molécules organiques, des valeurs de plusieurs centaines de picomètres par volt ; ce qui égale ou dépasse ce que l'on trouve communément dans les cristaux inorganiques (voir référence 66 pages 27–30). Les études se focalisaient alors sur l'optimisation de ce coefficient (susceptibilité non linéaire statique du second ordre) tout en minimisant l'absorption du colorant, afin d'obtenir un gain photoréfractif net (c'est-à-dire, une amplification dépassant l'absorption). Ce comportement moléculaire, calqué sur celui actif dans les cristaux inorganiques, est schématisé à la figure 1.5(b) page 14.

Les figures de mérite des matériaux évoluant, les groupes de recherche se rendirent compte que le coefficient électro-optique des chromophores ne pouvait plus expliquer, à lui seul, l'amplitude des phénomènes observés. L'efficacité de diffraction notamment, dépassait ce qu'il était possible d'atteindre théoriquement. Moerner et al. supposèrent alors un effet d'orientation des

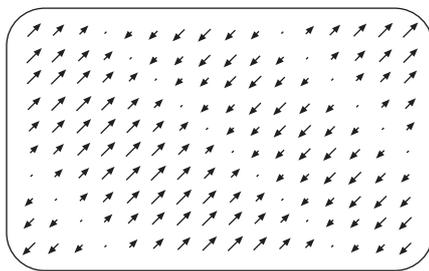
molécules optiquement actives par le champ de charge-espace [67]. Dans ce modèle, la variation de l'indice de réfraction de l'échantillon est assurée par le coefficient électro-optique des chromophores mais également par l'anisotropie de leur moment dipolaire électrique. Nous avons représenté à la figure 1.5(c) page suivante, la superposition de ces deux phénomènes, linéaire et non linéaire, qui se renforcent l'un l'autre pour amplifier la modulation de l'indice.

Les chromophores utilisés dans les matériaux photoréfractifs organiques ayant une forte anisotropie de leur moment dipolaire électrique, il est permis de se demander quels sont les rôles respectif du coefficient électro-optique et de l'orientation moléculaire dans la modification de l'indice de réfraction des échantillons. Des recherches en ce sens ont récemment révélé que l'effet non linéaire était largement dominé par l'anisotropie d'indice [34, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 55]. On assiste non pas à une amplification par réorientation des molécules optiquement actives mais bien à de la biréfringence induite par le champ de charge-espace. Ce comportement est présenté à la figure 1.5(d) page suivante. Sur base de cette constatation, les spécifications requises pour les chromophores furent redéfinies et, plutôt que d'optimiser le coefficient non linéaire, il semble actuellement plus approprié de maximiser l'anisotropie linéaire ainsi que la possibilité de réorientation des molécules dans la matrice de polymère.

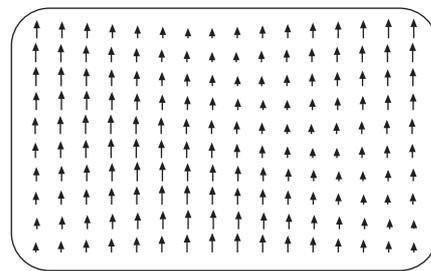
En se basant sur la nouvelle compréhension de l'effet photoréfractif, le composé optimum devrait être constitué d'une matrice photoconductrice dopée avec des molécules biréfringentes en forme de bâtonnet pouvant s'orienter très aisément dans un champ électrique. En d'autres mots : un cristal liquide. L'exploration de cette voie fort intéressante n'a été entreprise que très récemment mais a déjà donné lieu à quelques résultats spectaculaires et prometteurs [74, 75, 76, 77, 78, 79, 80]. Dans ces composés, la limitation provient essentiellement de la photoconductivité qui est moins élevée que celle obtenue pour d'autres polymères plus rigides. Il est également apparu que, pour certains composés contenant des cristaux liquides, la résolution spatiale d'enregistrement était assez faible et ne permettait pas d'application holographique.

D'autres hypothèses ont été avancées pour expliquer l'importance de la modification de l'indice de réfraction lors du phénomène photoréfractif. L'une d'entre elles est la création d'ondes de pression électrostatique dues au champ de charge-espace. Ces ondes pourraient comprimer ou dilater la matrice de polymère entraînant ainsi la modulation de l'indice de réfraction [81]. Ce type de comportement n'a, jusqu'à présent, pas encore été démontré. Il est tout aussi probable que la photo-orientation des molécules de colorant prenne une part non négligeable dans le processus d'alignement moléculaire. Les chromophores ne sont alors pas uniquement orientés par le champ de charge-espace mais également par la polarisation des faisceaux d'écriture.

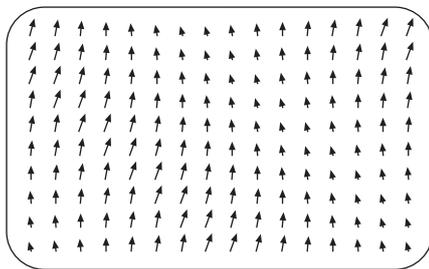
Nous avons vu, au chapitre 1.2 page 5, que l'effet photoréfractif se ca-



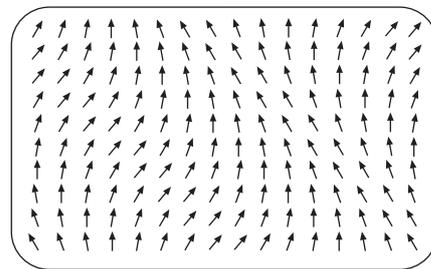
(a) Champ de charge-espace.



(b) Effet électro-optique pur.



(c) Amplification par orientation des chromophores.



(d) Orientation sans effet électro-optique.

FIG. 1.5 – Évolution dans la compréhension du mécanisme de variation de l'indice de réfraction dans les polymères photoréfractifs.

ractérisait notamment par un certain déphasage entre la figure d'illumination et le réseau d'indice inscrit dans le matériau. En raison du fort champ externe appliqué aux échantillons organiques (pouvant aller jusqu'à 150 V/ μm), ce déphasage n'est pas nécessairement de $\pi/2$. Il est apparu très tôt dans l'étude des polymères que les lois gouvernant ce déphasage n'étaient pas les mêmes que celles découvertes pour les cristaux inorganiques [82]. Ce fait est bien évidemment à mettre en relation avec les mécanismes de transport des porteurs de charge que nous avons évoqués précédemment. En effet, en tenant compte de la théorie de Onsager [41] dans l'établissement de l'équation du champ de charge-espace, on obtient des résultats cohérents vis-à-vis des expériences [83, 84].

L'établissement des règles régissant le déphasage est particulièrement important quant à la détermination du gain photoréfractif, ce dernier étant nul en absence de déphasage et maximum pour une différence de $\pi/2$. Il est à noter que, comme le déphasage dépend également de la longueur du pas du réseau holographique, il existe un optimum à trouver pour l'angle entre les faisceaux d'écriture ainsi que pour le champ électrique externe si l'on veut maximaliser le gain [85].

1.3 Différents types de composés photoréfractifs

Étant donné la grande variété des phénomènes pouvant mener à l'effet photoréfractif dans les composés organiques, de nombreux types de polymères ont été mis au point par les différents groupes de recherche. Les composants de base, même s'ils peuvent différer fortement, doivent remplir trois fonctions essentielles qui sont : la photoconduction, la modification de l'indice de réfraction et la tenue mécanique de l'échantillon. Les variantes essentielles proviennent du choix de la matrice de polymère, de celui du chromophore optiquement actif et du greffage ou du dopage des molécules fonctionnelles.

1.3.1 La matrice de polymère

C'est la matrice de polymère qui doit assurer la tenue mécanique de l'échantillon. Il faut donc qu'elle soit transparente dans la zone des longueurs d'onde utilisées et qu'il soit possible de produire des films minces. De plus, cette matrice est souvent employée pour générer la photoconduction. Il est alors nécessaire qu'elle assure efficacement le transport des porteurs de charges.

La température de transition de l'état vitreux du polymère vers son état soit caoutchouteux soit liquide est définie comme étant la température de transition vitreuse (T_g); celle-ci doit également être choisie avec discernement. Durant la période où l'on pensait que l'effet électro-optique régissait la modification de l'indice, le choix se portait vers des matrices à haute T_g . En

effet, pour obtenir un effet électro-optique macroscopique, il est nécessaire de rompre la centrosymétrie de la distribution des molécules optiquement non linéaires (voir, par exemple, la référence 86 page 28). Ceci est réalisé en élevant la température du film au-dessus de la T_g tout en lui appliquant un champ électrique (cf. section 2.3 page 31 et références 87, 88). De ce fait, les molécules polaires s'alignent dans le champ et l'on obtient un milieu dont la symétrie appartient au groupe $C_{\infty v}$ [89]. La haute température de transition vitreuse empêche alors la désorientation des chromophores au cours du temps [90].

Le modèle d'amplification par réorientation des chromophores a fait évoluer les composés vers des matrices de polymère possédant une T_g plus basse ; autorisant, de ce fait, une certaine mobilité des molécules optiquement actives. Actuellement, la température de transition vitreuse est choisie proche de la température ambiante afin de permettre une bonne réorientation des chromophores dans le champ de charge-espace [91, 92, 93]. Il n'est pas nécessaire de modifier la matrice de polymère pour changer la T_g du composé, l'ajout d'un plastifiant peut remplir cette fonction.

Quelques-unes des matrices de polymère parmi les plus fréquemment utilisées ou rentrant dans la composition des photoréfractifs possédant les meilleures figures de mérite sont présentées à la figure 1.6 page suivante. On y retrouve :

- La résine époxy bisphénol-A-diglycidyléther 4-nitro-1.2-phénylènediamine (BisA-NPDA) dont la fonction électro-optique (NPDA) est greffée à la structure. C'est le premier matériau défini clairement comme étant photoréfractif [15, 14, 82].
- Le poly(vinyle carbazole) (PVK). Il s'agit de la matrice la plus couramment employée en raison de ses excellentes propriétés de photoconduction. Elle a été utilisée dès 1992 [31] et est actuellement à la base de l'un des meilleurs composés photoréfractifs [92].
- Le poly(méthyle méthacrylate) (PMMA) est également la matrice de nombreux composés photoréfractifs. Contrairement au PVK, le PMMA n'est pas photoconducteur. Il faut donc lui adjoindre des dopants ou des radicaux pouvant réaliser cette fonction [94, 33].
- Le poly[méthyle-3-(9-carbazolyl)propylsiloxane] (PSX). En raison de leur bonne qualité optique : absence de diffusion de la lumière, grande plage de transparence dans le visible ; les composés organiques à base de silice offrent une alternative intéressante pour la synthèse de matériaux optiquement actifs. Le polysiloxane dont un des radicaux a été substitué par la carbazole offre l'avantage d'être un bon photoconducteur [95, 54, 55].
- Le poly(4-*n*-butoxyphényléthylsilane) (PBPEs) a été utilisé en raison de la grande mobilité de ses porteurs de charge. La chaîne principale de ce matériau est quasi conjuguée [32].

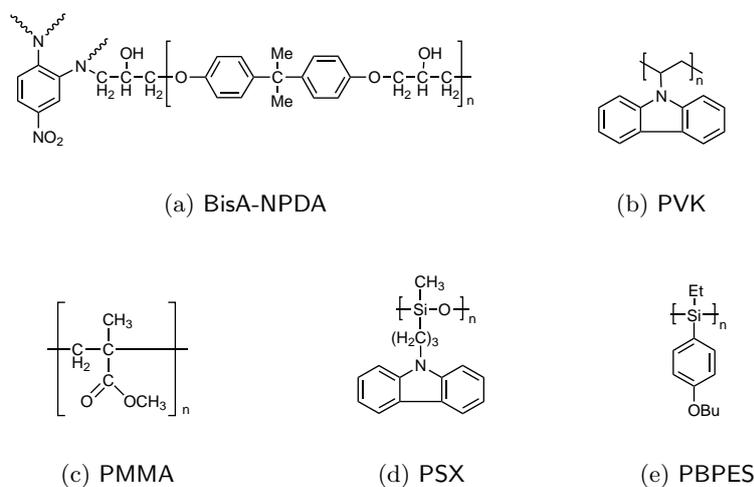


FIG. 1.6 – Structures chimiques de différentes matrices de polymère utilisées pour synthétiser des composés photoréfractifs. Voir texte pour la description des acronymes.

1.3.2 Les molécules optiquement actives

Deux démarches distinctes peuvent être menées lors de la synthèse d'un composé photoréfractif organique : soit les chromophores sont simplement mélangés à la matrice de polymère, soit ils sont greffés à cette dernière. Dans le premier cas, la synthèse se trouve simplifiée mais il y a des risques de ségrégation de phase entre les molécules optiquement actives et les chaînes de la matrice. Cela peut entraîner la dégradation des propriétés optiques de l'échantillon par, notamment, de la diffusion lumineuse provenant de la cristallisation des molécules. Toujours dans cette option, les molécules n'étant retenues par aucun lien chimique, elles sont théoriquement plus enclines à une réorientation dans le champ de charge-espace.

Lorsque l'on greffe les molécules de chromophore sur la matrice de polymère, il est possible d'atteindre des concentrations très élevées tout en évitant la cristallisation. La modulation d'indice s'en trouve multipliée par le même facteur. En outre, la rigidité du lien chimique, mais également l'altération du moment dipolaire par le greffage, viennent bien souvent perturber la fonction optique des chromophores. C'est pour cette raison qu'il n'existe que relativement peu de polymères greffés dans les photoréfractifs les plus performants. Pour des exemples concernant ce type de composé, voir la référence 84.

Nous présentons, à la figure 1.7 page 19, une série de chromophores dont l'intérêt a marqué l'évolution des photoréfractifs organiques. On peut

y distinguer :

Le DMNPAA. De sa nomenclature : 2,5-diméthyle-4-(*p*-nitrophénylazo)benzène. Il s'agit de la molécule la plus couramment utilisée depuis son introduction par Kippelen et al. en 1993 [19]. On la retrouve associée ou greffée aux principales matrices qui ont été représentées à la figure 1.6. Elle est à la base du premier photoréfractif organique possédant une efficacité de diffraction proche de 100 % [20]. Malheureusement, à forte concentration (50 %), ce chromophore pose des problèmes de cristallisation. Les échantillons ont donc une durée de vie limitée dans le temps d'environ une semaine [96].

Le FDEANST. 3-fluoro-4-*N,N*-diéthylamino-(*E*)nitrostyrène. Donckers et al. ont pu mettre en évidence, pour la première fois, un gain photoréfractif net grâce à un composé contenant du FDEANST [18]. C'est également avec cette molécule que l'amplification par réorientation des chromophores a été mise en évidence [67]. Sa stabilité temporelle semble bien meilleure que celle du DMNPAA mais ses figures de mérite sont un peu moins avantageuses. On retrouve une grande variété de molécules calquées sur le modèle du FDEANST en déplaçant ou supprimant le radical fluoré [31, 65] ou encore en ajoutant un groupement méthyle [32, 96].

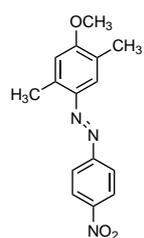
Le PDCST. Il s'agit du 4-piperidinobenzylidène-malononitrile. Mélangé au PVK, ce composé possède une bonne stabilité temporelle tout en montrant un gain photoréfractif net de 200 cm^{-2} et un temps de réponse très court (50 ms à $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ et $1 \text{ W}/\text{cm}^2$) [92]. La partie biréfringente de ce chromophore joue un rôle dominant dans l'établissement du réseau d'indice [92].

Le DTNBI. Ou 1,3-diméthyle-2,2-tétraméthylène-5-nitrobenzimidazoline. La durée de rémanence dans le noir du matériau composé de PMMA et de DTNBI est très élevée ($> 300 \text{ h}$), ce qui a permis de réaliser des expériences de stockage optique d'informations [37].

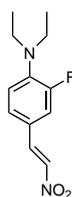
Le EHDNPB. En modifiant quelque peu la terminaison du DMNPAA, Cox et al. sont parvenus à obtenir une molécule résistante à la cristallisation [97]. Il s'agit du 1-(2'-éthylhexyloxy)-2,5-diméthyle-4-(4''-nitrophénylazo) benzène. Ceci est un bon exemple de la sensibilité des propriétés optiques vis-à-vis des radicaux des chromophores. Il a été prouvé que la composante de biréfringence de cette molécule était responsable de la modification d'indice [97].

1.3.3 Les principaux dopants

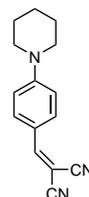
En plus des chromophores, les composés photoréfractifs organiques contiennent, pour la plupart, des molécules de dopant servant à réaliser des fonctions dont la chaîne principale est dépourvue. Dans cette classe de molécules, on retrouve les générateurs de charges ou « sensibilisateurs » comme



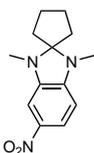
(a) DMNPAA



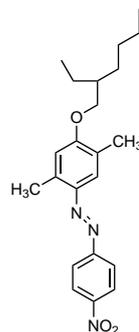
(b) FDEANST



(c) PDCST



(d) DTNBI



(e) EHDNPB

FIG. 1.7 – Structure chimique de différentes molécules optiquement actives utilisées dans l'élaboration de composés photoréfractifs. Voir texte pour la description des acronymes.

la TNF et le C₆₀, ainsi que des transporteurs de charges permettant la photoconduction dans les matrices inertes. La figure 1.8, montre notamment :

Le TNF : 2,4,7-trinitro-9-fluorénone, qui forme un complexe à transfert de charge avec le radical carbazole attaché à la matrice. Il s'agit d'une molécule qui déporte la photo-sensibilité de la génération des porteurs de charge de l'UV vers les longueurs d'onde visibles. Une étude concernant le spectre de sensibilité de la fluorénone ainsi que de ses différents dérivés fluorés a été réalisée par Bulyshev et al. [98].

Le C₆₀ : cette molécule de fullerène est maintenant couramment employée comme générateur de charge et donne de très bons résultats [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40].

Le DEH : diéthylaminobenzaldéhyde-diphénylhydrazone. Il s'agit d'un des constituants du premier photoréfractif organique [14, 15]. Il est encore utilisé dans de nombreux composés comme transporteur de charge.

Le TTA : Tri-*p*-tolylamine. Transporteur de charge de type *p*, employé pour la synthèse d'un des premiers photoréfractifs organiques [63].

Le TPD : N, N'-bis(3-méthylephényle)-N, N'-bis(phényle)benzidine. Largement utilisée pour les polymères photoconducteurs, cette molécule est un transporteur de charge utilisée notamment à la référence 39 pour réaliser un polymère photoréfractif.

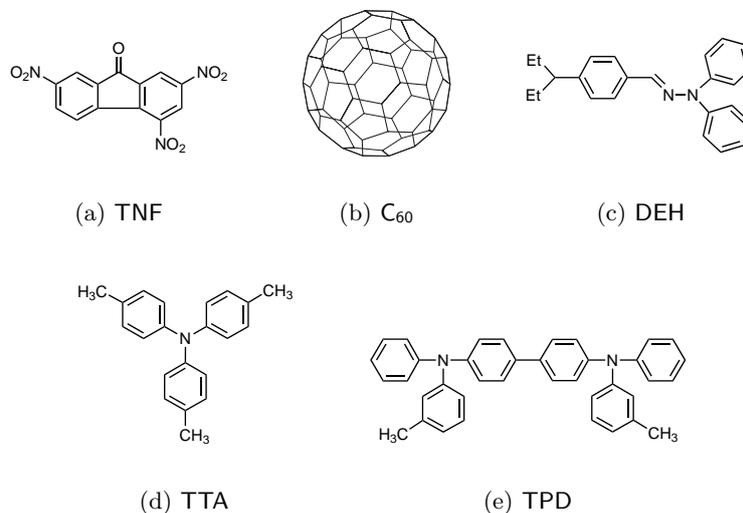


FIG. 1.8 – Structure chimique de différents dopants utilisés comme sensibilisateurs pour la photoconduction. Voir texte pour la description des acronymes.

1.3.4 Comparaison des principaux composés photoréfractifs

Vu les nombreux domaines dans lesquels les photoréfractifs sont utilisés, il est illusoire de rechercher un matériau universel, qui posséderait les caractéristiques requises pour toutes les applications. Il est beaucoup plus raisonnable d'exploiter la diversité des composés pour sélectionner le matériau manifestant les figures de mérite adaptées au type d'application envisagée. Ainsi, dans le cas des cristaux inorganiques, il est nécessaire de faire un choix entre une efficacité de diffraction importante ou un temps de réponse court. Les composés organiques, quant à eux, montrent généralement une efficacité de diffraction ainsi qu'un gain relativement élevé mais possèdent une faible sensibilité ($\tau_w > 5.10^{-2}$ s). Ce caractère, actuellement limitatif, n'est cependant pas contraint par la nature des composés. Il est donc intéressant d'orienter les recherches vers l'optimisation de ce paramètre afin d'élargir les domaines d'application des photoréfractifs organiques.

Nous avons repris, au tableau 1.1 page suivante, différentes figures de mérite pour quelques uns des principaux matériaux photoréfractifs organiques et inorganiques. Les caractéristiques des constituants de la plupart des composés présentés ont été développées dans les sections précédentes. La signification de l'en-tête des colonnes est la suivante : après l'acronyme et la proportion des différents constituants, la troisième colonne reprend la température de transition vitreuse (T_g) du composé. La quatrième colonne indique la longueur d'onde utilisée lors de la caractérisation des échantillons (λ), elle est suivie du coefficient d'absorption α . E_0 est le champ électrique externe appliqué pour avoir une efficacité de diffraction (η) donnée à la colonne sept. τ_w est la constante de temps de croissance du réseau holographique pour une puissance incidente de 1 W/cm^2 et pour un champ toujours équivalent à E_0 . La constante de temps d'effacement du réseau dans le noir est notée τ_{noir} . L'avant-dernière colonne reprend le gain photoréfractif maximum dénommé Γ , il a été défini à l'équation 1.1 page 8. Nous terminons par les références où ont été trouvées les différentes valeurs.

TAB. 1.1 – Comparaison de différentes figures de mérite des principaux matériaux photoréfractifs.

Acronyme	Concentration wt %	T _g [°C]	λ [nm]	α [cm ⁻¹]	E ₀ [V/μm]	η [%]	τ _w [s]	τ _{noir}	Γ [cm ⁻¹]	Références
Chromophore greffé										
BisA-NAS:DEH	71:29	—	650	200	65	12	0,1	—	56	99, 100
Matrice inerte										
PMMA:DTNBA:C ₆₀	67:33:0,2	45	676	20	57	7	20	> 24 h	54	33, 101, 37
PC:NPP:TTA:C ₆₀	50:20:30:0:25	50	633	0,4	75	14	—	—	20	102
PMMA:DPDCP:TPD:C ₆₀	55:30:15:0,3	—	676	2	100	25	0,9	—	50	103
Matrice photoconductrice										
PVK:DMNPAA:ECZ:TNF	16:50:33:1	15	633	22	90	86	0,5	—	220	20
PVK-TCP:DEANST:C ₆₀	60:36:3,8:0,22	14	633	17	110	35	0,2	—	133	34, 36
PVK:EHDNPB:TNF	44:55:1	—	676	3,5	60	60	0,25	4 h	120	97, 47
PVK:PDCST:BBP:C ₆₀	52:33:15:0,5	28	676	7	120	83	0,05	12 min	200	92, 85
PSX:DMNPAA:TNF	56:43:1	25	650	—	—	60	—	—	220	95
PSX:FDEANST:TNF	66:33:1	—	676	33	77	35	0,45	≈ 5 min	98	54
PBPE:C-153:C ₆₀	80:20:0,2	< 55	647	—	11,4	1,5.10 ⁻³	0,086	< 1 s	0,25	32
Cristal liquide										
CB:C ₆₀	5:0,05	—	514	30	0,06	12	1	0,5	25	74, 40
8OCB:5CB	35:65	—	514	0,5	0,017	—	15	20 min	640	104
Cristal inorganique										
Bi ₁₂ SiO ₂₀	—	—	514	1,4	0	0,05	5.10 ⁻³	10 h	0,4	105, 11
LiNbO ₃	—	—	514	< 0,1	—	100	0,02	10 j	10	11
SBN	—	—	488	—	—	50	300	5 j	50	11
GaAs:Cr	—	—	1300	—	0,27	1	1.10 ⁻⁵	10 ⁻³ s	2,6	11

Chapitre 2

Des molécules aux échantillons

Résumé

La caractérisation et la purification des molécules sont des étapes importantes puisque garantes de la certification des composés. Les techniques qui ont été employées au CERM sont : la RMN, la chromatographie, la DSC et la spectroscopie.

La fabrication des échantillons en laboratoire est loin d'être aisée. Elle requiert la connaissance de divers procédés et surtout un raffinement constant permettant d'éliminer les défauts qui pourraient apparaître dans les films. Nous avons ainsi pu nous essayer à la centrifugation, l'évaporation et au moulage à chaud.

La dernière étape de préparation des échantillons, pour pouvoir observer l'effet photoréfractif, est la polarisation des chromophores. Celle-ci est réalisée par l'application d'un champ électrique et nous avons observé *in situ* l'alignement des molécules en exploitant leur biréfringence.

2.1 Purification et caractérisation des composés

La plupart des molécules qui ont été utilisées pour nos études ont été produites par le Centre d'Étude et de Recherche sur les Macromolécules de l'Université de Liège, sous la supervision du Professeur Jérôme. La synthèse proprement dite des composés ne sera pas abordée dans ce travail, cette dernière ayant fait l'objet d'une thèse de doctorat [106]. Les méthodes de caractérisation et de purification des molécules mises en œuvre ont été :

La résonance magnétique nucléaire (RMN). Il s'agit certainement la technique la plus précise pour déterminer la structure chimique des molécules. Elle permet, pour chaque proton de déterminer le groupement chimique auquel il appartient. On peut ainsi reconstruire l'architecture moléculaire du composé synthétisé.

La chromatographie. Elle permet de distinguer et de séparer des espèces chimiques voisines. Cette méthode nous a été d'une aide précieuse lors de la synthèse du DMNPAA (pour plus de précisions sur ce composé voir la section 1.3.2 page 17). En effet, nous avons pu remarquer que le procédé de synthèse utilisé générerait deux isomères [107]. Or, ces deux conformations possédant un spectre d'absorption et donc des propriétés optiques différentes, il était impératif que nous puissions les dissocier afin que les caractérisations que nous allions faire s'effectuent sur des produits purs et parfaitement définis.

La calorimétrie différentielle appelée également DSC pour Differential Scanning Calorimetry. De façon schématique, lorsqu'une substance effectue une transition d'état, comme le passage de solide à liquide, il est nécessaire de lui apporter de la quantité de chaleur sans pour cela qu'il y ait augmentation de la température. La DSC détecte ces plateaux, ce qui permet de déterminer notamment la température de transition vitreuse (T_g) d'un composé.

La spectroscopie. Le spectre d'absorption des différentes molécules a été enregistré de l'ultra-violet proche à l'infrarouge (350–700 nm). Cette caractérisation optique est non seulement d'une très grande importance pour l'utilisation future des échantillons mais également pour la certification des composés. Comme nous l'avons déjà évoqué, lors de la synthèse du DMNPAA, deux isomères sont apparus. La comparaison des spectres fournis dans la littérature [108] et des nôtres a permis d'identifier la molécule employée par les autres groupes de recherche.

La vérification de la nature des produits et molécules utilisés est une tâche essentielle qui réclame la définition de procédures très strictes de la part des laboratoires. La reproductibilité des propriétés physiques des matériaux ne peut être assurée qu'à cette condition. Il semble que la synthèse du DMNPAA soit un exemple particulièrement révélateur puisque d'autres chercheurs se sont heurtés à des difficultés semblables de production [96].

2.2 Méthodes de fabrication des échantillons

La caractérisation des composés, dans leur phase solide, requiert la fabrication de films. Cette étape est particulièrement critique pour la suite des manipulations. En effet, de la qualité de l'échantillon dépend la précision des mesures. Les différents paramètres que nous avons dû maîtriser sont principalement : l'épaisseur de la couche de polymère, la qualité de la surface du film, l'homogénéité de l'échantillon (tant au point de vue de l'absorption que de l'indice de réfraction), sa diffusion lumineuse, l'absence de bulle et la répartition sur le substrat.

Le conditionnement du produit, avant même l'étape de fabrication, revêt un caractère important : une mauvaise matière première ne pouvant donner qu'un mauvais produit fini. C'est pourquoi, tous nos échantillons ont été mis en solution et filtrés par des pores de $0,45 \mu\text{m}$. Le solvant a ensuite été évaporé sous une pression réduite de $2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ dans un rotavapor. Cette étape du rotavapor s'est révélée essentielle car, par la mise en mouvement de la solution, elle permet d'homogénéiser le composé et d'en extraire le solvant sans qu'il n'y ait de ségrégation de phase entre la matrice de polymère et les différents dopants. Selon la température de transition vitreuse du composé, le polymère est réfrigéré et broyé en une poudre fine (grains d'un diamètre inférieur à $0,1 \text{ mm}$). Durant ces dernières étapes, un soin tout particulier est apporté afin qu'il ne puisse y avoir de contamination par des poussières ou des particules extérieures.

Nous allons détailler, dans la suite de ce chapitre, les trois méthodes de fabrication qui sont couramment utilisées pour réaliser des échantillons et que nous avons testées. Il s'agit de la centrifugation, de l'évaporation du solvant et du moulage à chaud. Chacune d'entre elles présente des avantages et des inconvénients qui les rendent adaptées ou non à nos besoins spécifiques. Ceux-ci nécessitent que le polymère soit déposé sur une lame de verre pouvant être recouverte d'oxyde d'étain et d'indium (ITO pour Indium Tin Oxyde). Nous devons également pouvoir appliquer une électrode semi-transparente sur la seconde face du film. Dans les faits, cette seconde électrode sera soit un dépôt d'aluminium soit une seconde lame de verre recouverte d'ITO. Nous avons utilisé des lames de microscope dégraissées à l'acétone puis nettoyées à l'alcool isopropylique. Aucun autre bain ne s'est avéré nécessaire pour avoir une surface exempte d'impureté.

Le processus de fabrication de films dit de « Langmuir-Boldgett » n'a pas été repris en raison de la complexité de sa mise en œuvre et surtout, de son caractère limitatif quant aux molécules pouvant être employées (voir référence 66, chapitre 5). Il ne sera donc pas explicité plus avant.

La qualité de la surface des échantillons ainsi que leur épaisseur ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre optique (type WYKO RST Plus) (voir, par exemple, les graphiques de la figure 2.1 page 28). Le principe du fonctionnement de cet instrument est celui d'un microscope couplé à un in-

terféromètre. La lumière passant dans l'objectif de microscope est scindée en deux faisceaux par un séparateur. L'un se réfléchit sur une surface de référence, l'autre sur l'objet à mesurer. Les deux faisceaux sont recombinaés pour donner une figure d'interférence faisant apparaître le relief de l'échantillon. Un décalage de phase est produit lors de la mesure pour pouvoir reconstruire la surface avec une précision pouvant aller jusqu'à 3 Å rms. Lorsque la modulation d'amplitude crête-à-crête est supérieure à 160 nm, une autre méthode de mesure est employée : la tête optique de l'instrument effectue un déplacement vertical. Il enregistre alors la modulation d'intensité des franges d'interférence pour déterminer le profil de l'objet. Ce mode de fonctionnement permet de mesurer des marches de 500 µm de dénivelé avec une résolution rms de 3 nm.

2.2.1 La centrifugation

Cette méthode consiste à déposer une quantité de matière en solution sur le substrat mis en rotation. Le polymère s'étale alors en une couche mince et le solvant s'évapore pour laisser place à un film solide. L'épaisseur de l'échantillon peut être contrôlée de façon reproductible en ajustant la viscosité du mélange polymère-solvant ainsi que la vitesse de rotation du substrat. Bien entendu, il est nécessaire de calibrer l'installation pour chaque polymère, leur tendance à s'étaler (propriété filmogène) pouvant varier.

La centrifugation est la technique de fabrication qui donne les échantillons les plus fins. Nous avons ainsi réalisé des films de 10 nm à quelques micromètres. Ces épaisseurs étant trop faibles pour les applications que nous visions, nous avons testé une méthode de superposition des couches de polymère par spin-coating. Il s'agissait d'augmenter la section en effectuant plusieurs dépôts de polymère. Cette procédure n'a pas donné de résultats satisfaisants, le polymère déjà déposé se faisant dissoudre à nouveau par le solvant de la couche suivante.

Hormis l'épaisseur, les problèmes rencontrés avec la centrifugation ont été les suivants :

- La ségrégation de phase entre la matrice de polymère et les dopants. Nous partons d'une phase liquide pour aboutir au film. Pour certains composés, les molécules de dopants (principalement les chromophores) ont tendance à s'agréger pour former des micro-cristaux qui diffusent la lumière. La qualité optique du film est alors médiocre. Une technique consiste à recuire le film afin de briser ces cristaux. Il faut toutefois agir prudemment afin de ne pas dégrader le polymère.
- La présence d'un épaissement sur le bord du film. Tout autour du dépôt de matière se trouve un cordon dont l'épaisseur représente plusieurs fois celle du film (figure 2.1(a) page 28). Ceci empêche d'avoir un contact de bonne qualité entre le polymère et une seconde lame de verre recouverte d'ITO qui serait déposée sur l'échantillon. Si l'on

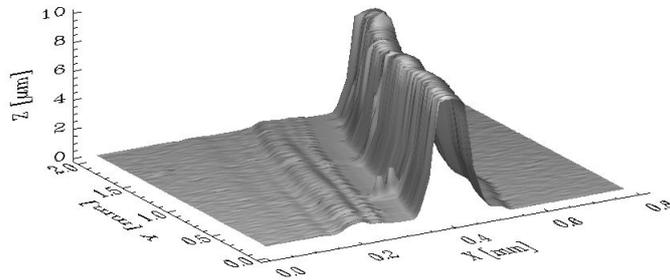
désire placer une électrode sur la surface du film, il faut utiliser la technique d'évaporation de métal et réaliser une couche semi-transparente.

- Si l'installation est affligée d'un balourd, même léger, il peut se produire une onde stationnaire durant la répartition du polymère. Cette dernière n'est dès lors plus uniforme et il apparaît des vagues concentriques à la surface du film qui rendent l'échantillon inutilisable. Nous présentons, à la figure 2.1(b) page suivante, un exemple caractéristique de la surface d'un film comportant une telle altération de relief. Il faut donc veiller à la stabilité du dispositif.
- Avec certains composés, nous avons dû déplorer la présence de sillons radiaux sur la surface du polymère. Un exemple de mesure est présenté à la figure 2.1(c) page suivante. Ces stries proviennent du processus d'étalement du polymère par centrifugation. Elles présentent un inconvénient majeur tant au point de vue de la qualité optique de l'échantillon que pour l'établissement d'un contact électrique. Lorsque l'on désire appliquer un champ électrique, l'inhomogénéité de la surface diminue également la tension de claquage capacitif par effet de pointe. Nous avons néanmoins réussi à éliminer ce problème de strie en effectuant le dépôt sous une atmosphère saturée en solvant. Cette technique nécessite un temps de séchage plus long, ce qui autorise une meilleure uniformisation de la surface de l'échantillon.

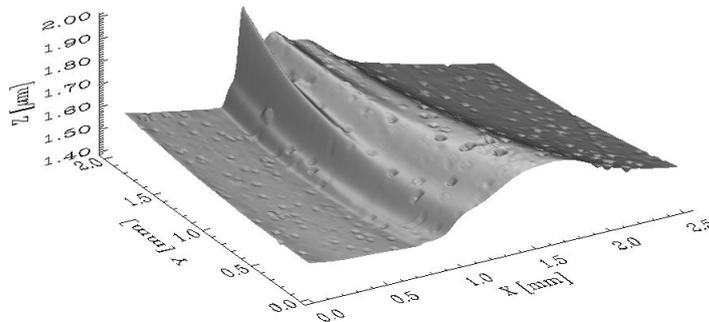
2.2.2 L'évaporation du solvant

Il s'agit certainement de la technique la plus simple. Elle consiste à verser une certaine quantité de polymère en solution sur le substrat et à laisser s'évaporer le solvant. L'épaisseur des films qu'il est possible d'obtenir varie de quelques micromètres à une centaine de micromètres. Cette méthode qui paraît séduisante, donne, en règle générale, de très mauvais résultats. Nous avons pu constater que :

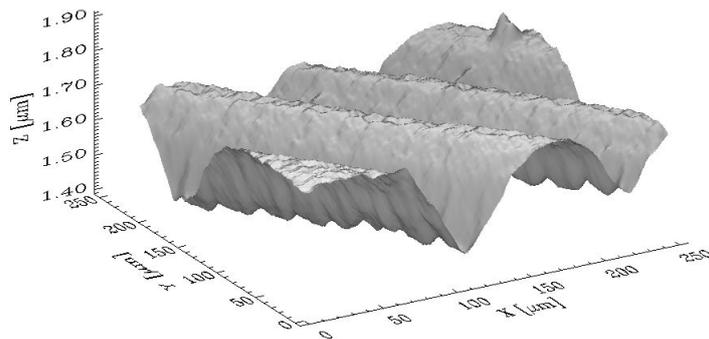
- La concentration en produit dopant peut varier du centre au bord du dépôt, donnant un film non homogène. Ce problème d'auréole est causé par la forme bombée de la goutte de produit déposé. Il peut être observé dans tous les phénomènes de dépôt à partir d'une solution. Un exemple illustrant parfaitement ce phénomène est une tache de vin.
- La planéité du film est de très mauvaise qualité. Il est possible de distinguer, à l'œil nu, des variations d'épaisseur. La qualité optique n'est donc pas assurée et l'on rencontre des problèmes si l'on désire appliquer un champ électrique à l'échantillon (contact entre les électrodes et le film, homogénéité du champ).
- Pour certains polymères où le chromophore est dispersé dans la matrice, la technique d'évaporation du solvant génère un film de polymère complètement opaque. Ce fait, provenant de l'agrégation des molécules



(a) Défaut sur le bord d'un film. Structure à haute fréquence et grande amplitude (les lignes parallèles sont un artefact de mesure).



(b) Vagues dans l'épaisseur de l'échantillon. Défaut à basse fréquence et faible amplitude.



(c) Détail de stries radiales. Défaut à haute fréquence et faible amplitude.

FIG. 2.1 – Exemples de problèmes de relief générés par la technique de centrifugation sur des films de polymère. Surfaces obtenues par profilométrie optique. Notez les échelles.

de colorant ainsi que de la cristallisation du polymère, constitue un obstacle rédhibitoire à l'utilisation de ce procédé. Contrairement à la centrifugation, où les micro-cristaux de chromophore pouvaient être détruits en chauffant l'échantillon, dans le cas présent, la technique du recuit n'a donné aucun résultat probant.

Ces différents problèmes nous ont amenés à ne pas retenir cette méthode pour la fabrication de nos échantillons.

2.2.3 Le moulage à chaud

La poudre obtenue après le broyage du composé est déposée sur le support. Ce dernier est ensuite chauffé environ 20° au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère. Avant de superposer une lame de verre sur l'échantillon, la température est diminuée d'environ 10° . On presse alors l'ensemble « support-polymère-verre » afin d'obtenir un film homogène. L'épaisseur peut être contrôlée à l'aide d'espaceurs placés entre le support et la lame de verre. Nous avons ainsi réalisé des films de seulement quelques micromètres à $200\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Il est certainement possible d'augmenter encore cette dernière mais ce besoin ne s'est pas manifesté.

La pression exercée sur l'échantillon pour obtenir un film dépend de la viscosité du composé à la température de pressage. Le dispositif que nous avons mis au point est constitué d'un bras de levier et de poids qui permettent l'ajustement de cette pression. La valeur extrême que nous pouvons atteindre est de l'ordre $100\ \text{kg}/\text{cm}^2$. Il est inutile d'essayer d'atteindre des valeurs supérieures car les lames de verre servant de support ne résisteraient pas à de telles pressions.

Les difficultés que nous avons dû résoudre pour utiliser cette technique sont :

- La présence de bulles dans le film. Lorsque l'on chauffe le composé, des résidus de solvant se dégagent et certains dopants se vaporisent. Si l'on n'y prend garde, il en résulte la présence de bulles, parfois microscopiques, qui dégradent la qualité du film. C'est surtout lors de l'application d'un champ électrique que ce problème se remarque, car les bulles sont des centres privilégiés pour les claquages capacitifs. Il est donc nécessaire de bien sécher le composé durant l'étape du rotavapor décrite page 25. Cette précaution n'est toutefois pas suffisante. Nous avons alors appliqué une procédure d'élévation de la température avant de recouvrir la poudre d'une lame de verre. En maintenant la température pendant quelques dizaines de secondes à 10° au-dessus de celle de pressage, les molécules devant se vaporiser, ainsi que les résidus de solvant, ont le temps de se dégager.
- Le retrait du polymère et le décollement du support. Si nous laissons le polymère refroidir sous pression, les tensions internes dues à la contraction de ce dernier provoquent une désolidarisation du film et de son

support. Le film peut également se casser lors de ce traitement. L'échantillon doit donc être retiré de la presse à une température adaptée. D'après nos expériences, nous avons estimé celle-ci à la moitié de la température de pressage exprimée en degrés Celsius.

- Des inhomogénéités d'indice et de couleur peuvent apparaître lorsque l'on utilise la technique du moulage à chaud. Celles-ci sont dues au fait que l'on emploie des grains solides de composé et non une solution liquide. Il est donc impératif d'avoir une poudre de départ suffisamment fine et homogène pour minimiser cet inconvénient. La température de pressage a également son influence car, si la viscosité est trop importante, le polymère de chacun des grains ne se mélange pas et entraîne la présence de domaines.
- L'orientation résiduelle des chromophores. On peut se représenter les molécules optiquement actives utilisées dans ce travail sous la forme de bâtonnets, un peu à la manière d'un cristal liquide. Lorsque l'on presse le polymère et que celui-ci s'étale, la direction du flux oriente les chromophores radialement. Les effets de cette orientation peuvent être observés en plaçant l'échantillon entre deux polariseurs croisés. Il apparaît alors une « croix de Malte » dont les zones d'absorption sont orientées selon les axes du polariseur et de l'analyseur (voir figure 2.2). Cette croix est couramment observée dans les cristaux liquides [109]. Il est possible de diminuer l'orientation résiduelle des chromophores en laissant l'échantillon sous la presse à haute température pendant un certain temps. Ce temps dépend de la viscosité de la matrice et de la possibilité de mouvement des molécules de colorant. L'étape de polarisation des chromophores, que nous allons aborder, détruit également cette figure en alignant les molécules de façon préférentielle.

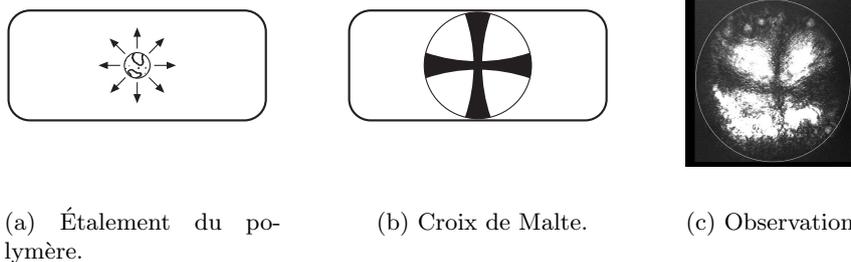


FIG. 2.2 – *Croix de Malte apparaissant entre deux polariseurs croisés lorsqu'il existe une orientation des chromophores due au pressage.*

2.3 Polarisation des chromophores

Afin d'avoir un coefficient électro-optique macroscopique dans les échantillons, il est nécessaire de briser la centrosymétrie qui résulte d'une orientation aléatoire des molécules optiquement non linéaires (voir référence 86 page 41).

Lorsque l'on travaille avec des composés dont la température de transition vitreuse est en-dessous de la température ambiante, la polarisation de l'échantillon peut se faire en cours d'expérience en appliquant une différence de potentiel au film. En effet, dans ce type de polymère, la viscosité de la matrice autorise la réorientation des chromophores selon le champ externe.

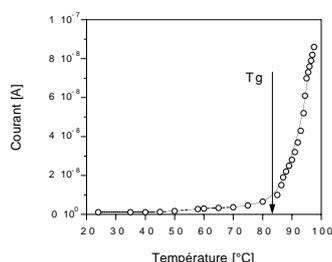


FIG. 2.3 – *Courant de fuite.*

Si la température de transition vitreuse est supérieure à la température ambiante, la rigidité de la matrice prévient l'alignement des chromophores. Il est donc nécessaire de passer par une étape de polarisation : il s'agit d'appliquer un champ électrique à l'échantillon tout en élevant sa température au-dessus de la T_g . La différence de potentiel ainsi que la température doivent être choisies de façon à permettre la rotation moléculaire, bien qu'il faille éviter une trop forte conduction électrique du composé. Effectivement, celle-ci entraînerait une décharge capacitive dans l'échantillon ce qui signifierait sa destruction. La figure 2.3 montre bien ce phénomène : lorsque la température du film dépasse la T_g , le courant de fuite traversant l'échantillon croît de façon très nette.

Comme nous le montrons à la figure 2.4, le champ électrique de polarisation est supprimé après que l'échantillon ait été refroidi. Cela permet de conserver l'orientation moléculaire obtenue lors du chauffage. Néanmoins, certains auteurs ont pu constater une diminution des propriétés électro-optiques de leurs échantillons au cours du temps. Cette dégradation peut être attribuée à une relaxation de l'orientation moléculaire [49, 90, 110].

Il est possible d'assister à l'alignement des chromophores en cours de polarisation en utilisant leur biréfringence. Nous avons vu que les films produits par pressage pouvaient présenter une orientation résiduelle des molécules matérialisée par une croix de Malte entre deux polariseurs croisés. Par le dispositif présenté à la figure 2.5 page suivante, nous surveillons en permanence la figure de polarisation générée par l'échantillon et pouvons ainsi arrêter le processus dès que celui-ci est terminé. L'électromètre inséré dans le circuit électrique permet de vérifier le

Si la température de transition vitreuse est supérieure à la température ambiante, la rigidité de la matrice prévient l'alignement des chromophores. Il est donc nécessaire de passer par une étape de polarisation : il s'agit d'appliquer un champ électrique à l'échantillon tout en élevant sa température au-dessus de la T_g . La différence de potentiel ainsi que la température doivent être choisies de façon à permettre la rotation moléculaire, bien qu'il faille éviter une trop forte conduction électrique du composé. Effectivement, celle-ci entraînerait une décharge capacitive dans l'échantillon ce qui signifierait sa destruction. La figure 2.3 montre bien ce phénomène : lorsque la température du film dépasse la T_g , le courant de fuite traversant l'échantillon croît de façon très nette.

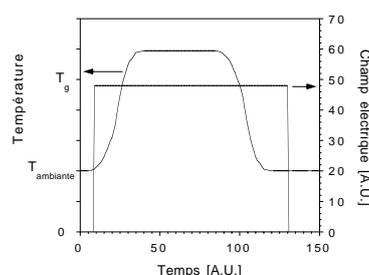


FIG. 2.4 – *Température et champ électrique externe.*

courant de fuite afin de prévenir les claquages capacitifs.

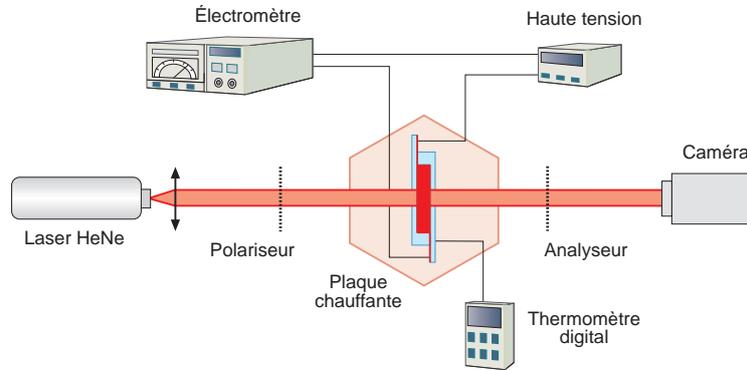


FIG. 2.5 – Schéma du dispositif utilisé pour surveiller l'alignement moléculaire lors de l'étape de polarisation des chromophores.

Les observations reprises aux figures 2.6, ont été effectuées sur un film de PVK:DMNPAA:ECZ:DNF de concentration en poids de 73:10:16:1 respectivement. L'échantillon a été chauffé à 60°C et un champ électrique de $10\text{ V}/\mu\text{m}$ lui a été appliqué durant 6 heures. On remarque très aisément que la croix de Malte apparaissant à la figure 2.6(a) a disparu après polarisation, ce qui traduit la diminution de l'intensité transmise présentée à la figure 2.6(c).

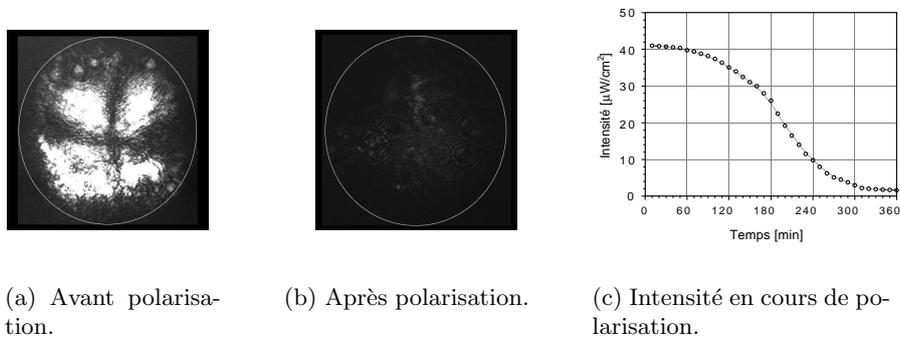


FIG. 2.6 – Observations menées au travers de polariseurs croisés lors de l'étape de polarisation des chromophores.

En conclusion, nous avons acquis la maîtrise de la fabrication des films de polymère d'excellente qualité optique. Nous pouvons faire varier leur épaisseur à loisir dans une gamme allant de quelques nanomètres à une centaine de micromètres. Leur homogénéité de surface autorise l'application d'électrodes permettant l'induction d'un champ électrique uniforme. L'orientation des chromophores a été réalisée et nous avons pu observer effectivement ses effets.

Chapitre 3

Expériences préliminaires et orientation des études

Résumé

Nous avons tenté de mettre en évidence le caractère électro-optique de molécules en solution. Comme d'autres auteurs, nous avons également observé la déformation du front d'onde que subit un faisceau focalisé. L'investigation précise du phénomène a cependant prouvé qu'il s'agissait d'un processus thermique. Il est apparu que l'étude des chromophores en solution n'était pas appropriée pour isoler l'activité optique. Par contre, d'autres comportements sont identifiables tels que la photo-dégradation ou le photochromisme.

Deux types de mesure du coefficient électro-optique ont été utilisés sur les échantillons solides (films). La méthode interférométrique couramment employée a montré une trop grande sensibilité à l'électrostriction. Nous en sommes donc venus à une technique polarimétrique, plus précise. Un dispositif de mesure de la photoconductivité a permis de caractériser cette propriété dans des matrices de polymère sensibilisées par différents produits dopants.

La caractérisation du réseau holographique s'est faite par la mesure de l'efficacité de diffraction et par couplage deux ondes. Dans les produits que nous avons eu l'occasion de tester, l'effet photoréfractif n'a pas été observé en raison du trop fort champ électrique nécessaire à sa génération. Néanmoins, l'enregistrement d'hologramme a pu être réalisé grâce au phénomène d'orientation moléculaire. Nos études ont alors été dirigées dans ce sens.

3.1 Introduction

Nous allons aborder à présent la caractérisation des matériaux en vue de leur utilisation en tant que photoréfractifs. Comme il a été détaillé au chapitre 1, cette propriété requiert la présence de sites électro-optiques ainsi qu'un mécanisme de photoconduction.

Dans un premier temps, nous avons examiné les possibilités d'analyser certaines des propriétés intéressantes pour l'effet photoréfractif en plaçant les molécules optiquement actives en solution. Les différents points que nous avons ainsi pu étudier sont : l'effet électro-optique, l'auto-focalisation, la dispersion du faisceau et la photo-dégradation.

Viendront ensuite les mesures en phase solide, c'est-à-dire lorsque les molécules optiquement actives sont insérées dans une matrice de polymère. Le coefficient électro-optique a été mesuré de deux manières distinctes. Nous reprendrons la description des dispositifs expérimentaux et nous comparerons les résultats obtenus. Cela nous permettra de tirer certaines conclusions concernant le processus photoréfractif.

Comme nous l'avons expliqué à la section 1.2, l'établissement du champ de charge-espace résulte de la photoconduction du matériau. Nous avons donc mesuré cette propriété pour différentes matrices de polymère contenant des molécules de sensibilisateur et ce, afin d'établir les figures de mérite de ces composés.

À la section 3.3.3, nous détaillerons les techniques holographiques appliquées pour déterminer les différentes figures de mérite des matériaux (efficacité de diffraction et sensibilité), ainsi que pour caractériser le réseau enregistré au sein du composé. Ce dernier point est particulièrement important puisqu'il permet de préciser les mécanismes responsables de cet enregistrement. Les problèmes rencontrés lors des essais de reproduction des expériences proposées dans la littérature seront développés. Nous proposerons des remédiations et, lors d'une discussion sur l'expérience acquise, nous présenterons l'orientation des recherches que nous avons choisie.

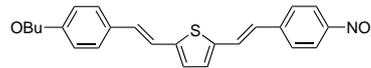
3.2 Étude en solution

Notre but, en réalisant des expériences où le chromophore se trouvait en solution dans un solvant, était de s'affranchir des perturbations dues à la matrice de polymère. Dans ces conditions, les molécules de colorant peuvent réagir librement à la sollicitation lumineuse pour produire une modification de l'indice de réfraction. Ceci devait permettre d'amplifier le coefficient électro-optique macroscopique des molécules (r_{xy}) par l'optimisation de leur architecture, tout en évitant les problèmes d'orientation inhérents à la phase solide (voir section 1.3.1 page 15).

Bien entendu, il existe déjà des techniques permettant de mesurer l'hy-

perpolarisabilité microscopique (β) comme, par exemple, la génération de seconde harmonique (EFISHG: Electric Field Induced Second Harmonic Generation) ou encore la diffusion hyper-Rayleigh (HRS: Hyper Rayleigh Scattering). Mais, ces deux méthodes, que nous avons utilisées par ailleurs (référence 106 pages i-3 et ii-6), ne donnent que très difficilement accès au coefficient macroscopique effectif r_{effectif} statique qui est responsable de l'effet photoréfractif. C'est pourquoi il était nécessaire de réaliser un dispositif expérimental capable de déterminer la modification de l'indice photo-induit.

Le chromophore que nous avons employé dans cette étude fut le 2-[E-4-[n-butoxy]-styryle]-5-[E-4nitrostyryle]-thiophène (BOSNST) dont l'architecture moléculaire est donnée à la figure 3.1. Les



groupements butoxy et nitro ont été choisis respectivement comme donneur et accepteur d'électrons en raison du fort effet non linéaire qu'ils produisent [66]. Un cycle thiophène a été introduit au milieu de la chaîne conjuguée afin de moduler la délocalisation des électrons π . Cette molécule a été placée dans du chloroforme de grade spectral à raison de $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l pour former une solution de couleur jaune-orange. Le spectre d'absorption de cette substance peut être observé à la figure 3.9 page 42.

FIG. 3.1 – Architecture BOSNST.

3.2.1 Biréfringence

Sous certaines conditions, les matériaux électro-optiques possèdent la propriété de pouvoir manifester de la biréfringence lorsqu'on leur applique un champ électrique externe. Ce mécanisme est utilisé dans certains dispositifs commerciaux comme les cellules de Pockels (voir section 3.3.1 page 50). La mesure du déphasage en fonction du champ électrique permet de calculer le coefficient électro-optique effectif. Nous avons donc tenté ce type d'expérience avec des molécules en solution.

En l'absence d'un champ électrique, les molécules en solution sont orientées de façon aléatoire par l'agitation thermique. Le liquide est donc centrosymétrique et il ne peut y avoir de biréfringence (les molécules ne sont pas chirales). Par contre, lorsque l'on applique une différence de potentiel, les chromophores vont s'orienter en raison de leur moment dipolaire permanent, induisant un ordre dans le liquide. Dans le cas de molécules possédant une forte anisotropie, il y a apparition de biréfringence. Il faut cependant que le couple dû au champ soit supérieur à l'agitation thermique.

Grâce au dispositif présenté à la figure 3.2 page suivante, nous avons pu mettre en évidence une certaine biréfringence de la solution de BOSNST en présence d'un champ électrique. L'axe du polariseur est orienté à 45° par rapport au champ électrique. Lorsque les molécules sont orientées par ce dernier, le vecteur de polarisation de la lumière se trouve selon la bissectrice des axes optiques, ce qui permet de maximiser la biréfringence.

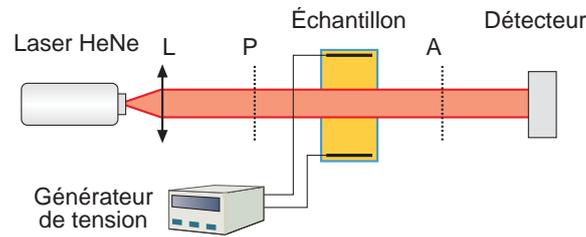


FIG. 3.2 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour observer l'activité optique d'une solution en présence d'un champ électrique. Légende : L : lentille, P : polariseur, A : analyseur.

Les observations que nous avons effectuées, montrent une augmentation d'environ 10% de l'intensité transmise pour un champ électrique de 2 kV/cm. Cette variation est bien due à la molécule de BOSNST, puisqu'elle n'apparaît pas lorsque la cellule ne contient que du solvant. Nous avons également mis en évidence une croissance de l'effet en fonction du champ. Si ce comportement est une caractéristique de l'effet électro-optique, il ne faut néanmoins pas perdre de vue que l'indice est modifié par l'orientation des molécules et, plus le champ est intense, plus celles-ci auront tendance à s'aligner. Ces deux phénomènes se masquent donc l'un l'autre et il n'est pas possible d'attribuer indubitablement la variation observée au caractère électro-optique. Cette expérience nous montre uniquement que le BOSNST possède une anisotropie de son moment dipolaire, elle ne permet pas de déterminer sans ambiguïté l'existence d'un quelconque effet électro-optique.

Une étude plus précise du comportement du déphasage de l'onde transmise en fonction du champ électrique aurait dû nous permettre de discerner l'orientation moléculaire du caractère électro-optique. En effet, le premier de ces deux phénomènes devrait saturer rapidement pour des valeurs élevées du champ externe alors que cette limitation ne s'applique pas au second. Cependant, lors de cette expérience, des turbulences produites dans le liquide par le champ électrique sont venues perturber les figures d'interférence rendant toute mesure impossible.

Nous avons alors cherché une autre méthode d'investigation nous permettant de mettre en évidence le caractère électro-optique de la solution. La littérature scientifique sur le sujet nous a amenés à considérer la déformation du front d'onde auto-induite.

3.2.2 Déformation du front d'onde

En optique non linéaire, le mécanisme d'auto-déformation du front d'onde est imputable à l'hyperpolarisabilité du second ordre (χ^3). Il n'est donc plus nécessaire d'avoir un milieu non centrosymétrique pour que des effets se manifestent (voir par exemple la référence 86, chapitre 1.4). Par contre, les

intensités lumineuses requises sont très élevées en raison des valeurs généralement faibles de ce coefficient. Cela nécessite donc la focalisation du faisceau laser dans le substrat.

Nous allons tout d'abord décrire les observations expérimentales que nous avons pu réaliser en focalisant directement le faisceau d'un laser à argon dans la solution. Sur ces bases, nous tenterons ensuite de dégager les mécanismes responsables des phénomènes observés.

Observations expérimentales

Pour ces expériences, le faisceau d'un laser à argon de 514 nm de longueur d'onde et de 1 W de puissance est focalisé dans la cellule par une lentille de 120 mm de focale. Après avoir traversé la solution, sa section peut être analysée sur un écran d'observation. D'après nos conditions expérimentales, l'intensité obtenue dans la zone focale est d'environ 30 MW/cm^2 , ce qui devrait permettre d'observer des effets électro-optiques.

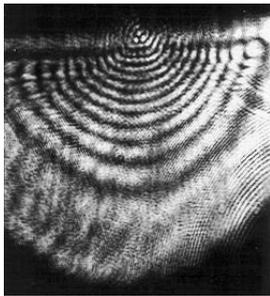


FIG. 3.3 – *Anneaux de diffraction.*

influencée par la polarisation du faisceau argon mais bien par les mouvements de l'échantillon.

Le nombre de demi-cercles ainsi que la taille de la figure dépendent de l'intensité du faisceau laser ainsi que la nature du solvant (eau, alcool isopropylique, chloroforme).

Une autre propriété que nous avons pu remarquer lors de la focalisation du faisceau argon, est la dispersion de ce dernier dans la cellule contenant la solution (effet connu aussi sous le nom de « beam fanning »). Cette dispersion s'effectue de façon quasi périodique avec une fréquence de l'ordre de quelques dixièmes de hertz (0,1–0,2 Hz). Celle-ci dépend de l'intensité du faisceau dans la zone focale.

Une image de ce phénomène a été enregistrée et est présentée à la figure 3.4. La direction de propagation du faisceau part

Au moment où le faisceau argon est allumé, nous pouvons voir sur l'écran un profil tout à fait homogène du point lumineux. Toutefois, en une fraction de seconde, celui-ci se déforme pour donner le système de demi-cercles concentriques présenté à la figure 3.3. Par la suite, cette figure reste stable dans le temps et provient de la défocalisation du faisceau par la solution.

Lorsque la cellule est au repos, les demi-cercles sont positionnés selon l'axe horizontal. Cette orientation n'est absolument pas



FIG. 3.4 – *Dispersion.*

de la gauche vers la droite. Il est à noter que lorsque l'on remplit la cellule de chloroforme pur, le faisceau argon traverse cette dernière sans aucune perturbation.

Les phénomènes de défocalisation et de dispersion de faisceau laser sont couramment observés dans des matériaux optiquement non linéaires et sont dus à l'hyperpolarisabilité du second ordre (χ^3) [86]. Ils ont également été remarqués et décrits dans la littérature scientifique pour des substances assez diverses. Parmi celles-ci, citons notamment des solutions de thé de Chine, de chlorophylle ou encore de carotène [111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118]. Néanmoins, l'hyperpolarisabilité n'est pas la seule source possible de modification de l'indice, un processus thermique peut très bien être responsable de ces comportements. Au moment de notre étude, deux courants de pensée se divisaient sur l'origine des observations réalisées en solution : l'un interprétant celles-ci en terme d'hyperpolarisabilité [119, 111, 118], l'autre optant pour un mécanisme thermique [120, 112, 121, 114, 115, 116].

Recherche des causes

Pour ce qui a trait à la dispersion du faisceau, un examen attentif de la zone de focalisation a révélé la présence d'une bulle de solvant à cet endroit. L'explication est donc la suivante : l'absorption d'énergie par le milieu est suffisante pour atteindre le point d'ébullition du solvant. Celui-ci se vaporise et réfracte le faisceau incident, changeant ainsi la configuration initiale. La dispersion mise en place diminue l'intensité au point focal, ce qui réduit la température dans cette zone. Le solvant se recondense alors, rétablissant un milieu d'indice homogène comme cela était le cas au début. Nous trouvons ainsi l'explication de la quasi-périodicité observée.

Afin de déterminer, pour nos composés, la cause de la défocalisation ; nous avons mis sur pied un dispositif permettant de réaliser des observations du milieu par interférométrie. Pour ce faire, la cellule, contenant la substance à analyser en solution, est placée dans l'un des bras d'un Mach-Zehnder réalisé à l'aide d'un faisceau hélium-néon (633 nm) de faible puissance (10 mW). Ce dispositif constitue un système passif d'analyse de l'indice de réfraction. Le stimulus provient, tout comme dans les expériences précédentes, d'un faisceau argon focalisé. En fonction de la direction de propagation du faisceau argon, qui peut être soit longitudinale (figure 3.5(a) page suivante) soit transversale (figure 3.5(b)) au bras de mesure de l'interféromètre, il est possible d'analyser la variation de l'indice selon des plans orthogonaux. En modifiant les positions relatives des points de focalisation des faisceaux, nous pouvons observer, avec l'interféromètre, des zones différentes de la cellule ou agrandir certaines portions afin d'en préciser la structure.

La figure 3.6 page suivante, obtenue en utilisant la configuration transversale de l'interféromètre, montre les photographies des franges en l'absence du faisceau argon (3.6(a)) et lors de son passage dans la cellule (3.6(b)).

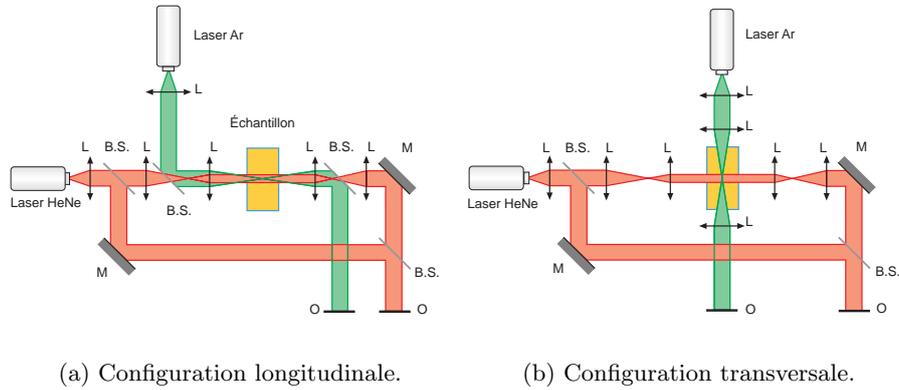


FIG. 3.5 – Schéma des dispositifs expérimentaux utilisés pour observer la modification de l'indice photo-induite dans des solutions. Légende : L : lentille, M : miroir, $B.S.$: séparateur de faisceau 50/50, O : plan d'observation.



(a) Sans faisceau argon.

(b) En présence du faisceau argon.

FIG. 3.6 – Franges obtenues à l'aide de l'interféromètre en configuration transversale.

Lorsque le faisceau focalisé traverse la solution, on remarque une forte déformation de l'interférogramme à l'endroit de son passage. Cette déformation n'est pas immédiate : à l'instant initial, une première ondulation apparaît, puis monte vers la surface en restant parallèle à la direction de propagation du faisceau. Cette onde indique qu'il y a effectivement des mouvements de matière au sein du liquide. Après ce premier mouvement, les franges restent parfaitement stables. Le mode de convection est donc laminaire. Si cette expérience démontre clairement qu'un processus thermique est présent, elle n'exclut pas totalement la possibilité d'un effet non linéaire des molécules à l'endroit-même du passage du faisceau argon.

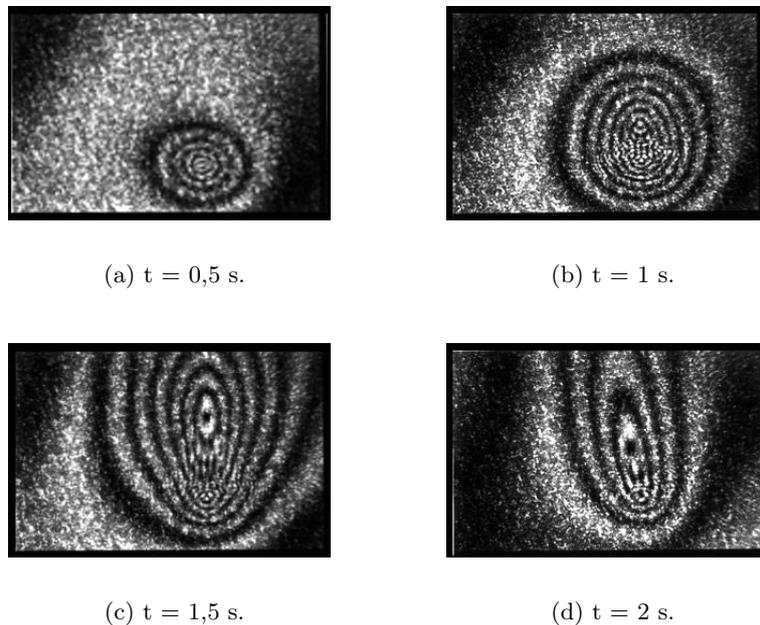


FIG. 3.7 – Franges observées à l'aide de l'interféromètre en configuration longitudinale.

Nous allons à présent discuter des résultats de l'interféromètre dans sa configuration longitudinale. Le faisceau sonde se propage, dès lors, le long du faisceau argon. Les images 3.7(a) à 3.7(d), reprennent le déroulement chronologique de la figure d'interférence à partir du moment où le faisceau argon est allumé jusqu'à l'obtention d'une figure de franges stable. Des anneaux concentriques, bien circulaires, se forment tout d'abord autour du point de passage du faisceau argon (3.7(a)). Ceux-ci grandissent (3.7(b)) puis se déforment en s'allongeant vers le haut alors que la partie basse reste inchangée (3.7(c)). La figure finale présente des anneaux ouverts et parfaitement stables (3.7(d)).

Nous avons reproduit exactement les mêmes figures d'interférence que

celles de la page précédente en remplaçant l'excitation optique par un fil résistif chauffant la solution. La figure 3.8 a été obtenue en superposant les photographies de la partie supérieure et inférieure de l'interférogramme pour des configurations différentes du fil électrique. En effet, celui-ci masquant une partie de l'image, il n'est pas possible d'obtenir une vue d'ensemble avec une seule observation. Ceci prouve donc, une fois de plus, l'influence d'un caractère thermique.

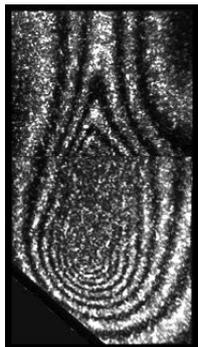


FIG. 3.8 – *Fil chauffant.* Nous avons également repris les différentes expériences en remplaçant la molécule organique par de l'iode (I_2), toujours en solution dans le chloroforme. Nous avons employé ce produit en raison de sa teinte, proche de celle du BOSNST. Étant donné les caractéristiques moléculaires de l'iode, il est peu vraisemblable que celui-ci montre une quelconque non-linéarité. Dans toutes les configurations que nous avons utilisées, nous avons obtenu des figures d'interférence et de défocalisation identiques à celles décrites avec le BOSNST. Il est donc absolument certain que les phénomènes observés proviennent de processus thermiques et non d'une hyperpolarisabilité éventuelle.

Néanmoins, il n'est pas exclu que la molécule de BOSNST possède un coefficient électro-optique important. Les expériences entreprises nous révèlent juste que la mesure en solution n'est pas réalisable car les effets thermiques prédominent.

3.2.3 Photosensibilité

Photo-dégradation

Dans certains articles sur les polymères photoréfractifs, il a été constaté une photo-dégradation de la substance optiquement active [14,64,122,90]. En effet, lorsque l'on emploie des molécules absorbant fortement dans la gamme des longueurs d'onde utilisées, il est toujours possible d'avoir des réactions photochimiques modifiant le produit initial. Celles-ci seront d'autant plus importantes que la densité de puissance utilisée dans certaines expériences est très élevée.

Nous avons donc testé la stabilité à la lumière de notre produit en éclairant, pendant 10 heures, une solution de $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l de BOSNST. Nous avons utilisé un faisceau laser de 514 nm de longueur d'onde et de 1 W/cm^2 d'intensité. Il a ainsi été induit une photo-dégradation irréversible des molécules de chromophore. La figure 3.9 page suivante, présente une comparaison du spectre d'absorption de la solution avant et après cette photo-

dégradation.

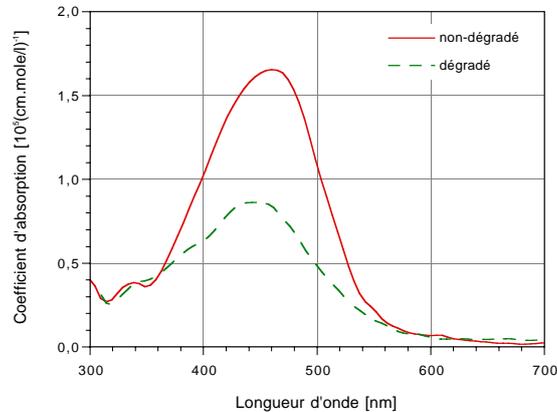


FIG. 3.9 – *Spectre d'absorption de la molécule de BOSNST avant et après sa photo-dégradation.*

Photochromisme

À une plus courte échelle de temps, un processus de changement réversible de l'absorption se manifeste également. Il est à noter que ce dernier agit de manière antagoniste à la photo-décoloration que nous venons d'évoquer : les parties illuminées absorbent plus que les zones n'ayant pas reçu de lumière.

À la figure 3.10(a) page suivante, nous avons introduit dans le faisceau argon (514 nm et $1,7 \text{ W/cm}^2$) un masque de manière à illuminer la solution selon deux hémisphères. Lorsque l'on retire le cache après quelques secondes ($\approx 5 \text{ s}$), la zone centrale, non illuminée, apparaît plus brillante : elle transmet plus de lumière (figure 3.10(b)). Par la suite, cette figure disparaît sans qu'il n'y ait de mouvement de liquide à l'intérieur de la cellule. Le fait que la trace ne se déforme pas indique également qu'il n'y a pas de mouvement.

L'expérience est reproductible sans avoir à éteindre le faisceau laser. Le mécanisme est donc réversible puisque, sans cela, toute la solution verrait sa densité optique augmenter et il n'y aurait plus moyen d'obtenir une trace claire. Il est probable que ce phénomène soit lié à un processus de photo-isomérisation des molécules de chromophore.

3.3 Mesures en « phase solide »

Les mesures en solution nous ont apporté des informations précieuses sur les chromophores, indépendamment de la matrice de polymère. Nous avons ainsi pu observer leur comportement dans un état de liberté presque total. Néanmoins, ces mesures ne constituent pas une fin en soi puisque notre but



FIG. 3.10 – *Phénomène réversible d'enregistrement, en négatif, d'un contraste d'intensité.*

est la synthèse d'un support holographique. Dès lors, nous sommes passés à la réalisation de films de polymère contenant des chromophores (voir 2.2 page 25). Nous entendons par « phase solide » l'état du matériau dans cette configuration.

Dans la présente section, nous allons détailler deux techniques de mesure du coefficient électro-optique. Nous comparerons les résultats obtenus par ces deux méthodes et en tirerons des conclusions sur le mode d'action des chromophores.

La seconde propriété requise pour voir apparaître l'effet photoréfractif étant la photoconduction, nous avons mesuré celle-ci dans les échantillons synthétisés. Nous avons également testé l'effet de différents dopants de manière à sensibiliser la matrice de polymère et à amplifier le photocourant.

Ensuite, nous en viendrons aux mesures de type holographique. Nous caractériserons, d'une part, le réseau inscrit dans le matériau en déterminant sa nature (phase ou absorption) ainsi que son déphasage par rapport à celui d'illumination et, d'autre part, nous déterminerons les propriétés macroscopiques du composé comme la sensibilité et l'efficacité de diffraction.

3.3.1 Coefficient électro-optique

Dans sa forme diagonalisée, l'ellipsoïde des indices est donné par la formule suivante :

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 ; \quad (3.1)$$

où x , y et z sont les axes principaux du milieu et $1/n_x$, $1/n_y$, $1/n_z$ sont les valeurs principales du tenseur de perméabilité η_{ij} .

Ce tenseur de perméabilité dépend de la répartition des charges électriques dans la matière. Si un champ électrique quasi stationnaire est appli-

qué, il y a redistribution des charges et le tenseur varie de la façon suivante :

$$\eta_{ij}(E) - \eta_{ij}(0) = \Delta \eta_{ij} = r_{ijk} E_k + s_{ijkl} E_k E_l + \dots ; \quad (3.2)$$

E_i est le champ électrique appliqué selon l'axe i ;

r_{ijk} sont les coefficients électro-optiques linéaires (Pockels) ;

s_{ijkl} sont les coefficients électro-optiques quadratiques (Kerr).

L'ellipsoïde des indices en présence d'un champ électrique est donc donné par :

$$\eta_{ij}(E_i) x_i x_j = 1 . \quad (3.3)$$

En développant cette expression tout en nous limitant aux termes de l'effet Pockels, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{n_x^2} + r_{1k} E_k \right) x^2 + \left(\frac{1}{n_y^2} + r_{2k} E_k \right) y^2 + \left(\frac{1}{n_z^2} + r_{3k} E_k \right) z^2 \\ + 2 y z r_{4k} E_k + 2 z x r_{5k} E_k + 2 x y r_{6k} E_k = 1 . \end{aligned} \quad (3.4)$$

Dans le cas des films de polymère que nous allons étudier, nous considérerons l'axe z comme étant dirigé le long du champ électrique. De plus, l'orientation moléculaire imposée engendre une symétrie $C_{\infty v}$ (ou ∞mm). Cette orientation est obtenue soit lors de la fabrication des échantillons, par une étape de polarisation à chaud du film, soit *in situ*, en appliquant un champ électrique continu au film. La matrice des coefficients électro-optiques linéaires se réduit alors à la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{53} & 0 \\ r_{53} & 0 & 0 \end{pmatrix} ; \quad (3.5)$$

ce qui nous permet de réduire l'équation 3.4 à :

$$\left(\frac{1}{n_x^2} + r_{13} E_3 \right) x^2 + \left(\frac{1}{n_y^2} + r_{13} E_3 \right) y^2 + \left(\frac{1}{n_z^2} + r_{33} E_3 \right) z^2 = 1 . \quad (3.6)$$

Nous pouvons définir de nouveaux indices de réfraction comme suit :

$$\begin{aligned} n_x(E) &= \left(\frac{1}{n_x^2} + r_{13} E_3 \right)^{-\frac{1}{2}} , \\ n_y(E) &= \left(\frac{1}{n_y^2} + r_{13} E_3 \right)^{-\frac{1}{2}} , \\ n_z(E) &= \left(\frac{1}{n_z^2} + r_{33} E_3 \right)^{-\frac{1}{2}} . \end{aligned} \quad (3.7)$$

Puisque $n_i^2 \gg r_{jk}E_k$, nous pouvons développer les expressions 3.7 en série. En se servant de la relation $d(n^{-2}) = -2n^{-3}dn$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} n_x(E) &= n_x - \frac{1}{2} n_x^3 r_{13} E_3 , \\ n_y(E) &= n_y - \frac{1}{2} n_y^3 r_{13} E_3 , \\ n_z(E) &= n_z - \frac{1}{2} n_z^3 r_{33} E_3 ; \end{aligned} \quad (3.8)$$

ou encore :

$$\begin{aligned} \Delta n_x &= -\frac{1}{2} n_x^3 r_{13} E_3 , \\ \Delta n_y &= -\frac{1}{2} n_y^3 r_{13} E_3 , \\ \Delta n_z &= -\frac{1}{2} n_z^3 r_{33} E_3 . \end{aligned} \quad (3.9)$$

Les équations 3.9 permettent de calculer les différents coefficients électro-optiques en fonction de la variation d'indice induite par un champ électrique externe. Il est à noter que les composantes transversales à l'axe du champ ne sont pas nulles et que, pour la configuration utilisée, nous avons une symétrie circulaire ($r_{13} = r_{23}$).

Nous allons à présent détailler deux méthodes de mesure de la variation de l'indice par l'application d'un champ électrique externe. Étant donné qu'il est nécessaire d'appliquer une tension à la surface des échantillons, ceux-ci sont compris entre deux plaques de verres recouvertes d'ITO qui est un conducteur transparent dans le visible.

Méthode interférométrique

Il s'agit de la technique la plus couramment employée pour mesurer la variation d'indice [123, 64, 66]. L'avantage de cette méthode est de pouvoir déterminer les différents coefficients électro-optiques de l'échantillon (r_{13} et r_{33}) simplement en tournant ce dernier.

Dispositif expérimental. Nous avons choisi d'utiliser un interféromètre de Michelson pour réaliser notre dispositif expérimental, de manière à augmenter la sensibilité de la mesure par le double passage de la lumière au travers de l'échantillon. Un schéma de ce dispositif est présenté à la figure 3.11 page suivante. En raison des très faibles valeurs que nous devons mesurer, une méthode de détection synchrone est utilisée : l'échantillon est soumis à un champ électrique sinusoïdal de fréquence Ω et un amplificateur, asservi à cette fréquence, est relié au détecteur. Superposée à ce champ, une tension continue sert à maintenir les molécules de chromophore orientées et

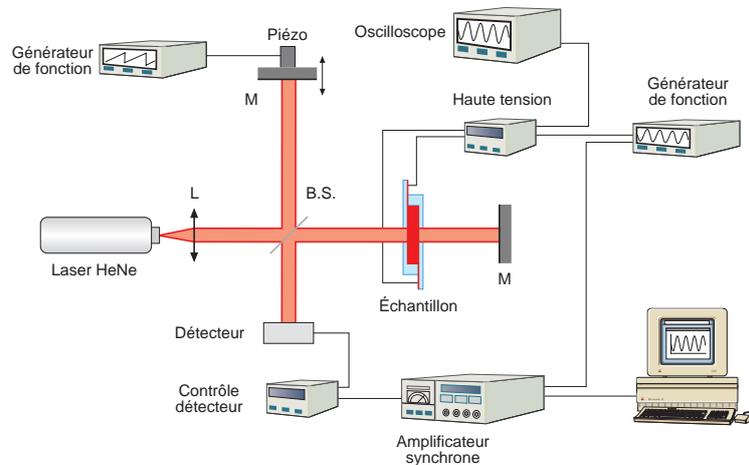


FIG. 3.11 – Schéma du dispositif expérimental interférométrique utilisé pour la mesure du coefficient électro-optique effectif. Légende : L : lentille, $B.S.$: séparateur de faisceau, M : miroir.

donc à garantir la symétrie $C_{\infty v}$. Cette tension fait certes varier l'indice du matériau, mais suite à la détection synchrone, celui-ci n'est pas mesuré.

Le miroir de fond de cavité du bras de référence est monté sur un dispositif lui permettant de se déplacer. Ces mouvements sont contrôlés par un cristal piézo-électrique. La vitesse du déplacement fait défiler les franges d'interférence devant le détecteur à une fréquence angulaire ω . Ce dispositif est nécessaire afin de déterminer la phase de l'interférogramme au point d'observation. En effet, comme nous l'explicitons à la figure 3.12, une même variation de l'indice du film lorsque l'interférogramme est à une valeur extrême (phase = 0 ou = $n\pi/2$) ou lorsqu'il se situe à une intensité moyenne ne produit pas un signal de même amplitude.

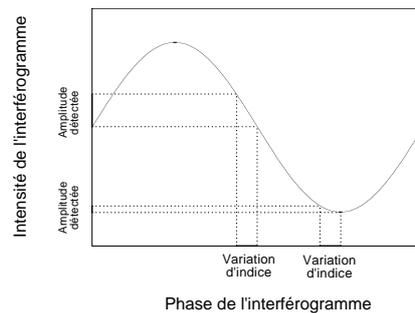


FIG. 3.12 – Modulation du signal en fonction de la phase de l'interférogramme pour une même variation d'indice.

Puisque le déplacement des franges de l'interférogramme s'effectue à une fréquence plus faible que celle du champ électrique alternatif ($\omega \ll \Omega$), la

mesure relevée à l'amplificateur asservi oscillera entre deux valeurs avec une période $1/\omega$.

L'amplificateur est relié à un ordinateur d'acquisition des données. Nous pouvons ainsi interpoler le signal de fréquence angulaire ω par une sinusoïde de manière à déterminer l'amplitude des oscillations. Nous obtenons donc une valeur moyennée sur un certain nombre de périodes, ce qui nous permet de calculer une erreur statistique. Ceci s'apparente à une double détection synchrone, isolant très efficacement le dispositif expérimental de toutes perturbations extérieures.

Calcul du coefficient électro-optique r_{13} [123, 64, 66]. La modulation de l'intensité mesurée en sortie de l'interféromètre est donnée, pour un Michelson, par :

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \varphi ; \quad (3.10)$$

où I_1 et I_2 sont les intensités sortant des bras de l'interféromètre et φ est la différence de phase entre ces deux ondes.

Lorsque le champ électrique sinusoïdal modifie l'indice de réfraction de l'échantillon, le déphasage entre les deux ondes varie avec la même fréquence angulaire (Ω). Nous avons donc l'expression suivante :

$$\varphi(t) = \varphi_0 + A \cos(\Omega t) ; \quad (3.11)$$

avec

$$\begin{aligned} A &= \frac{2\pi}{\lambda} \delta n d ; \\ &= \pi r_{\text{effectif}} n^3 \frac{V}{\lambda} ; \end{aligned} \quad (3.12)$$

où V est la tension appliquée au film de polymère et λ est la longueur d'onde du laser.

Lorsque la lumière se propage le long du champ électrique externe, nous savons que $r_{\text{effectif}} = r_{13}$, indépendamment de la polarisation du faisceau.

En injectant l'équation 3.11 dans l'expression 3.10, nous obtenons :

$$\begin{aligned} I &= I_1 + I_2 \\ &+ 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\varphi_0 + A \cos(\Omega t)) . \end{aligned} \quad (3.13)$$

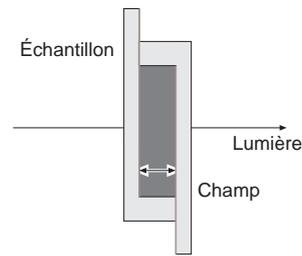


FIG. 3.13 – Configuration orthogonale.

La variation de l'intensité causée par l'effet électro-optique et enregistré par détection synchrone est :

$$\Delta I = 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(\varphi_0 + A \cos(\Omega t)) . \quad (3.14)$$

Étant donné que l'amplitude de la variation de phase A est très petite, nous pouvons développer le cosinus au premier ordre pour aboutir à :

$$\Delta I = -2\sqrt{I_1 I_2} A \cos(\Omega t) \sin(\varphi_0) . \quad (3.15)$$

En utilisant la méthode de détection synchrone, la valeur enregistrée par l'amplificateur est celle modulée à la fréquence angulaire Ω . Par cette technique, le terme $\cos(\Omega t)$ disparaît ainsi de l'expression 3.15.

La phase φ_0 que nous avons introduite à l'équation 3.11 est modulée par le mouvement du miroir de fond de cavité du bras de référence. Cette fréquence de modulation a été choisie telle qu'elle soit beaucoup plus petite que celle utilisée pour le champ alternatif appliqué à l'échantillon ($\omega \ll \Omega$). Nous voyons donc la mesure enregistrée par l'amplificateur osciller entre deux valeurs. Soit $\Delta I^{\text{rms}}(\Omega)$ l'amplitude moyenne de ces oscillations :

$$\Delta I^{\text{rms}}(\Omega) = 4 \sqrt{I_1 I_2} A . \quad (3.16)$$

Il nous reste à déterminer la valeur de $\sqrt{I_1 I_2}$. Dans un interféromètre de Michelson, celle-ci est proportionnelle à la différence d'intensité entre les franges sombres et claires de l'interférogramme :

$$\sqrt{I_1 I_2} = \frac{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}}{4} . \quad (3.17)$$

L'équation finale se résume à :

$$n^3 r_{13} = \frac{\Delta I^{\text{rms}}(\Omega)}{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}} \cdot \frac{\lambda}{\pi V^{\text{rms}}(\Omega)} ; \quad (3.18)$$

où $V_{(\Omega)}^{\text{rms}}$ est l'amplitude moyenne (rms) de la tension alternative appliquée à l'échantillon.

Calcul du coefficient électro-optique r_{33} . Pour avoir accès au coefficient r_{33} , il nous faut incliner l'échantillon dans le bras de l'interféromètre et polariser le faisceau laser orthogonalement à cet axe de rotation.

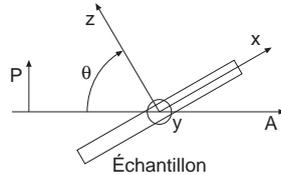


FIG. 3.14 – Configuration inclinée.

La configuration expérimentale est présentée à la figure 3.14, où A est la direction de propagation du faisceau laser et z est l'axe selon lequel est appliqué le champ électrique. Le vecteur de polarisation P est inclus dans le plan xz . L'échantillon, placé le long de l'axe x , a été tourné autour de y . θ est l'angle entre le faisceau et l'axe z à l'intérieur du matériau.

Dans ces conditions, l'indice de réfraction rencontré par la lumière est donné par :

$$\frac{1}{n_A^2(\theta, E)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_x^2(E)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_z^2(E)} . \quad (3.19)$$

En définissant $n_z = n_x + \Delta n$, nous pouvons réécrire $1/n_z^2(E)$ sous la forme suivante :

$$\frac{1}{n_z^2(E)} = \frac{1}{n_x^2(E)} \frac{1}{\left(1 + \frac{\Delta n}{n_x(E)}\right)^2};$$

qui, si l'on postule que $\Delta n \ll n_x$, peut se développer au premier ordre comme suit :

$$\frac{1}{n_z^2(E)} = \frac{1}{n_x^2(E)} \left(1 - 2 \frac{\Delta n}{n_x(E)}\right).$$

Ceci nous permet de transformer l'équation 3.19 en :

$$\frac{1}{n_A^2(\theta, E)} = \frac{\cos^2\theta}{n_x^2(E)} + \sin^2\theta \frac{1}{n_x^2(E)} \left(1 - 2 \frac{\Delta n}{n_x(E)}\right);$$

soit :

$$\frac{1}{n_A^2(\theta, E)} = \frac{1}{n_x^2(E)} \left(1 - 2 \sin^2\theta \frac{\Delta n}{n_x(E)}\right). \quad (3.20)$$

L'indice $n_A(\theta, E)$ s'écrit alors :

$$n_A(\theta, E) = n_x(E) \left(1 - 2 \sin^2\theta \frac{\Delta n}{n_x(E)}\right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.21)$$

Compte tenu du fait que $\Delta n \ll n_x$, nous pouvons développer cette équation au premier ordre :

$$\begin{aligned} n_A(\theta, E) &= n_x(E) \left(1 + \sin^2\theta \frac{\Delta n}{n_x(E)}\right); \\ &= n_x(E) + \Delta n \sin^2\theta. \end{aligned}$$

Si l'on se rappelle que $n_z = n_x + \Delta n$, nous obtenons :

$$n_A(\theta, E) = n_x(E) \cos^2\theta + n_z(E) \sin^2\theta. \quad (3.22)$$

En utilisant les relations 3.8 établies à la page 45, présentant une forme développée de l'indice de réfraction contenant les coefficients électro-optiques, nous avons :

$$n_A(\theta, E) = \left(n_x - \frac{1}{2} n_x^3 r_{13} E\right) \cos^2\theta + \left(n_z - \frac{1}{2} n_z^3 r_{33} E\right) \sin^2\theta. \quad (3.23)$$

La modulation de phase induite par l'effet électro-optique dans le matériau est égale à :

$$A(\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} L (n_A(\theta, 0) - n_A(\theta, E)); \quad (3.24)$$

où L est la longueur traversée par le faisceau laser dans l'échantillon. D'après l'équation 3.23, cette formule peut se développer en :

$$A(\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{d}{\cos\theta} \left[n_x \cos^2\theta + n_z \sin^2\theta - \left(n_x - \frac{1}{2} n_x^3 r_{13} E \right) \cos^2\theta - \left(n_z - \frac{1}{2} n_z^3 r_{33} E \right) \sin^2\theta \right]$$

avec d représentant l'épaisseur de l'échantillon.

Puisque $E = V/d$, nous obtenons :

$$A(\theta) = -\frac{\pi V}{\lambda \cos\theta} [n_x^3 r_{13} \cos^2\theta + n_z^3 r_{33} \sin^2\theta] . \quad (3.25)$$

Il reste à insérer l'expression ci-dessus dans l'équation 3.15 de la page 48, définissant la modulation d'intensité à la sortie de l'interféromètre. En procédant alors aux mêmes transformations que celles effectuées pour déterminer le coefficient r_{13} , nous aboutissons à la formule permettant de calculer le coefficient r_{33} :

$$n_z^3 r_{33} = \left[\frac{\Delta I^{\text{rms}}(\Omega)}{I_{\text{max}} - I_{\text{min}}} \cdot \frac{\lambda \cos\theta}{\pi V^{\text{rms}}(\Omega)} - n_x^3 r_{13} \cos^2\theta \right] \cdot \frac{1}{\sin^2\theta} . \quad (3.26)$$

Vérification du dispositif. Nous avons testé notre dispositif expérimental ainsi que la méthode de calcul en disposant une cellule de Pockels à la place de l'échantillon. Cette cellule est constituée d'un cristal électro-optique dont les faces d'entrée et de sortie sont recouvertes d'une électrode annulaire en or. Celles-ci permettent d'appliquer une tension électrique et, d'ainsi, faire varier les indices du cristal. Le matériau n'a pas une symétrie $C_{\infty v}$ et possède trois axes principaux différents. Il faut donc tenir compte de la polarisation de la lumière dans la cavité interférométrique en l'orientant selon un des axes principaux. Ainsi, à la figure 3.15(b) page suivante, les axes principaux de la cellule de Pockels sont placés conformément aux axes du repère.

Nous avons calculé le coefficient électro-optique de l'un des axes de la cellule en mesurant sa tension demi-onde. Il s'agit de la tension à appliquer pour réaliser une différence de phase d'une demi-longueur d'onde :

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{1/2\text{onde}} &= \pi \text{ rad} ; \\ &= \frac{2\pi}{\lambda} n^3 r_{xy} V_{1/2\text{onde}} ; \end{aligned}$$

$$n^3 r_{xy} = \frac{\lambda}{2 V_{1/2\text{onde}}} . \quad (3.27)$$

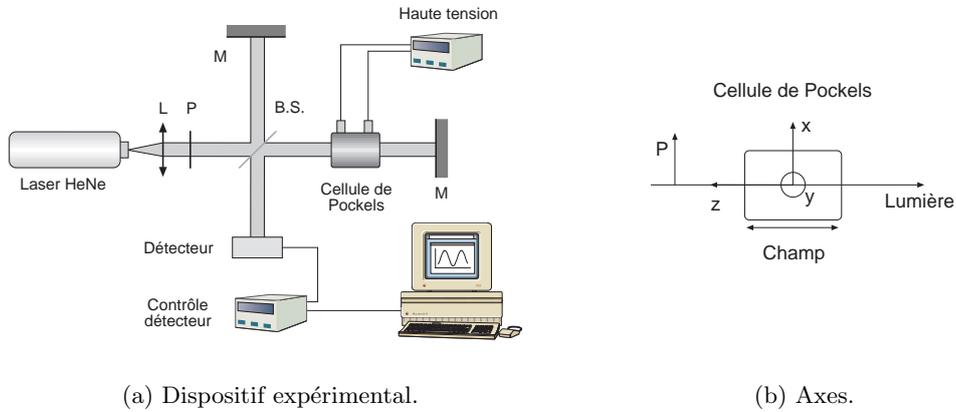


FIG. 3.15 – Utilisation de la cellule de Pockels pour la vérification du dispositif et des calculs. Légende : L : lentille, P : polariseur, B.S. : séparateur de faisceau, M : miroir.

Pour mesurer la tension demi-onde, on applique une différence de potentiel croissante au cristal et on enregistre l'intensité à la sortie de l'interféromètre. Celle-ci suit une loi en sinus, ce qui nous a permis d'interpoler les points expérimentaux pour une meilleure précision de mesure (voir figure 3.16).

En utilisant un Michelson, la période de la sinusoïde donne directement la tension demi-onde puisque le faisceau passe deux fois dans le cristal. Cette technique engendre une erreur assez importante en raison des phénomènes d'hystérésis qui surviennent dans le cristal lorsque celui-ci est soumis à de hauts champs électriques. Elle permet néanmoins d'obtenir une bonne approximation du coefficient électro-optique.

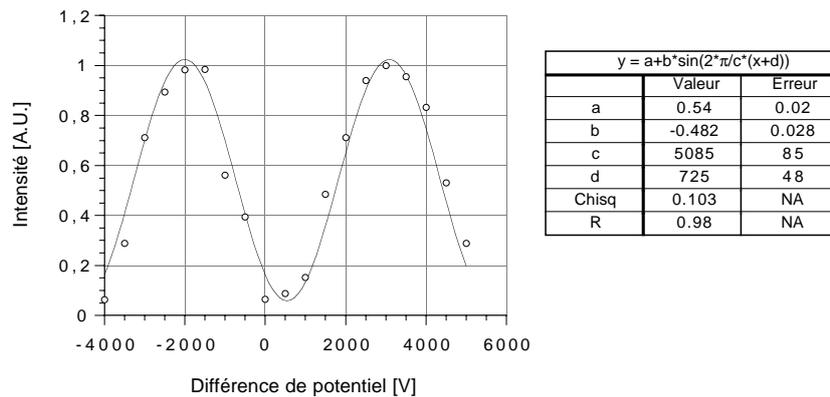


FIG. 3.16 – Intensité à la sortie de l'interféromètre en fonction de la tension appliquée à la cellule de Pockels. Interpolation par une sinusoïde.

Ce type de mesure est rendue possible en raison de l'importance du champ électrique qu'il est permis d'appliquer à la cellule de Pockels. Cette technique n'est pas réalisable avec les échantillons organiques que nous étudierons par la suite car ceux-ci ne résisteraient pas à une tension si élevée.

Nous présentons, à la figure 3.16 page précédente, les données expérimentales de l'intensité sortant de l'interféromètre en fonction de la tension appliquée aux bornes de la cellule de Pockels. Nous avons interpolé les points par une sinusoïde de 5085 V de période. Le laser utilisé ayant une longueur d'onde de 633 nm, nous obtenons pour $n^3 r_{xy}$ la valeur de 124 pm/V.

Voici maintenant les résultats obtenus par modulation du champ et détection synchrone. Le dispositif expérimental est identique à celui présenté à la figure 3.11 page 46, dans lequel nous avons remplacé l'échantillon par la cellule de Pockels. Nous avons réalisé l'expérience en appliquant une tension alternative de 120 V crête-à-crête et de 1 kHz de fréquence angulaire. La tension continue n'a aucune importance pour cette mesure puisqu'il n'y a pas de molécule à orienter. La modulation de phase induite par le miroir mobile monté dans le bras de référence était de l'ordre de 0,2 Hz.

Le graphique 3.17 représente l'intensité à la sortie de l'interféromètre en fonction du temps. Les points ont été interpolés par une sinusoïde dont l'amplitude (2.b) nous donne la valeur de $I_{\max} - I_{\min}$ nécessaire à la résolution de l'équation 3.18 page 48. Il est à noter que le signal présenté contient une très faible composante modulée à 1 kHz et qui sera détectée par l'amplificateur asservi à cette fréquence.

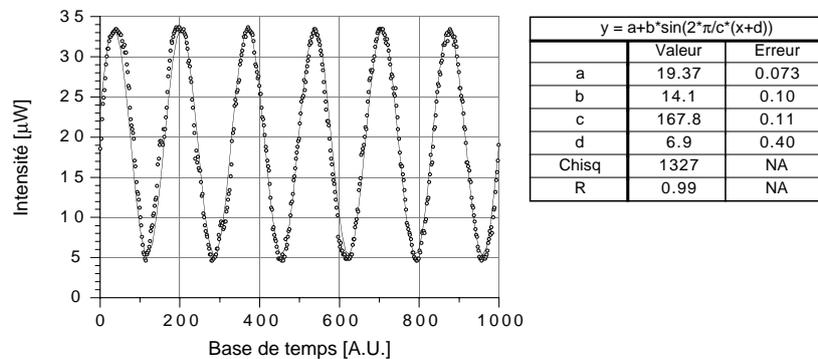


FIG. 3.17 – Intensité lumineuse à la sortie de l'interféromètre en fonction du temps. La modulation est causée par le déplacement du miroir de fond de cavité.

Les données de la figure 3.18 page suivante, sont celles fournies par l'amplificateur synchrone. Il s'agit donc de l'intensité à la sortie de l'interféromètre modulée à 1 kHz. Les points ont été interpolés par une sinusoïde dont l'amplitude donne le $\Delta I(\Omega)$ repris dans l'équation du coefficient électro-optique (formule 3.18).

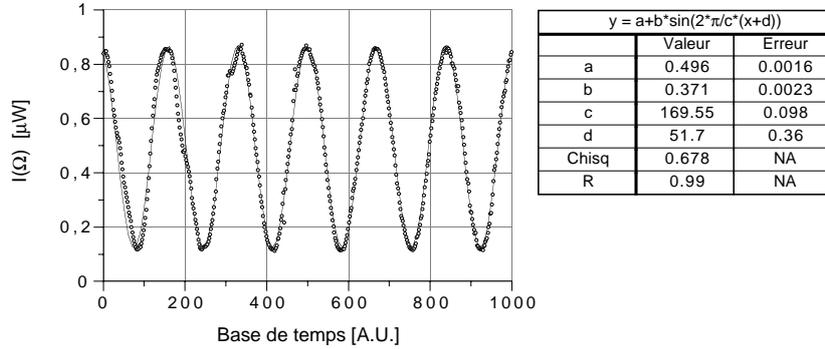


FIG. 3.18 – Signal enregistré à la sortie de l’amplificateur synchrone en fonction du temps. La modulation est causée par le déplacement du miroir de fond de cavité.

Nous avons à présent tous les éléments nécessaires au calcul du coefficient électro-optique de la cellule de Pockels :

$$\begin{aligned}
 n^3 r_{xy} &= \frac{\Delta I^{rms}(\Omega)}{I_{\max} - I_{\min}} \cdot \frac{\lambda}{\pi V^{rms}(\Omega)} ; \\
 &= \frac{0,371}{14,1} \cdot \frac{632,8 \cdot 10^3 \cdot 2\sqrt{2}}{3,14 \cdot 120} ; \\
 n^3 r_{xy} &= 124,9 \pm 1,6 \text{ pm/V} .
 \end{aligned}$$

Le coefficient $2\sqrt{2}$ apparaît dans l’équation pour tenir compte du fait que la tension de 120 V est l’amplitude crête-à-crête, mais que c’est la valeur RMS qui intervient dans les équations.

Le résultat de 125 pm/V que nous obtenons avec cette méthode est bien du même ordre de grandeur que celui résultant de la mesure de la tension demi-onde. Nous disposons maintenant d’une mesure de l’incertitude qui nous montre que le dispositif possède une grande précision.

Problèmes rencontrés. Différents types de composés ont pu être étudiés en exploitant le dispositif interférométrique. Pour chacun d’entre eux, nous avons constaté une très forte variation dans les résultats en fonction de l’échantillon analysé. Ces écarts atteignant un facteur dix, il n’était pas possible de les expliquer par une inhomogénéité du produit initial. Nous avons donc recherché les causes dans d’autres directions et il est apparu que le phénomène d’électrostriction était responsable de la majeure partie de la mesure [107].

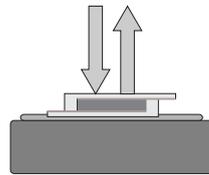
Le signal n’est donc pas dû à un changement d’indice de réfraction mais bien à une variation de l’épaisseur de l’échantillon par effet électrostatique. L’interprétation qui en est faite par la suite est donc erronée. La variation

de phase doit donc être calculée selon l'équation 3.28 en lieu et place de la formule 3.12 proposée à la page 47.

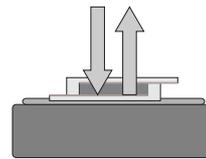
$$\begin{aligned} A &= \frac{2\pi}{\lambda} \Delta(n \cdot d) ; \\ &= \frac{2\pi}{\lambda} (\Delta n d + n \Delta d) ; \end{aligned} \quad (3.28)$$

où le terme $\Delta n d$ contient la contribution de l'effet électro-optique alors que la partie électrostrictive est représentée par le terme $n \Delta d$.

Nous avons pu mettre en évidence l'électrostriction par une série d'expériences faisant appel à l'interféromètre (figure 3.11 page 46). Nous avons notamment attaché fermement, à l'aide d'une résine époxy, un échantillon sur un support stable. De cette manière, aucun déplacement de la surface collée n'était possible. Nous avons effectué une première mesure en utilisant la réflexion du faisceau provenant de la surface libre de l'échantillon, c'est-à-dire la lame de verre non collée (figure 3.19(a)). Dans ces conditions, la variation de phase est uniquement due au déplacement de la lame de verre et donc à la composante d'électrostriction $n \Delta d$ (n étant l'indice de l'air dans ce cas). La comparaison avec la mesure obtenue en utilisant la réflexion sur la surface collée (figure 3.19(b)) a bien montré que les signaux étaient d'amplitude comparable. Dans cette dernière configuration, le déphasage est donné par l'équation 3.28, où n est l'indice de réfraction du polymère. Il est théoriquement possible de calculer la composante électro-optique sur base de ces deux mesures de déphasage. Cependant, il est apparu que ce coefficient était trop faible que pour pouvoir être extrait de ces mesures.



(a) Reflexion sur la surface libre.



(b) Reflexion sur la surface collée.

FIG. 3.19 – Différentes surfaces de réflexion utilisées avec l'interféromètre pour mettre en évidence l'électrostriction.

Nous avons également employé des échantillons produits par centrifugation afin de déterminer si ce mode de préparation pouvait réduire l'amplitude de l'électrostriction et ainsi permettre de dégager le coefficient électro-optique. Mais nous n'avons constaté aucune diminution significative du phénomène.

La variation d'épaisseur des échantillons est d'autant plus marquée que la température de transition vitreuse du polymère utilisé est proche de la

température ambiante ; voire, en-dessous de celle-ci. En effet, dans ces conditions, les films sont d'autant plus susceptibles de se comprimer sous l'effet d'une force extérieure.

Les phénomènes comme l'électrostriction, mais aussi la piézo-électricité, posent des problèmes délicats lors de la mesure du coefficient électro-optique. Il est donc impératif, pour avoir une valeur débarrassée de ces effets, de les déterminer de façon indépendante. Très récemment, les travaux de Dumont et al. ont débouché sur une méthode permettant de distinguer ces différentes contributions [124, 125]. Basée sur la mesure de la réflexion totale atténuée, l'échantillon est également soumis à une onde acoustique. La comparaison de la mesure prise lors de l'application directe du champ électrique sur l'échantillon à celle obtenue en présence d'une couche d'air permet de calculer les coefficients électromécaniques ainsi que les composantes électro-optiques. Il en ressort que, pour certains composés, les effets mécaniques sont responsables de 85% de la modulation d'indice observée (voir référence 124 page 127).

Méthode polarimétrique

Suite aux problèmes rencontrés lors de la mesure du coefficient électro-optique par interférométrie, nous avons recherché un dispositif moins sensible aux variations d'épaisseur de l'échantillon. Nous avons donc testé une méthode polarimétrique.

Dispositif expérimental. Le schéma du dispositif expérimental est présenté à la figure 3.20. Le faisceau d'un laser hélium-néon (633 nm) est polarisé à 45° par rapport à l'axe de rotation de l'échantillon avant de traverser ce dernier. Il rencontre ensuite un analyseur tourné de 90° par rapport au premier polariseur. L'intensité émergente est alors enregistrée.

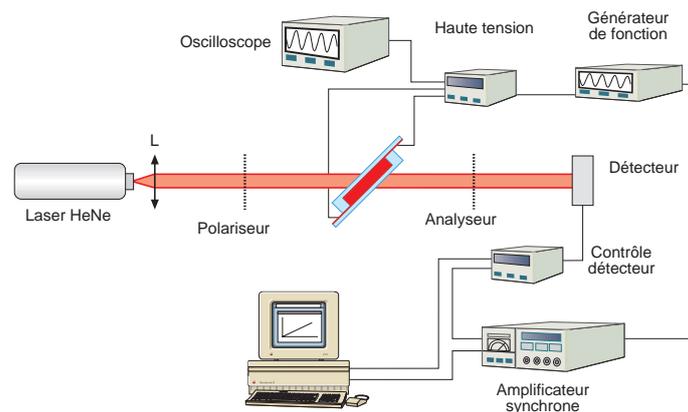


FIG. 3.20 – Schéma du dispositif expérimental polarimétrique utilisé pour la mesure du coefficient électro-optique effectif.

Tout comme dans le dispositif interférométrique, nous utilisons la méthode de détection synchrone. Une tension alternative est appliquée à l'échantillon et un amplificateur accordé à cette fréquence enregistre le signal provenant de la cellule de détection. Superposée à cette tension alternative, une différence de potentiel continue aligne les chromophores de manière à briser la centrosymétrie.

Calcul du coefficient électro-optique effectif. Étant donné que le polariseur et l'analyseur sont tournés orthogonalement l'un par rapport à l'autre, le faisceau n'atteindra la cellule que si l'échantillon provoque un déphasage entre les deux modes propres de propagation. Or, nous avons vu, à l'équation 3.9 page 45, que les coefficients électro-optiques orthogonaux au champ appliqué étaient identiques ($\Delta n_x = \Delta n_y$). Donc, la méthode polarimétrique requiert une position inclinée de l'échantillon afin de faire apparaître le coefficient r_{33} . De plus, il est nécessaire que la polarisation du faisceau incident fasse un angle avec les modes propres de propagation dans le film pour que le faisceau soit influencé par les indices de l'axe vertical et horizontal ($\Delta n_z \neq \Delta n_y$).

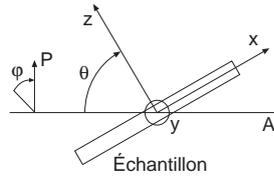


FIG. 3.21 – Configuration en polarimétrie.

La configuration du système est dessinée à la figure 3.21. A est la direction de propagation du faisceau laser, z est l'axe selon lequel est appliqué le champ électrique et x est le plan de l'échantillon. Le vecteur polarisation P et le plan xz forment un angle φ . θ est l'angle entre le faisceau et l'axe z à l'intérieur du matériau.

Les modes propres de propagation sont orthogonaux à la direction de propagation du faisceau. Dans la configuration présentée, l'un est donc dirigé selon y et l'autre, perpendiculaire à celui-ci, se trouve dans le plan xz. L'indice de réfraction de l'échantillon selon le plan xz est donné par :

$$\frac{1}{n_{xz}^2(\theta, E)} = \frac{\cos^2\theta}{n_x^2(E)} + \frac{\sin^2\theta}{n_z^2(E)} ; \quad (3.29)$$

qui est exactement équivalente à l'expression 3.19 que nous avons citée page 48, lors du calcul du coefficient r_{33} . En exploitant une nouvelle fois le développement effectué alors, nous obtenons :

$$n_{xz}(\theta, E) = n_x^2(E) \cos^2\theta + n_z^2(E) \sin^2\theta . \quad (3.30)$$

En supposant que le milieu soit homogène en absence de champ électrique, les indices de réfraction seront identiques selon les différents axes de l'échan-

tillon ($n_x = n_y = n_z = n$). Ceci nous permet d'écrire que :

$$\begin{aligned} n_x(E) &= n - \frac{1}{2} n^3 r_{13} E , \\ n_y(E) &= n - \frac{1}{2} n^3 r_{13} E , \\ n_z(E) &= n - \frac{1}{2} n^3 r_{33} E ; \end{aligned} \quad (3.31)$$

et donc :

$$n_z(E) = n_x(E) - \frac{1}{2} n^3 (r_{13} - r_{33}) E . \quad (3.32)$$

L'équation 3.30 devient :

$$n_{xz}(\theta, E) = n_x(E) - \frac{1}{2} n^3 (r_{13} - r_{33}) E \sin^2 \theta . \quad (3.33)$$

Dans notre dispositif expérimental, l'intensité transmise à la sortie du second polariseur est modulée à la fréquence angulaire Ω . La moyenne est donnée par :

$$I^{rms}(\Omega) = \frac{I_0}{2} (1 - 2 \cos \varphi \sin \varphi \cos \Delta \phi) \quad (3.34)$$

où I_0 est l'intensité incidente, φ est l'angle entre le vecteur polarisation et le plan xz (voir figure 3.21 page précédente), et $\Delta \phi$ est le déphasage entre les deux modes propres de propagation de la lumière à la sortie de l'échantillon. D'après cette équation, nous voyons que, pour un même déphasage $\Delta \phi$, l'intensité transmise sera maximum lorsque l'angle φ sera égal à 45° . C'est la raison pour laquelle nos polariseurs sont orientés selon cet angle.

En utilisant la relation trigonométrique $1 - \cos a = 2 \sin^2 a/2$, l'efficacité de transmission, définie comme le rapport entre l'intensité incidente et l'intensité détectée par la cellule de mesure, s'écrit :

$$\frac{I^{rms}(\Omega)}{I_0} = \sin^2 \left(\frac{\Delta \phi}{2} \right) ; \quad (3.35)$$

Soit L l'épaisseur de polymère traversée par la lumière, le déphasage prend alors la forme suivante :

$$\Delta \phi = \frac{2 \pi}{\lambda} L (n_{xz}(\theta, E) - n_y(\theta, E)) . \quad (3.36)$$

Sur base de la définition des indices exposée aux équations 3.31 et 3.30, nous pouvons développer l'expression précédente sous la forme que voici :

$$\Delta \phi = \frac{2 \pi}{\lambda} L \frac{1}{2} n^3 (r_{13} - r_{33}) E^{rms}(\Omega) \sin^2 \theta .$$

Comme $L = d/\cos\theta$ et $E = V/d$, avec d défini comme étant l'épaisseur du film de polymère, nous avons :

$$\Delta\phi = \frac{\pi}{\lambda} \frac{V^{rms}(\Omega)}{\cos\theta} n^3 (r_{13} - r_{33}) \sin^2\theta. \quad (3.37)$$

En insérant cette dernière équation dans la formule 3.35, donnant l'efficacité de transmission, nous pouvons calculer le coefficient électro-optique effectif ($r_{\text{effectif}} = r_{13} - r_{33}$) :

$$n^3 r_{\text{effectif}} = \frac{\lambda}{\pi V^{rms}(\Omega)} \frac{\cos\theta}{\sin^2\theta} 2 \arcsin \sqrt{\frac{I^{rms}(\Omega)}{I_0}}. \quad (3.38)$$

Nous voyons que, contrairement à la méthode interférométrique, il n'est pas possible ici de déterminer indépendamment r_{13} et r_{33} . Par contre, la sensibilité à l'électrostriction est moins marquée. En effet, s'il n'y a pas d'effet électro-optique, la variation de l'épaisseur du film n'entraînera aucun signal au détecteur puisque nous avons $n_{xz} = n_y$ et donc $\Delta\phi = 0$.

En présence d'un effet électro-optique, il existera une composante due à la contraction de l'échantillon mais celle-ci sera bien inférieure à ce qui était observé par interférométrie. En effet, cette composante est, cette fois, du second ordre :

$$\Delta\phi_{\text{électrostriction}} \propto \Delta n \cdot \Delta d. \quad (3.39)$$

Vérification du dispositif. Tout comme nous l'avons fait pour le dispositif interférométrique, une cellule de Pockels a été employée pour valider la méthode polarimétrique. La symétrie du cristal n'étant pas $C_{\infty v}$, nous n'avons pas pu utiliser une configuration inclinée pour la cellule (voir figure 3.22(a) page suivante). Ceci nous a empêché de vérifier la totalité des calculs ainsi que la position inclinée des échantillons.

Néanmoins, en plaçant le polariseur d'entrée à 45° par rapport aux axes principaux de propagation et en utilisant la technique de la tension demi-onde exposée à la page 50, nous avons déterminé la différence entre les coefficients électro-optiques des axes orthogonaux à la direction de propagation du faisceau. Cette différence a ensuite été mesurée par polarimétrie et détection synchrone. Les deux valeurs étant similaires, nous en avons déduit le bon fonctionnement du dispositif polarimétrique.

Comportement du coefficient électro-optique

En fonction du champ électrique continu. Dans un milieu centrosymétrique, il ne peut y avoir de coefficient électro-optique d'ordre pair (voir référence 86 page 41). C'est le cas des films de polymère lorsque les molécules optiquement actives sont orientées de façon aléatoire. C'est pour cette

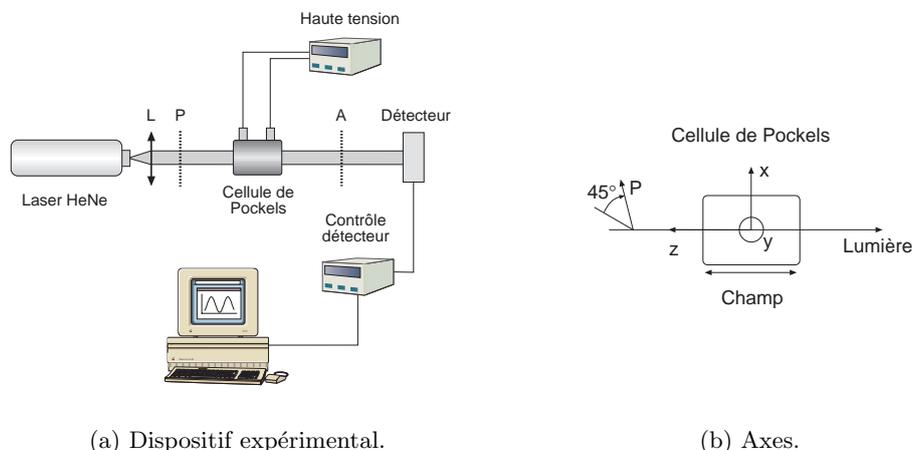


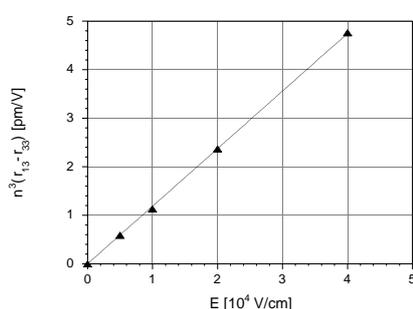
FIG. 3.22 – Utilisation de la cellule de Pockels pour la vérification du dispositif polarimétrique.

raison que la fabrication des échantillons passe par une étape de polarisation (voir section 2.3 page 31) dans laquelle les chromophores sont orientés au moyen d'un champ électrique.

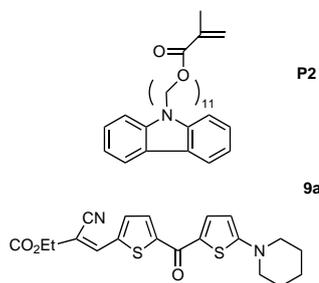
Dans les polymères à basse température de transition vitreuse, l'orientation peut se faire *in situ*, c'est-à-dire pendant l'utilisation de l'échantillon. C'est pourquoi nous appliquons un champ électrique *continu* lors de la mesure du coefficient électro-optique. Nous avons pu remarquer que la valeur de ce coefficient dépendait de façon linéaire du champ externe et ce, pour une grande gamme de potentiels appliqués.

La figure 3.23(a) page suivante montre une mesure réalisée sur un composé de poly[11-(N-carbazolyle)-undecyle méthacrylate] (P2) auquel 10% en poids de éthyle (E)-2-cyano-3-[5-(5-piperidino-2-thiénylcarbonyl)-2-thiényl]-2-propénoate (9a) ont été ajoutés (structure présentée au graphique 3.23(b)). La température de transition vitreuse de ce produit est de $-20,5^{\circ}\text{C}$.

Ce comportement est dû à l'alignement progressif des molécules dans le substrat. Ainsi, plus le champ est élevé, plus les chromophores seront orientés, ce qui entraînera une augmentation du coefficient r_{effectif} . Pour des champs électriques très importants, nous devrions avoir une saturation du phénomène; mais, jusqu'à présent, si le comportement linéaire a déjà été observé par d'autres auteurs, le régime de saturation n'a jamais pu être atteint [122, 126, 46]. Ce problème vient du fait que les tensions à appliquer sont supérieures au potentiel de claquage diélectrique que peuvent supporter les polymères. Une meilleure orientation peut se produire dans des composés de plus basse T_g , mais ceux-ci sont d'autant moins isolants.



(a) Coefficient électro-optique effectif.



(b) Structure moléculaire.

FIG. 3.23 – Influence du champ électrique externe sur la mesure du coefficient électro-optique effectif.

En fonction de la fréquence du champ électrique. Les molécules optiquement non linéaires possèdent également une forte anisotropie de leur moment dipolaire électrique: en s'alignant, elles entraînent de la biréfringence dans l'échantillon. Lorsque l'on applique un champ alternatif au film, l'orientation moléculaire aura aussi tendance à suivre les variations de ce champ. En conséquence, il existe dans les mesures de coefficient électro-optique, une composante de phase provenant de ce phénomène.

Toutefois, si le coefficient électro-optique est un phénomène de délocalisation électronique pouvant réagir à de très hautes fréquences, la réorientation moléculaire possède une bande passante beaucoup plus basse. La variation d'indice résultant de l'application d'un champ électrique dépend donc de la fréquence de ce champ. Lors de la mesure du coefficient électro-optique, il est nécessaire de tenir compte de ce phénomène afin de ne pas obtenir de valeurs contenant une composante d'orientation moléculaire. La solution étant d'appliquer un champ alternatif de suffisamment haute fréquence afin qu'aucune réorientation ne puisse avoir lieu.

Un exemple de comportement du coefficient électro-optique, mesuré en fonction de la fréquence du champ, est présenté à la figure 3.24 page suivante. Les données ont été reprises de la référence 97. Il faut entendre par « coefficient électro-optique mesuré » la transformation, dans les unités du coefficient électro-optique, de la valeur de la différence de phase enregistrée. Nous pouvons remarquer que, si l'on n'y prend garde, l'erreur commise sur la valeur de $n^3 r_{\text{effectif}}$ peut être d'un facteur dix. Nos expériences ont été effectuées à 1 kHz, mais nous n'avons pas remarqué d'augmentation du déphasage en diminuant la fréquence jusqu'à 100 Hz comme c'est le cas pour d'autres composés [70].

Sandalphon et al. ont mis au point une technique de mesure permettant,

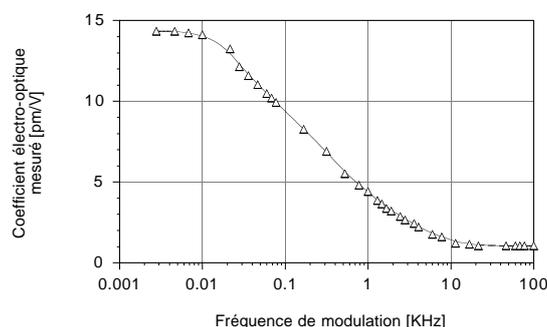


FIG. 3.24 – Coefficient électro-optique mesuré en fonction de la fréquence du champ électrique.

par l'étude du comportement en fonction de la fréquence, de déterminer les contributions relatives de biréfringence, d'effet Pockels et d'effet Kerr d'un échantillon [70]. Utilisant une méthode ellipsométrique similaire à celle que nous avons présentée page 55, le principe est de déterminer le signal à basse et haute fréquence ainsi que sa composante de seconde harmonique (2Ω). Le rapport des différentes mesures permet de dégager individuellement les quantités $\Delta\alpha$, β et γ (coefficients microscopiques) en effectuant certaines hypothèses sur les propriétés moléculaires.

D'autres auteurs ont, tout comme nous, mis en évidence que le coefficient électro-optique effectif des molécules couramment utilisées dans les photoréfractifs organiques n'était pas aussi élevé que suggéré initialement [69, 97, 70, 71, 72, 93, 73, 47, 107]. La correction des valeurs du coefficient r_{effectif} qui a suivi l'amélioration des dispositifs expérimentaux a montré que ce dernier ne pouvait pas expliquer, à lui seul, l'amplitude de modulation de l'indice dans le champ de charge-espace. Sa valeur était devenue trop faible. Ces constatations ont abouti à une nouvelle interprétation de l'effet photoréfractif dans les polymères, privilégiant l'orientation de molécules biréfringentes à un phénomène purement électro-optique. Ce mécanisme a été décrit à la section 1.2.2 page 12.

3.3.2 Photoconductivité

Dans ce travail, nous avons employé des composés où la photoconduction était assurée par des complexes à transfert de charge (voir la section 1.2.1 page 8). La chaîne principale du polymère s'est donc vue adjoindre le groupement carbazole qui est électro-donneur. Afin de sensibiliser la carbazole dans la région visible du spectre, nous l'avons dopée avec de la 2,7-dinitro-9-fluorénone (DNF) qui joue le rôle d'accepteur d'électrons.

Généralement, les complexes à transfert de charge sont réalisés sur base de la 2,4,7-trinitro-9-fluorénone (TNF) à la place de la DNF. Nous avons cependant décidé d'utiliser cette dernière molécule pour des raisons d'approvi-

sionnement. En effet, la TNF est actuellement interdite de vente en Belgique car elle rentre dans la composition de certains explosifs. Comme le montre la figure 3.25(a), ces deux molécules possèdent une architecture fort similaire. Néanmoins, leur spectre d'absorption révèle déjà un comportement différent à ce niveau (figure 3.25(b)). Nous avons donc décidé d'analyser leurs propriétés afin de nous assurer que l'usage de la DNF n'entraînerait pas de perte de sensibilité lors de son usage dans les composés photoréfractifs.

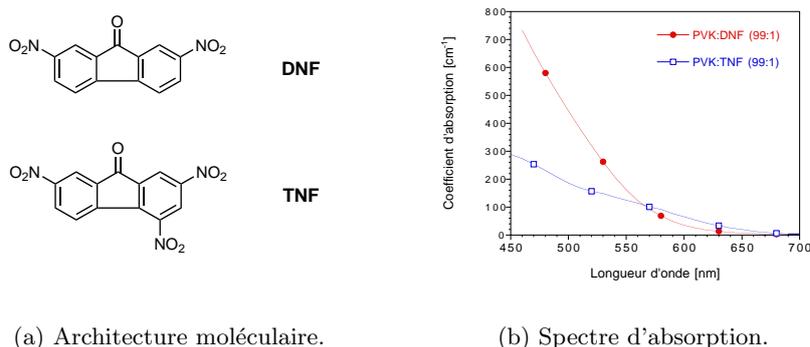


FIG. 3.25 – Comparaison de l'architecture moléculaire ainsi que du spectre d'absorption des molécules de TNF et de DNF.

Bulyshev et al., dans une étude concernant les dérivés de la fluorénone, avaient déjà mis en exergue une similitude de comportement de la DNF et de la TNF dans la région visible du spectre [98]. Mais, les échantillons analysés dans cet article étaient réalisés par évaporation de fluorénone pure sur le substrat. Il n'était donc pas possible de généraliser directement leurs constatations à nos composés.

La figure de mérite de la photoconductivité est la photosensibilité S_{ph} [71]. Sa définition est donnée à l'équation 3.40 où E est le champ électrique appliqué à l'échantillon, P est la puissance lumineuse absorbée par l'échantillon et ΔJ le photocourant, c'est-à-dire, la différence entre le courant traversant l'échantillon en présence ou en l'absence d'illumination.

$$S_{ph} = \frac{\Delta J}{E P} \quad [\text{cm/W}\Omega] . \quad (3.40)$$

Le dispositif que nous avons utilisé pour déterminer le photocourant est présenté à la figure 3.26 page suivante. Le faisceau d'un laser à argon de 514 nm est étendu afin d'avoir une figure d'illumination homogène. Étant donné qu'il est nécessaire de connaître précisément la puissance lumineuse incidente à l'échantillon, nous avons placé un masque de 1 cm² d'ouverture devant celui-ci.

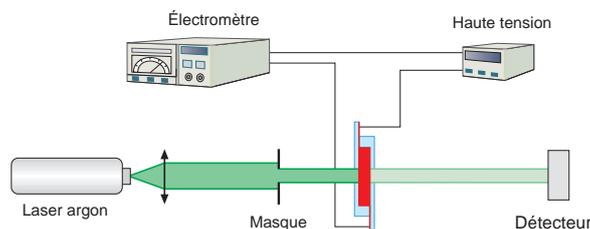


FIG. 3.26 – *Dispositif expérimental utilisé pour mesurer le photocourant.*

Par la méthode du moulage à chaud, des films de polymère de $70\ \mu\text{m}$ d'épaisseur ont été fabriqués et déposés entre deux plaques de verre dont la face intérieure avait été préalablement recouverte d'ITO. Nous avons ajouté à la matrice de PVK 1% en poids de TNF ou de DNF.

En illuminant les échantillons par une intensité incidente de $5\ \text{mW}/\text{cm}^2$ et en leur appliquant un champ de $7\ \text{V}/\mu\text{m}$ nous avons obtenu des valeurs de la photosensibilité d'environ $10^{-11}\ \text{cm}/\text{W}\Omega$ pour les deux composés. Le polymère contenant de la DNF, ainsi que celui dopé à la TNF manifestaient un courant au voisinage de $3\ 10^{-9}\ \text{A}$ en absence d'illumination. Ces valeurs de la photosensibilité ainsi que du courant noir sont tout à fait dans la norme de ce qu'il a déjà été observé pour ces types de polymères [18, 43].

Le comportement de la photoconduction dans les complexes à transfert de charge en fonction du champ appliqué, de l'intensité lumineuse incidente ainsi que de la concentration en sensibilisateurs ayant déjà fait l'objet d'études approfondies [127, 128, 122, 90, 46, 129], nous n'avons pas jugé opportun de reproduire ces types d'expériences pour la molécule de DNF.

3.3.3 Techniques holographiques

Cette section a pour but de détailler les différentes techniques que nous avons mises au point afin de caractériser le réseau holographique inscrit dans le matériau.

Suite aux publications de Kippelen et al. concernant le PVK:ECZ:TNF:DMNPAA [19, 20, 108] nous avons orienté nos recherches vers ce matériau qui était présenté comme un photoréfractif dont les figures de mérite dépassaient largement celles de tout autre composé. Les expériences décrites ci-dessous ont donc été effectuées sur des échantillons dudit produit.

Nous n'avons pas employé les concentrations utilisées dans les publications originelles (33:16:1:50). Ceci afin d'éviter la cristallisation du DMNPAA lors de son adjonction en trop forte quantité dans le polymère. Nous avons néanmoins respecté la proportion relative des autres constituants tout en remplaçant la TNF par de la DNF pour la raison évoquée à la section précédente. La composition retenue a été PVK:ECZ:DNF:DMNPAA avec respectivement 60:29:1:10 pour cent en poids.

Par les techniques précitées, nous avons vérifié que nos échantillons présentaient bien de la photoconductivité ainsi qu'un caractère électro-optique et ce, dans des proportions voisines de celles publiées (en tenant compte de la correction de l'électrostriction et de la concentration). Nous nous sommes ensuite tournés vers la détermination des caractéristiques holographiques du matériau.

Mesure de la diffraction

Méthode expérimentale. Du fait de leur structure électronique, tous les colorants azoïques absorbent dans le domaine bleu-vert du spectre visible.

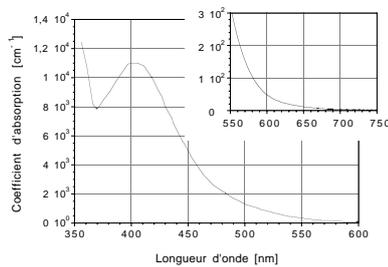


FIG. 3.27 – *Absorption du DMNPAA.* Le DMNPAA n'échappant pas à cette règle, il présente une coloration rouge dont le spectre est repris à la figure 3.27. La longueur d'onde de 514 nm du laser à argon est donc fortement absorbée par les échantillons, ce qui nous empêche de déterminer directement l'efficacité de diffraction d'un hologramme enregistré à cette longueur d'onde. Nous ne pouvons donc pas employer la technique du couplage quatre ondes dégénéré fréquemment utilisée [130, 64].

Nous avons donc recours à un second laser de plus grande longueur d'onde et de plus faible intensité pour relire l'hologramme *in situ* dans une configuration de couplage quatre ondes non-dégénéré. Un hélium-néon convient parfaitement car le coefficient d'absorption du composé à 633 nm ne dépasse pas 20 cm^{-1} . Une intensité de lecture plus faible que celle d'écriture est nécessaire afin de ne pas perturber le réseau holographique inscrit, ou en cours d'inscription.

Pour les épaisseurs d'échantillon et l'intensité d'écriture utilisée, les hologrammes que nous avons enregistrés se situaient dans le régime de Bragg. Il était donc indispensable de soigneusement ajuster l'angle de lecture du faisceau hélium-néon afin que le rapport des angles d'incidence d'écriture et de lecture soit égal au rapport des longueurs d'onde respectives (loi de Bragg). En effet, la sélectivité angulaire pour un tel type d'hologramme peut entraîner une forte perte de l'intensité diffractée si l'on ne respecte pas cette condition.

Le schéma du dispositif expérimental que nous avons employé pour déterminer l'efficacité de diffraction, ainsi que la sensibilité des matériaux, est présenté à la figure 3.28 page suivante. L'échantillon est placé sur une platine de rotation de manière à avoir une configuration inclinée par rapport à la bissectrice des faisceaux d'écriture. Il est en effet indispensable, pour écrire un hologramme dans un matériau photoréfractif organique, qu'une

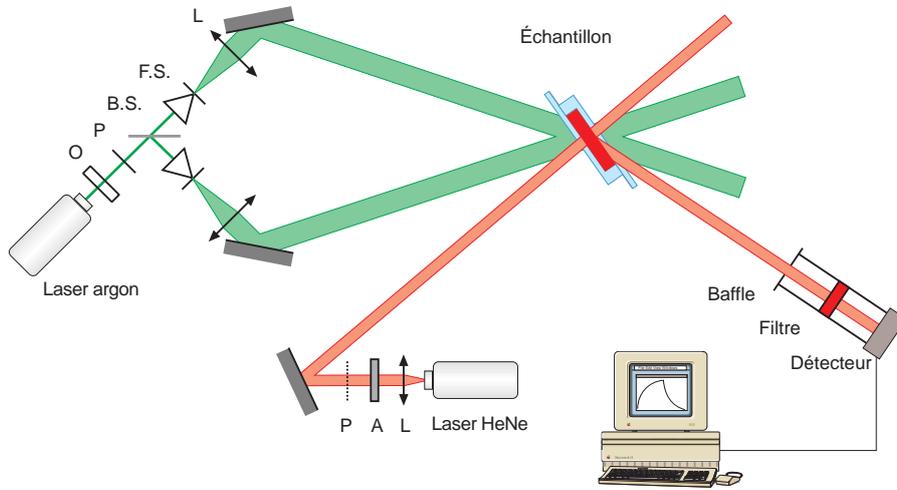


FIG. 3.28 – Dispositif expérimental de mesure de l'efficacité de diffraction (couplage quatre ondes non-dégénéré). Légende : O : obturateur, P : polariseur, B.S. : séparateur de faisceau 50/50, F.S. : filtre spatial, L : lentille, A : atténuateur.

composante du champ électrique externe soit orientée selon le vecteur du réseau holographique. Cette composante permettra le transfert des charges des zones éclairées aux régions sombres de la figure d'illumination (voir, par exemple, la référence 15).

Définitions. Si la majorité des auteurs s'accordent sur une même définition de l'efficacité de diffraction (le rapport de l'intensité incidente de lecture par l'intensité diffractée – étant donné qu'il s'agit d'hologrammes épais, il n'existe qu'un seul ordre de diffraction –), il n'en va pas de même pour la sensibilité des matériaux photoréfractifs [9]. De plus, les lois gouvernant la croissance du réseau holographique étant différentes dans les organiques, les définitions employées pour les matériaux cristallins ne sont pas d'application. Dans ces derniers, l'évolution temporelle de l'efficacité de diffraction est donnée par la formule suivante :

$$\eta(t) = A [1 - \exp(-t/\tau)]^2 . \quad (3.41)$$

Pour nos composés organiques, nous avons interpolé la croissance de l'efficacité de diffraction par une formule semi-empirique contenant deux exponentielles :

$$\eta(t) = \sin^2 \{ A [1 - \exp(-t/\tau_A)] + B [1 - \exp(-t/\tau_B)] \} . \quad (3.42)$$

Celles-ci ont été incluses dans un sinus carré afin de rendre compte du comportement de l'efficacité de diffraction. Il s'agit en effet d'une fonction cyclique ne pouvant dépasser l'unité par définition.

De prime abord, il semble logique de vouloir utiliser les temps de réponse τ_A et τ_B pour définir la sensibilité du composé. Néanmoins, en se penchant sur la signification physique de ces paramètres, il apparaît que nous ne pouvons attribuer de rôle concret à ces coefficients. Il est donc plus approprié de tracer la pente à l'origine de la croissance de l'efficacité de diffraction en fonction du temps. Cependant, si l'on se base sur l'équation 3.42, cette pente est toujours nulle à l'origine (vu la présence du sinus carré). Nous pouvons quand même calculer la pente à l'origine de l'amplitude de modulation d'indice du réseau holographique, qui n'est autre que la dérivée en zéro de la racine carrée de l'arcsinus de l'efficacité de diffraction. C'est-à-dire :

$$\alpha_0 = \left. \frac{d \arcsin \sqrt{\eta(t)}}{dt} \right|_{t=0} = \frac{A}{\tau_A} + \frac{B}{\tau_B}. \quad (3.43)$$

Il est bien évident que α_0 va subir des variations en fonction de l'intensité d'écriture. Il nous paraît donc plus judicieux de définir la sensibilité du polymère comme étant cette pente divisée par la somme de l'intensité des deux faisceaux d'écriture :

$$S_\eta = \frac{\alpha_0}{I_{\text{écriture}}}. \quad (3.44)$$

Observations. Nous avons pu réaliser des enregistrements de réseaux holographiques dans nos échantillons de PVK:DMNPAA et mesurer la croissance de l'intensité diffractée. Nous avons obtenu des efficacités de diffraction maximales de 0.5% et une sensibilité d'environ $2 \cdot 10^{-4} \text{ (mJ/cm}^2\text{)}^{-1}$ pour une intensité d'écriture de 60 mW/cm^2 . Bien que nous ayons montré la réversibilité de ce phénomène, aucune influence du champ électrique externe ni de l'inclinaison de l'échantillon n'a été mise en évidence. Or, ces caractéristiques sont typiques de l'effet photoréfractif.

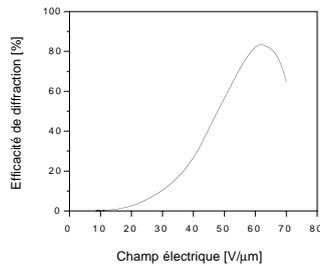


FIG. 3.29 – Diffraction en fonction du champ.

La sensibilité de l'efficacité de diffraction au champ externe est due à la photoconduction dans le polymère. Pour conclure au phénomène photoréfractif, il est donc nécessaire d'avoir cette sensibilité ainsi qu'un caractère non local du réseau (voir page 7). La figure 3.29 montre les résultats publiés par Meerholz et al. concernant le PVK:DMNPAA [20]. On peut remarquer que la diffraction n'est observée qu'à partir d'un champ appliqué de $20 \text{ V/}\mu\text{m}$ ($I_{\text{écriture}} = 1 \text{ W/cm}^2$, $\lambda = 675 \text{ nm}$). Or, nous n'avons pu appliquer des tensions supérieures à nos échantillons, des décharges capacitatives apparaissant et détruisant le polymère. De plus, vu la concentration inférieure en colorant de notre composé (10%), les effets, pour une même différence de potentiel, devaient être moindres que ceux publiés.

Cette problématique de la tension de claquage diélectrique nous a empêché, lors de nos expériences, d'appliquer un champ électrique suffisant que pour mettre en évidence un effet photoréfractif. La solution souvent évoquée dans la littérature pour permettre l'utilisation de tensions importantes est de prévenir l'apparition de micro-bulles lors de la fabrication des échantillons. Nous avons donc affiné notre procédure de confection jusqu'à obtenir celle décrite à la section 2.2.3 page 29, produisant des films exempts de ce défaut. Cette étape ne nous a toutefois pas permis d'obtenir un gain appréciable quant à l'amplitude du champ électrique maximum. Les échantillons réalisés par centrifugation n'ont, eux non plus, pas réussi à améliorer ce critère.

Il apparaît maintenant que la solution est de déposer une « couche tampon » entre les électrodes d'ITO et le composé. Constituée de polyimide, d'alcool de polyvinyle ou encore de sol-gel d'une épaisseur d'environ 100 μm ; elle préviendrait l'injection d'électrons dans le polymère en formant une barrière de potentiel (voir références 100, 131, 132, 133 ainsi que la référence 66 pages 97–98). Il semblerait que le champ externe ne soit que très faiblement affecté par ce type de revêtement et que sa valeur puisse être considérée telle quelle à l'intérieur du polymère [134].

Vu son invariance vis-à-vis du champ électrique externe, la diffraction que nous avons observée ne peut provenir de l'effet photoréfractif. Nous avons donc poussé plus avant nos investigations afin de déterminer avec précision l'origine du réseau holographique enregistré.

Mesure du gain photoréfractif

Lorsque le réseau holographique n'est pas en phase par rapport au réseau d'illumination (caractère non local), il se produit un phénomène de transfert d'énergie d'un faisceau d'écriture à un autre. C'est le phénomène de couplage deux ondes.

Nous avons vu à la section 1.2 page 5, que le mécanisme photoréfractif s'accompagnait d'un déphasage du réseau d'indice de $\pi/2$ par rapport au réseau d'illumination lorsqu'il n'y avait pas de champ électrique externe appliqué au matériau. Pour les photoréfractifs organiques, étant donné qu'il est nécessaire d'appliquer une différence de potentiel pour faire apparaître une modulation d'indice, le déphasage entre les réseaux est généralement différent de $\pi/2$, mais il est présent et varie en fonction de l'amplitude du champ externe [82, 95, 96, 129]. Donc, le couplage deux ondes est caractéristique du phénomène et le gain Γ (défini à l'équation 1.1 page 8) qui en résulte dépend lui aussi du champ appliqué [135, 21, 20].

Nous n'avons constaté aucun transfert d'énergie entre les faisceaux d'écriture pour des valeurs du champ externe comprises entre 0 et 20 V/ μm . Cela sous-entend que, dans nos échantillons, le réseau holographique est local (pas de déphasage) et que, tout comme nous l'avons montré avec l'ef-

ficacité de diffraction, l'inscription holographique ne provient pas de l'effet photoréfractif.

À notre connaissance, il s'agissait de la première fois qu'un enregistrement holographique non photoréfractif était mis en évidence dans le PVK:DMNPAA. Nous avons donc cherché à en déterminer précisément la nature et l'origine. Pour ce faire, il existe une manipulation de couplage deux ondes où l'on décale artificiellement les réseaux holographique et d'illumination.

Mesure du déphasage des réseaux

Méthode expérimentale. Deux faisceaux provenant d'un même laser à argon (514 nm) se croisent au niveau de l'échantillon, formant ainsi une figure d'interférence. Cette figure est enregistrée par le polymère. En déplaçant le réseau d'illumination par rapport au réseau inscrit suffisamment rapidement, pour ne pas effacer l'information enregistrée, on obtient une modulation de l'intensité des faisceaux émergents du film. Le déphasage est obtenu, dans notre cas, par le déplacement d'un des miroirs réfléchissant les faisceaux d'écriture. En analysant les modulations d'intensité ainsi obtenues, il est possible de calculer l'amplitude relative des réseaux d'indice et d'absorption. Le schéma du dispositif expérimental est présenté à la figure 3.30.

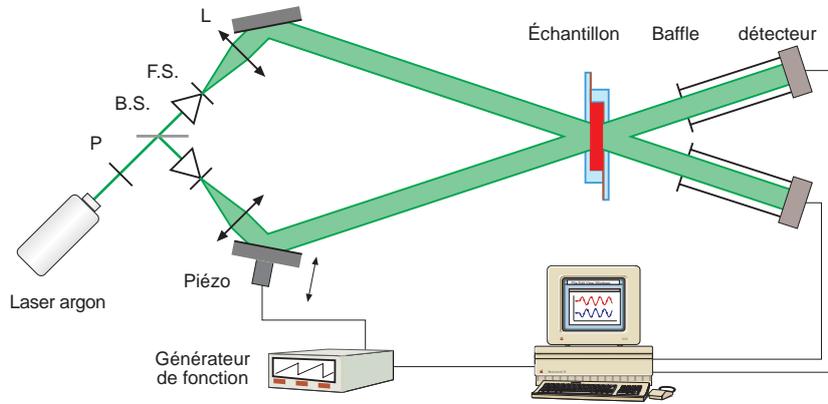


FIG. 3.30 – Dispositif expérimental de couplage deux ondes et de déphasage des réseaux. Légende : *P* : polariseur, *B.S.* : séparateur de faisceau, *F.S.* : filtre spatial, *L* : lentille.

D'après la théorie des ondes couplées développée par Kogelnik [136], l'intensité des deux faisceaux sortant du film est donnée par :

$$I_1 = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos \theta}\right) (1 - 2Ad \cos \varphi_A + 2Pd \sin \varphi_P) ; \quad (3.45a)$$

$$I_2 = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos \theta}\right) (1 - 2Ad \cos \varphi_A - 2Pd \sin \varphi_P) ; \quad (3.45b)$$

où I_0 est l'intensité incidente, α est le coefficient d'absorption du film, d son épaisseur et θ , l'angle d'incidence des faisceaux à l'intérieur du film. A et P sont, respectivement, les amplitudes de diffraction du réseau d'absorption et d'indice définies par les équations 3.46a et 3.46b.

$$A = \frac{\pi}{\lambda \cos \theta} \Delta \alpha ; \quad (3.46a)$$

$$P = \frac{\pi}{\lambda \cos \theta} \Delta n . \quad (3.46b)$$

Lorsque l'on déplace le réseau holographique à une vitesse constante v le long de son vecteur, une composante de phase égale à $2\pi vt/\Lambda_G$ est ajoutée à la composante de phase des deux réseaux. Les équations 3.45a et 3.45b se réécrivent donc sous la forme suivante :

$$I_1 = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos \theta}\right) \left[1 - 2Ad \cos\left(\varphi_A + \frac{2\pi vt}{\Lambda_G}\right) + 2Pd \sin\left(\varphi_P + \frac{2\pi vt}{\Lambda_G}\right) \right] ; \quad (3.47a)$$

$$I_2 = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos \theta}\right) \left[1 - 2Ad \cos\left(\varphi_A + \frac{2\pi vt}{\Lambda_G}\right) - 2Pd \sin\left(\varphi_P + \frac{2\pi vt}{\Lambda_G}\right) \right] . \quad (3.47b)$$

On peut remarquer, grâce aux équations 3.47a et 3.47b, que la modulation de l'intensité des deux faisceaux lors du déplacement du réseau sera oscillante (cf. figure 3.31). Dans le cas d'un réseau d'absorption pur, I_1 et I_2 seront en phase alors que pour un réseau d'indice, ils seront déphasés de π . Dans les cas intermédiaires, la somme et la différence des deux signaux nous permettra de calculer l'amplitude relative des deux réseaux ainsi que leur déphasage.

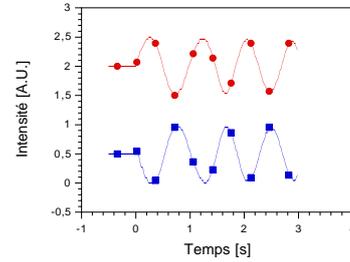


FIG. 3.31 – Oscillation des intensités émergentes.

$$I^{(+)} = I_1 + I_2 = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos \theta}\right) \left[2 - 4Ad \cos\left(\varphi_A + \frac{2\pi vt}{\Lambda_G}\right) \right] ; \quad (3.48a)$$

$$I^{(-)} = I_1 - I_2 = I_0 \exp\left(-\frac{\alpha d}{\cos \theta}\right) \left[0 + 4Pd \sin\left(\varphi_P + \frac{2\pi vt}{\Lambda_G}\right) \right] . \quad (3.48b)$$

Les phases à l'origine de la différence et de la somme des signaux nous donnent respectivement la phase du réseau d'indice et d'absorption (φ_P ou φ_A) par rapport au réseau d'illumination.

Cette méthode, introduite par Sutter et al. [12], a l'avantage d'être extrêmement sensible en raison de la détection synchrone qui s'opère automatiquement lors de la mesure de l'intensité transmise par les faisceaux. Ainsi,

il est possible de mettre en évidence des réseaux holographiques dont l'efficacité de diffraction est très petite (10^{-5} par exemple). Un cas plus général de géométrie des faisceaux et, notamment d'inclinaison de l'échantillon, a été développé par Walsh et Moerner [82].

Observations et discussion. Comme nous l'avons déduit des mesures du couplage deux ondes, la méthode du déphasage des réseaux a démontré le caractère local de l'hologramme : $\varphi_P = 0$. Le rapport entre le réseau d'absorption et d'indice (A/P) a été évalué à 11% (voir figure 3.32). Nous avons donc affaire principalement à des hologrammes de phase. Le comportement des composantes d'indice et d'absorption sont symétriques : la décroissance d'amplitude provenant de l'effacement du réseau est proportionnelle et les phases sont identiques $\varphi_P = \varphi_A$. Les deux réseaux ont donc la même origine.

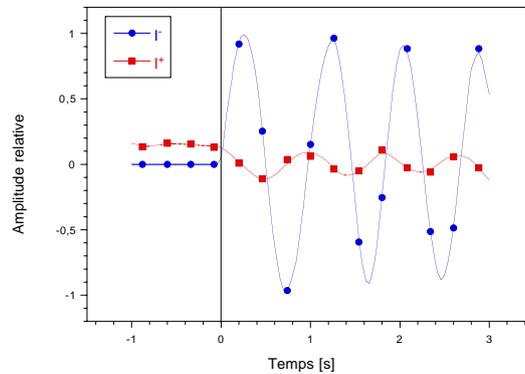


FIG. 3.32 – Amplitude de la modulation d'intensité observée provenant respectivement du réseau d'indice $I^{(-)}$ et d'absorption $I^{(+)}$.

Afin de déterminer le phénomène responsable de nos observations, nous avons passé en revue l'ensemble des mécanismes pouvant donner lieu à l'inscription réversible d'hologrammes dans un matériau tel que le PVK:DMNPAA. Il est apparu qu'un mécanisme de réorientation moléculaire induit par de multiples photo-isomérisations trans-cis et relaxations thermiques cis-trans des molécules azoïques, pouvait fort bien rendre compte des faits expérimentaux que nous avons décrits.

Contrairement à l'effet photoréfractif, ce mécanisme d'enregistrement holographique possède l'avantage de ne pas nécessiter l'application d'un champ électrique. Ceci permet d'éviter les problèmes de décharges capacitives, de fatigue des polymères ainsi que de simplifier la fabrication des échantillons (pas d'électrodes en ITO). Par contre, pour le PVK:DMNPAA, les figures de mérite obtenues par réorientation moléculaire sont nettement inférieures à celles mentionnées pour l'effet photoréfractif. Cependant, les caractéristiques de ce composé n'ont pas fait l'objet d'une optimisation en vue de la photo-orientation. Il est donc certainement possible d'améliorer les produits afin

d'atteindre des valeurs d'efficacité de diffraction et de sensibilité d'écriture comparables à celles publiées dans le cadre des photoréfractifs.

Dans ce but, nous avons porté nos études expérimentales vers l'orientation moléculaire photo-induite. Il est à noter que ces deux phénomènes sont relativement voisins l'un de l'autre. En effet, la photo-orientation aligne les molécules par rapport au champ électrique lumineux alors que la photoréfractivité, dans les composés organiques, est une orientation moléculaire selon le champ de charge-espace. Ainsi, en améliorant la qualité de l'alignement et la modulation d'indice produite dans le cadre de la photo-orientation, nous apporterons par là même des informations précieuses pour la photoréfractivité.

Chapitre 4

Anisotropie photo-induite et méthodologie de mesure

Résumé

L'alignement de chromophores par la lumière polarisée est un phénomène fort étudié. Il est le résultat de plusieurs processus et peut donner naissance à du dichroïsme et à de la biréfringence. En raison de la complexité des mécanismes, et des nombreuses influences que subissent les molécules, l'anisotropie photo-induite est un sujet d'actualité scientifique pouvant déboucher sur des applications telles que le stockage optique ou le traitement de l'information. Il s'agit donc d'un domaine contigu à la photoréfractivité.

La mesure rigoureuse de la biréfringence photo-induite nécessite une méthodologie appropriée. En effet, la méthode de fabrication des échantillons par moulage à chaud peut produire de l'anisotropie dans les films. Lorsque l'on génère de la biréfringence par orientation optique des molécules, les deux phénomènes se superposent et rendent les observations difficilement interprétables.

Pour pallier à ce problème, nous avons élaboré un modèle mathématique qui permet de rendre compte des mesures expérimentales. Basé sur le formalisme de Jones, le polymère y est décrit comme étant constitué de deux couches successives agissant comme des lames à retard de phase. Bien que peu raffinée, cette modélisation permet de décrire parfaitement le comportement de la biréfringence photo-induite. Les enseignements découlant de ce modèle seront utilisés dans toute la suite de ce travail.

Nous avons vu à la section 1.2.2 page 12, que les études les plus récentes concernant les photoréfractifs organiques indiquaient que la modulation d'indice était réalisée par l'orientation des chromophores dans le champ de charge-espace. Dans ces mêmes matériaux, il est également possible d'obtenir de l'anisotropie en les éclairant par de la lumière polarisée. Ce phénomène, appelé « effet Weigert », est connu depuis le début du siècle [137] et se manifeste par du dichroïsme et de la biréfringence.

Les mécanismes d'orientation moléculaire jouent donc un rôle déterminant dans les processus de modulation d'indice des polymères contenant des colorants azoïques. De ce fait, le champ d'investigation devient très étendu et d'autant plus complexe. Il nous est dès lors apparu judicieux de recentrer nos recherches vers un domaine permettant une cohérence dans nos travaux. Ainsi, dans les chapitres suivants, nous allons nous concentrer sur l'analyse expérimentale et la modélisation théorique des phénomènes pouvant influencer la photo-orientation moléculaire. Ce choix se justifie par le fait que cet effet est non négligeable vis-à-vis des autres processus de modulation de l'indice (phtoréfractivité via le coefficient électro-optique ou orientation dans le champ de charge-espace) et qu'il est observable sans champ électrique externe.

Nos travaux entrent dans le cadre d'une meilleure compréhension des mécanismes moléculaires aboutissant à de la biréfringence photo-induite. Différentes méthodes expérimentales d'analyse de l'anisotropie vont être mises en œuvre dans la suite de ce document afin d'identifier les processus microscopiques en cause. Les techniques classiques de mesure de la biréfringence photo-induite et de l'efficacité de diffraction seront utilisées au chapitre 5 pour étudier le comportement en fonction de la température et, au chapitre 6, pour étudier l'influence de l'intensité d'écriture. Des modèles mathématiques originaux seront développés pour rendre compte des mesures expérimentales. Le chapitre 7 présentera une technique originale permettant de déterminer la nature du réseau holographique en fonction des polarisations d'écriture et d'en déduire ainsi le mode d'action des molécules. Cette méthode sera validée au dernier chapitre par des expériences de dichroïsme multi-longueurs d'onde.

Dans le présent chapitre, nous allons détailler les mécanismes responsables de l'anisotropie photo-induite. Après une brève introduction bibliographique sur le sujet, nous aborderons le type de molécules et les matrices de polymère que nous avons utilisé pour nos expériences. Enfin, la méthodologie de mesure sera explicitée ainsi que le modèle s'y rapportant.

4.1 Introduction

Les colorants azoïques, utilisés pour les photoréfractifs organiques, sont particulièrement sujets à l'anisotropie photo-induite. Leur comportement

en solution a été étudié dans les années soixante et a permis de dégager les mécanismes responsables de la photo-orientation [138, 139, 140]. Comme nous le présentons à la figure 4.1, ce type de molécule possède deux isomères de conformation. La forme trans est l'état de plus bas potentiel, mais une illumination peut amener la molécule dans sa forme cis. Ce processus est explicité schématiquement à la figure 4.1(c). L'isomère trans est tout d'abord photo-excité vers un état de plus haute énergie avec la section efficace σ_t , s'en suit alors une désexcitation non radiative vers l'état trans ou cis. La probabilité de transition vers l'état cis étant notée ϕ_{tc} . La relaxation cis-trans peut se faire soit par voie thermique (τ_{cis}), soit par une nouvelle photo-excitation (σ_c) et désexcitation non radiative (transition ϕ_{ct}) [141, 142, 143, 144]. Lors de ces isomérisations, la molécule acquiert une certaine liberté de rotation. Son axe d'isomérisation (R_1-R_2) peut ainsi se réorienter.

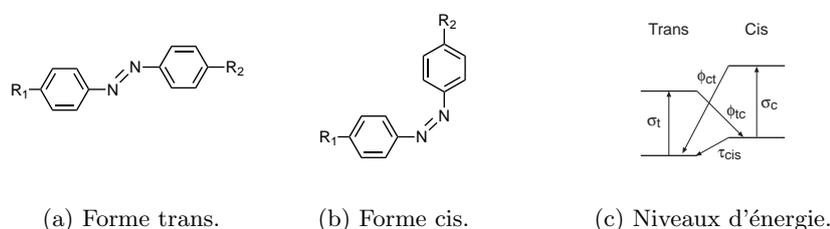


FIG. 4.1 – Conformation moléculaire des isomères trans et cis d'une molécule de colorant azoïque ainsi que ses niveaux d'énergie respectifs.

Lorsque l'on éclaire de telles molécules par de la lumière polarisée linéairement, trois phénomènes vont intervenir pour déterminer l'alignement des chromophores : l'isomérisation sélective, la relaxation cis-trans et la diffusion angulaire. Ils sont tous trois représentés schématiquement à la figure 4.2 page suivante, où l'on peut remarquer leur influence sur la distribution angulaire des isomères (celle-ci étant homogène avant le pompage : figure 4.2(a)). Leur mode d'action est développé ci-dessous :

L'isomérisation sélective (figure 4.2(b)). La probabilité d'absorption d'un photon par une molécule et son isomérisation (chemin $\sigma_t \rightarrow \phi_{tc}$ à la figure 4.1(c)) sont proportionnelles au cosinus carré de l'angle entre l'axe de transition moléculaire et le vecteur polarisation de la lumière (θ). Ce pompage optique sélectif va modifier la distribution angulaire des isomères trans, créant une dépression selon la direction de la polarisation. La distribution angulaire des isomères cis aura quant à elle la forme complémentaire. Il s'agit d'une sorte de « hole burning » angulaire.

La relaxation cis-trans (figure 4.2(c)). Elle est isotrope : elle ne dépend pas de l'orientation initiale de la molécule. Par un grand nombre d'isomérisations sélectives puis de relaxations aléatoires, nous abou-

tissons à une redistribution moléculaire plaçant les axes de transition perpendiculairement au vecteur polarisation.

La diffusion angulaire (figure 4.2(d)). Agissant sous l'effet de l'agitation thermique, celle-ci tend à rétablir l'isotropie du composé. C'est donc un phénomène antagoniste à l'organisation. La diffusion angulaire assure la réversibilité du processus en effaçant la figure enregistrée lorsque l'on supprime l'illumination de l'échantillon.

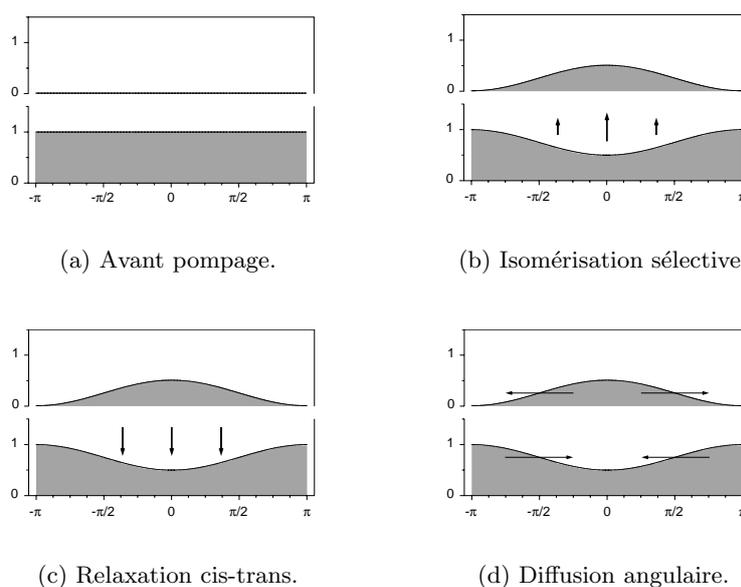


FIG. 4.2 – Mécanismes influençant les distributions angulaires (nombre de molécules par unité d'angle solide) des états trans (bas) et cis (haut) en fonction du $\cos \theta$ (c'est la valeur de θ qui a été portée en abscisse pour une interprétation plus aisée).

Les chromophores possèdent des moments dipolaires très différents selon leur axe moléculaire et perpendiculairement à celui-ci. Par ce fait, la redistribution angulaire entraîne une anisotropie de l'indice de réfraction ainsi que du coefficient d'absorption des échantillons.

Dès les années septante, l'intérêt des colorants azoïques pour l'enregistrement holographique s'est fait sentir [145]. Ces matériaux permettent, en effet, d'inscrire des hologrammes de polarisation [146, 147], ainsi que de diffracter des polarisations particulières [148, 149]. Il n'est donc pas indispensable d'avoir une figure d'illumination modulée en intensité pour obtenir un réseau, l'état de polarisation de la lumière incidente suffit à modifier l'organisation moléculaire.

Les travaux de Nikolova et al., entamés sur des matériaux inorganiques dichroïques, ont permis de dégager les bases théoriques nécessaires au calcul

de l'efficacité de diffraction pour différentes configurations de polarisation des faisceaux d'écriture et de lecture, ainsi que pour des réseaux d'indice et d'absorption [150, 151, 152].

Dans une série de publications se rapportant au stockage optique de l'information dans des colorants azoïques ; Natansohn, Rochon et al. ont effectué une étude systématique de certains des paramètres influençant l'efficacité des matériaux. Ils ont notamment observé l'importance de l'épaisseur des échantillons [153], du greffage des molécules optiquement actives [154], de la taille des chromophores [155] ainsi que de la nature des groupements radicalaires [156]. De nombreuses matrices de polymère ont également été testées [157, 158, 159].

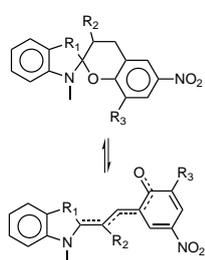


FIG. 4.3 – *Spiropyrane et photo-mérocyanine.*

Les molécules azoïques ne sont pas les seules à montrer de la photo-isomérisation. Des essais ont été réalisés en utilisant la double liaison carbone-carbone comme centre d'inversion [160, 161], ou encore le spiropyrane qui, par photo-excitation, se transforme en mérocyanine [162, 163] (figure 4.3). Mais les colorants azoïques restent les plus usités parce que les plus efficaces pour les longueurs d'onde visibles.

L'orientation des molécules de colorant azoïque par isomérisation est aussi employée pour induire la rotation de cristaux liquides. Pour ce faire, un cristal liquide peu sensible à la lumière mais possédant une très forte anisotropie est dopé avec des chromophores azoïques. Ces derniers lors de leur photo-orientation entraînent les molécules du cristal liquide, amplifiant la biréfringence photo-induite [164, 165, 166, 167, 168, 169]. Cette technique possède un très bon rendement pour des chromophores ne manifestant que peu d'anisotropie de leur moment dipolaire. Néanmoins, la synthèse et l'utilisation de colorants ayant une anisotropie importante permettent de se passer de cristal liquide pour aboutir à des effets de grande amplitude.

Récemment, un autre phénomène a été mis en évidence dans les polymères dopés par des colorants azoïques. Il s'agit de la formation d'un réseau holographique d'épaisseur [170, 171, 68, 172]. Certains auteurs ont remarqué qu'après la réorientation moléculaire, l'efficacité de diffraction continuait à croître avec une constante de temps beaucoup plus longue (de l'ordre de plusieurs milliers de secondes) [173]. L'étude de la surface des échantillons par profilométrie a révélé une modulation dans l'épaisseur du film pouvant aller jusqu'au retrait complet du polymère, laissant apparaître le support dans les dépressions [174].

Ce mécanisme n'entraînant pas de perte de masse, il s'agit d'un transfert de matière des vallées au profit des pics. Des expériences d'holographie de polarisation ont montré que le transport de masse se faisait le long de la direction de polarisation des faisceaux incidents [175]. Elles ont également

établi que, pour des polarisations d'écriture orthogonales, le réseau d'épaisseur possédait une fréquence double de celle du réseau d'illumination. Une tentative d'explication du phénomène a été avancée en utilisant la reptation moléculaire induite par de multiples isomérisations [176].

Les expériences que nous avons réalisées ont été menées sur des échantillons contenant dix pour cent en poids de DMNPAA (structure moléculaire présentée à la figure 1.7(a) page 19). Ce colorant azoïque a été employé en raison des excellentes figures de mérite qu'il manifestait dans les composés photoréfractifs [19, 20, 96].

Afin de montrer l'importance de la matrice de polymère sur le comportement de la réorientation moléculaire, nous avons utilisé trois matrices de polymère différentes. La première est le PVK, également employé dans les précédents chapitres (figure 1.6(b) page 17). Les deux autres sont des copolymères basés sur le [ω -(N-carbazolyl)alkylméthacrylate] et le [4-(11-méthacryloylalkyloxy)2,5-diméthylphényle](4-nitrophényle)diazène. La longueur des deux espaceurs alkyles (x et y) a été fixée respectivement à 6 (hexyle) et 11 (undécyle) pour le C6-C11-DMNPAA et à 11 et 6 pour le C11-C6-DMNPAA. La structure chimique du copolymère est détaillée à la figure 4.4, où l'indice n est tel que la concentration en colorant soit de 10 pour cent en poids. La synthèse peut être trouvée à la référence 177.

La température de transition vitreuse des différents produits a été mesurée par calorimétrie différentielle et est égale à 288 K pour le PVK:DMNPAA, 329 K pour le C6-C11-DMNPAA et 253 K pour le C11-C6-DMNPAA. Les échantillons d'une épaisseur de 70 μm ont été obtenus grâce à la technique du moulage à chaud (section 2.2.3 page 29).

Nous disposons ainsi de trois composés possédant le même chromophore en quantité identique. La différence entre ces polymères réside principalement dans le mode d'insertion de la molécule azoïque qui est soit mélangée à la matrice (PVK:DMNPAA), soit greffée à la chaîne principale par un lien covalent (C11-C6-DMNPAA et C6-C11-DMNPAA). De plus, la longueur de ce lien est différente entre les deux composés greffés. Ceci a pour effet majeur de modifier la température de transition vitreuse des échantillons.

De ce fait, nous pourrions observer l'influence du mode de greffage sur l'efficacité de l'orientation photo-induite et déterminer la responsabilité de la température de transition vitreuse vis-à-vis de l'organisation moléculaire. Il sera particulièrement intéressant d'effectuer des mesures en faisant varier l'écart entre la température de l'échantillon et sa T_g .

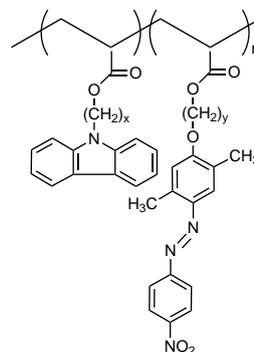


FIG. 4.4 – C_x-C_y-DMNPAA.

4.2 Méthodologie expérimentale¹

Afin de caractériser la biréfringence photo-induite de nos échantillons, nous avons réalisé le dispositif présenté à la figure 4.5. Un faisceau argon de 514 nm de longueur d'onde et linéairement polarisé est utilisé afin d'induire de l'anisotropie dans le polymère (faisceau pompe). L'angle de son vecteur polarisation peut être ajusté par une lame demi-onde, il s'agira du paramètre variable dans cette expérience. Un faisceau sonde, obtenu à partir d'un laser hélium-néon à 633 nm, est également polarisé linéairement. En traversant l'échantillon, le faisceau sonde voit sa polarisation modifiée. Cette dernière est analysée grâce à un second polariseur dont l'axe est orienté à 90° par rapport à la polarisation sonde incidente. Devant le détecteur, sont placés un baffle ainsi qu'un filtre dichroïque dont la bande passante est centrée sur 633 nm ; ceci afin que la mesure de l'intensité transmise ne soit pas perturbée par la lumière résiduelle provenant du laser à argon.

La puissance du faisceau hélium-néon a été sélectionnée de manière à ne pas influencer l'anisotropie induite par le pompage. Nous travaillons avec les deux faisceaux laser collimatés et étendus, ceci nous permet de moyenner la mesure sur une certaine superficie de l'échantillon. La section du faisceau sonde est inférieure à celle du faisceau pompe de manière à éviter des effets de bord, son diamètre est approximativement de 5 mm. Nous avons défini l'efficacité de transmission (η_{BR}) comme le rapport de l'intensité enregistrée par le détecteur sur l'intensité sonde incidente.

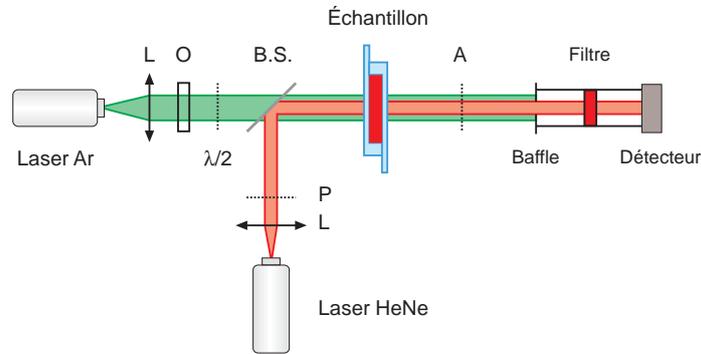


FIG. 4.5 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour caractériser la biréfringence photo-induite. Légende : L : lentille, O : obturateur, $\lambda/2$: lame demi-onde, B.S. : séparateur de faisceau, P : polariseur, A : analyseur.

Ce dispositif expérimental nous a permis de mesurer l'efficacité de transmission en fonction de l'angle entre la polarisation du faisceau de pompage et celle du faisceau sonde (ψ). La figure 4.6 page suivante montre un résultat

1. Cette section a fait l'objet d'une publication dans le journal Optics Communication [178].

typique. Cette mesure a été réalisée avec un film de PVK:DMNPAA de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, et pour une intensité de pompage de $10\ \text{mW}/\text{cm}^2$. On peut y remarquer que la transmission, lorsque les polarisations sont parallèles ou perpendiculaires, n'est pas nulle. De même, les valeurs obtenues en tournant le polariseur de 90° ne sont pas identiques. En fonction de l'endroit analysé par le faisceau sonde, l'amplitude des maxima à 45° et 135° peut varier fortement.

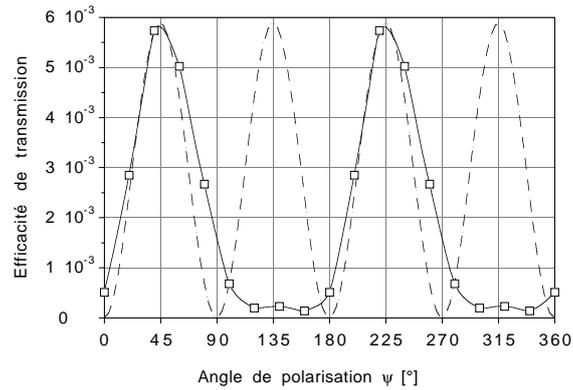


FIG. 4.6 – Efficacité de transmission en fonction de l'angle entre la polarisation du faisceau sonde et du faisceau de pompage (ψ). La courbe en trait plein provient de l'interpolation des points expérimentaux. La courbe en traits interrompus est le résultat attendu avec un modèle classique.

Ces observations ne peuvent pas être expliquées uniquement sur base de l'anisotropie photo-induite. En effet, l'interpolation par un modèle classique montre un désaccord prononcé avec les points expérimentaux (ligne discontinue de la figure 4.6).

Lorsque nous avons discuté du processus de fabrication des échantillons (section 2.2.3 page 29), nous avons fait remarquer que de la biréfringence naturelle pouvait être présente dans les films après leur moulage à chaud. C'est cette dernière qui est responsable du comportement de l'efficacité de transmission. Nous avons donc développé un modèle permettant d'expliquer et d'interpoler les mesures expérimentales.

4.3 Modèle

Afin de tenir compte à la fois de la biréfringence naturelle et de la biréfringence photo-induite, nous avons décrit le polymère comme étant constitué de deux couches successives agissant comme des lames à retard de phase. La première a ses axes principaux orientés selon la polarisation du faisceau argon, son épaisseur (ou son retard de phase effectif) dépend de la puissance de pompage. Cette partie de l'échantillon absorbe la majeure partie

du faisceau argon. De ce fait, la seconde couche ne reçoit qu'une intensité de pompage négligeable, et l'orientation moléculaire n'est pas affectée par le faisceau argon. Il n'y a donc pas de biréfringence photo-induite à cet endroit où ne subsiste que l'alignement naturel des chromophores. Les axes principaux ainsi que le retard de phase de la seconde couche dépendent de sa position dans l'échantillon. Le système optique équivalent à la description de l'échantillon que nous venons de donner est présenté à la figure 4.7.

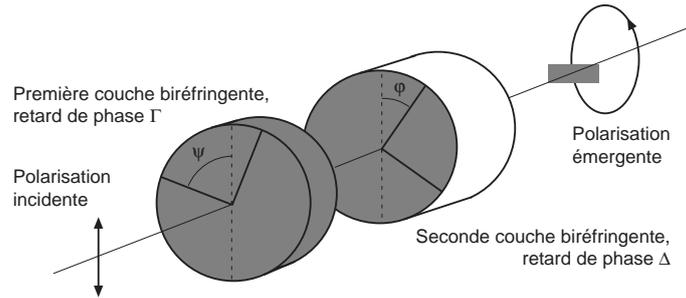


FIG. 4.7 – *Système optique équivalent au film de polymère. Le faisceau traversant le système provient du laser hélium-néon (sonde). Les axes principaux de la première couche sont orientés d'après la polarisation du faisceau argon (pompe).*

En utilisant le formalisme de Jones [179, 180, 181, 182, 183, 184, 185], il est possible de représenter la transmission du système optique décrit à la figure 4.7 par un produit de matrices :

$$\begin{aligned}
 E' = & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} R(-\varphi) \begin{pmatrix} \exp(-i \Delta/2) & 0 \\ 0 & \exp(-i \Delta/2) \end{pmatrix} R(\varphi) \\
 & \times R(-\psi) \begin{pmatrix} \exp(-i \Gamma/2) & 0 \\ 0 & \exp(-i \Gamma/2) \end{pmatrix} R(\psi) \begin{pmatrix} 0 \\ E \end{pmatrix} ; \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

où la matrice de rotation $R(\theta)$ est définie comme suit :

$$R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} . \quad (4.2)$$

L'équation 4.1 signifie que la lumière provenant du laser hélium-néon, polarisée linéairement, traverse la première couche biréfringente (photo-induite) dont les axes principaux sont orientés selon l'angle ψ . Celle-ci possède un retard de phase Γ . Ensuite, la lumière passe par la seconde couche (naturelle) ayant ses axes tournés d'un angle φ et un retard de phase Δ . À la fin du système optique, le faisceau rencontre un analyseur placé orthogonalement à la polarisation incidente.

Le développement de l'équation 4.1 donne la formule suivante pour l'efficacité de transmission du système :

$$\begin{aligned}
 \eta_{BR} &= E' E'^* / E E^* \\
 &= \sin^2(\Gamma/2) \sin(2\psi) (\cos^2(\Delta/2) + \sin^2(\Delta/2) \cos(2\varphi)) \\
 &\quad + \sin^2(\Delta/2) \sin^2(2\varphi) (\cos^2(\Gamma/2) + \sin^2(\Gamma/2) \cos(2\psi)) \\
 &\quad + \frac{1}{2} (\sin(\Delta) \sin(\Gamma) \sin(2\psi) \sin(2\varphi) \\
 &\quad + \sin^2(\Gamma/2) \sin(4\psi) \sin(4\varphi)) .
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

À ce niveau, nous obtenons donc un modèle à trois inconnues (Δ , Γ , φ). Celles-ci peuvent être déterminées par l'interpolation des points de mesure de l'intensité transmise en fonction de l'angle de polarisation du faisceau pompe (ψ). C'est ce que nous avons réalisé à la figure 4.8. La valeur des paramètres est donnée en encart, où l'on peut également constater que le coefficient de régression R est proche de l'unité. Nous avons tracé, en traits discontinus, l'interpolation ne tenant compte que de la biréfringence photo-induite. La seconde couche est alors négligée en posant $\Delta = 0$. Le paramètre $\Gamma/2$ a été fixé à 4,4 de façon à atteindre le même niveau de transmission à 45° dans les deux cas. La différence de comportement apparaît très nettement.

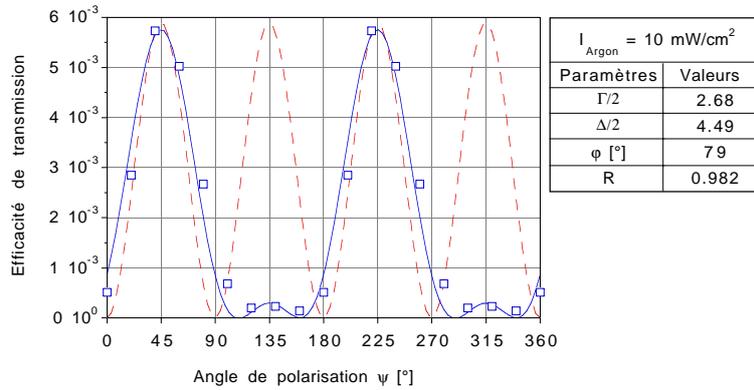


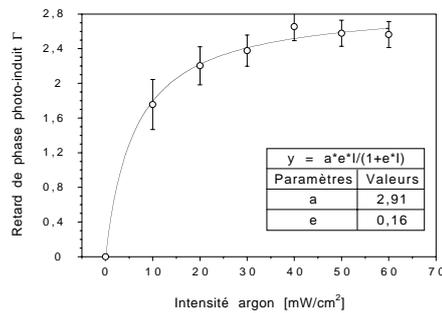
FIG. 4.8 – Efficacité de transmission en fonction de l'angle entre la polarisation du faisceau sonde et du faisceau de pompage (ψ). Les carrés représentent les mesures expérimentales. À la courbe en trait plein est associée l'interpolation par le modèle à deux couches. La courbe en traits interrompus correspond au résultat attendu si l'on ne tient compte que de la biréfringence photo-induite.

4.4 Discussion

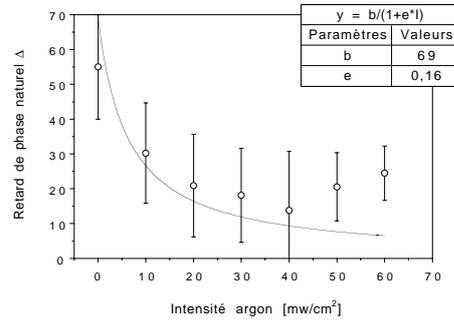
Nous avons démontré que notre modèle, basé sur la séparation de l'échantillon en deux couches biréfringentes, permettait d'interpoler les données

expérimentales. Nous allons à présent discuter de l'évolution des différents paramètres (Γ , Δ , φ) en fonction de l'intensité du faisceau pompe (figure 4.9).

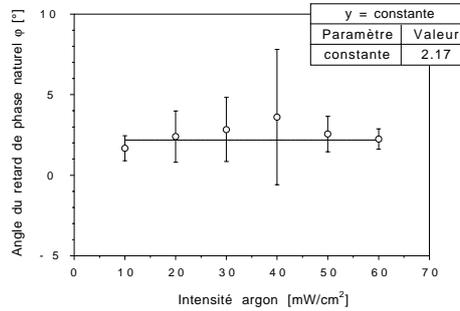
Pour ce faire, nous avons mesuré l'efficacité de transmission en fonction de l'angle de polarisation du faisceau argon pour différentes intensités de pompage. Ces mesures ont ensuite été interpolées par l'équation 4.3 page précédente, et les valeurs obtenues pour chacun des paramètres ont été portées en graphique. La longueur des barres d'erreur est égale à deux fois l'erreur standard donnée par le programme d'interpolation.



(a) Retard de phase photo-induit.



(b) Retard de phase naturel.



(c) Angle des axes du retard de phase naturel.

FIG. 4.9 – Évolution en fonction de l'intensité de pompage des différents paramètres du modèle à deux couches.

Comme nous pouvons le voir au graphique 4.9(a) ; Γ , le retard de phase photo-induit, augmente avec l'intensité du faisceau argon. En effet, plus l'intensité de pompage est élevée, plus ce dernier pénètre l'échantillon, alignant un nombre croissant de chromophores. Nous observons également une saturation lorsque toutes les molécules sont orientées. Le comportement de Γ

peut être décrit par l'équation phénoménologique suivante:

$$\Gamma = aeI/(1 + eI) ; \quad (4.4)$$

où a est le retard de phase photo-induit maximum, e est l'efficacité avec laquelle la lumière induit un retard de phase et I est l'intensité du faisceau argon.

Inversement, la biréfringence naturelle Δ est maximum lorsqu'il n'y a pas de pompage optique et décroît en fonction de la puissance de pompage (voir figure 4.9(b)). Ceci découle du fait que l'anisotropie photo-induite remplace la naturelle. Cette dernière diminue jusqu'à zéro lorsque toutes les molécules sont alignées par le faisceau pompe. Les valeurs expérimentales du paramètre Δ ont été interpolées par l'équation 4.5 où b est le retard de phase de l'échantillon sans illumination.

$$\Delta = b/(1 + eI) . \quad (4.5)$$

La dernière variable, φ , représentant l'angle entre les axes de la biréfringence naturelle et la polarisation incidente du faisceau hélium-néon, est relativement constante (figure 4.9(c)). Ceci provient du procédé de fabrication des films par moulage à chaud qui oriente les molécules sur de larges domaines et de manière identique dans toute l'épaisseur du film (voir figure 2.2(c) page 30).

Ces modélisations sont, une fois de plus, en relativement bon accord avec les mesures expérimentales. Toutefois, la réalité physique dans le polymère est, sans aucun doute, bien plus compliquée ; l'intensité du faisceau argon décroissant de manière exponentielle. Il serait dès lors nécessaire de prendre en compte un nombre infini de couches afin de définir précisément la situation rencontrée. De plus, et contrairement aux cas des cristaux liquides et des filtres de Sölk (voir référence [186] pages 132–147), il n'est pas possible de trouver une relation entre l'angle des axes de biréfringence et la position de la couche dans l'échantillon. Ainsi, le nombre de sous-ensembles représentant le système ne pourrait être réduit.

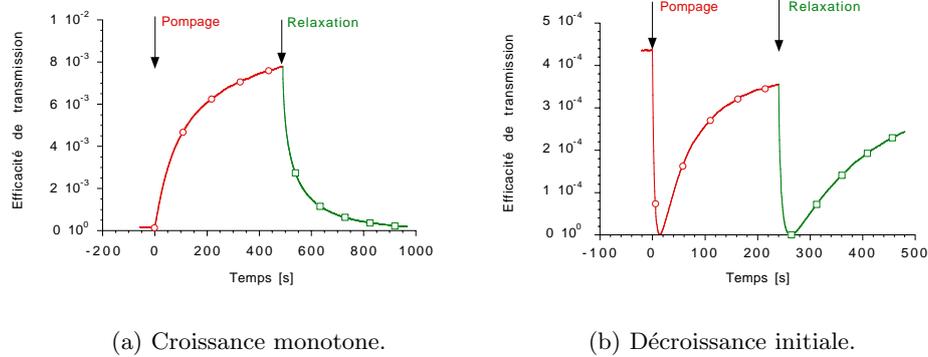
Au vu des résultats que nous avons obtenus avec le modèle ne détaillant que deux couches, il n'apparaît cependant pas judicieux de compliquer les calculs en augmentant leur nombre. En effet, notre but n'était pas ici de décrire exactement la propagation de la lumière dans le matériau ni de définir des figures de mérite comme cela sera le cas au chapitre 5. Nous y établirons d'ailleurs une modélisation beaucoup plus rigoureuse des échantillons.

4.5 Conséquences

Il a été montré, à la figure 4.8 page 81, que l'intensité transmise n'était pas identique lorsque les polarisations étaient orientées à 45° ou à 135°.

Nous ne pouvons donc pas déterminer l'anisotropie photo-induite sur base d'une seule mesure statique. Il est nécessaire d'effectuer un enregistrement en fonction de la polarisation. L'interpolation des données par l'équation 4.3 page 81 du modèle à deux couches permet alors d'extraire le paramètre Γ .

Une autre possibilité s'offre à nous par l'étude de la dynamique de l'efficacité de transmission. Comme l'indique le schéma 4.10, deux comportements de l'intensité transmise au cours du temps peuvent être observés. Soit, au départ de niveau initial, on enregistre une croissance monotone ; soit, il se produit une première diminution suivie, après avoir atteint zéro, d'une nouvelle augmentation jusqu'à saturation.



(a) Croissance monotone.

(b) Décroissance initiale.

FIG. 4.10 – Comparaison des deux comportements possibles de l'intensité transmise en fonction du temps.

Ces deux courbes, fortement dissemblables, sont néanmoins parfaitement interpolées par l'équation phénoménologique suivante :

$$\eta_{BR}(t) = \sin^2 [A(1 - \exp(-t/\tau_A)) + B(1 - \exp(-t/\tau_B)) + C] . \quad (4.6)$$

Celle-ci est quasi identique à la formule utilisée pour la diffraction (équation 3.42 page 65). Cependant, nous avons introduit un terme de phase (C) au sinus carré. Ce dernier est indispensable pour rendre compte du fait que, sans illumination, il se peut qu'une certaine intensité soit transmise au détecteur. Cette dernière provient de la biréfringence naturelle de l'échantillon. L'équation 4.6 n'est donc pas nécessairement nulle à l'origine.

Il est à noter que le comportement de l'efficacité de transmission peut être sélectionné à loisir en ajustant la polarisation du faisceau pompe : si l'on observe une croissance régulière pour une configuration donnée, on obtiendra une décroissance en tournant la polarisation du faisceau argon de 90° . Afin de déterminer la partie photo-induite de la biréfringence et ce, indépendamment de la phase initiale et du comportement temporel, nous interpolons les courbes expérimentales par la formule 4.6 et calculons l'amplitude de la

modulation d'intensité à l'aide de l'expression ci dessous :

$$\eta_{BR} = \sin^2(A + B) . \quad (4.7)$$

Cette dernière équation ne contenant pas le terme de phase initiale, elle est affranchie de la biréfringence résiduelle issue du procédé de fabrication des échantillons.

Cette méthodologie est démontrée à la figure 4.11, où nous avons repris l'équation 4.6 pour des valeurs identiques de A et B , mais où C a changé de signe. Bien que les niveaux à saturation soient complètement différents, l'amplitude $\sin^2(A + B)$ de la biréfringence photo-induite est équivalente. Ceci permet d'effectuer des comparaisons sans se soucier de la dynamique observée ou de l'angle entre les polarisations de sonde et de pompage (45° ou 135°).

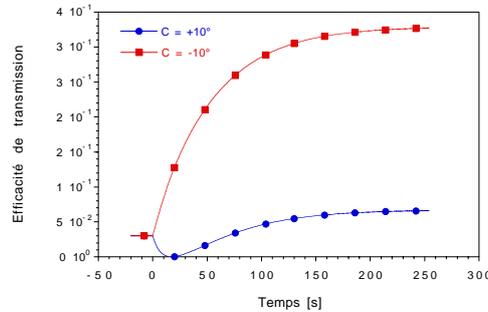


FIG. 4.11 – Simulation des deux comportements possibles de l'efficacité de transmission en fonction du temps. $A = 5^\circ$, $\tau_A = 10$ s, $B = 20^\circ$, $\tau_B = 50$ s et $C = \pm 10^\circ$.

Notons enfin que, pour plus de rigueur, il nous faudrait interpoler les courbes expérimentales par l'équation 4.3 du modèle à deux couches ; ceci, en faisant croître le retard de phase photo-induit (Γ) en fonction du temps, tout en faisant diminuer celui attribué à la biréfringence naturelle (Δ). Nous devrions alors remplacer ces paramètres par une double exponentielle (croissante dans un cas, décroissante dans l'autre). Le nombre de variables est alors fort élevé (7), ce qui entraîne une certaine lourdeur dans la convergence de l'interpolation. C'est pourquoi, nous avons préféré réduire le nombre de paramètres pris en considération pour arriver à une équation plus simple rendant phénoménologiquement compte des valeurs expérimentales. Cette méthodologie de mesure de la biréfringence photo-induite sera d'application pour tout le restant de notre étude.

Chapitre 5

Influence de la température¹

Résumé

La biréfringence photo-induite ainsi que l'inscription holographique sont fortement influencées par la température de l'échantillon. Une diminution de température engendre une forte augmentation des efficacités de transmission et de diffraction. Afin d'interpoler ces deux types d'expérience, nous avons développé deux modèles mathématiques basés sur la description de la distribution angulaire des chromophores. Nous y avons considéré que l'agitation thermique perturbait l'organisation que tentait d'imposer le pompage optique.

La comparaison de la théorie avec les expériences montre que nos modèles sont capables d'interpoler les mesures. Les deux paramètres introduits dans les calculs permettent de caractériser le polymère et d'en déduire le comportement d'une expérience au vu des résultats de l'autre.

Bien que les constantes de temps des phénomènes soient tributaires de la température, il est apparu que la sensibilité des composés n'en était pas affectée. Il semble donc que l'efficacité dépende de l'environnement du chromophore, alors que la sensibilité paraît liée à la nature de ce dernier.

1. Les résultats et calculs présentés dans cette section font l'objet d'une publication dans le Journal of the Optical Society of America [187].

L'influence de la température sur les propriétés mécaniques des polymères a été abondamment étudiée. À l'inverse, il n'y a que peu d'informations disponibles sur l'action de ce paramètre vis-à-vis des propriétés optiques [140, 188, 189, 190]. Il est néanmoins fort important de comprendre comment la température modifie l'amplitude et la sensibilité de la biréfringence photo-induite ainsi que la diffraction. En effet, ce sont des figures de mérite qu'il est nécessaire d'optimiser en vue d'applications futures.

La littérature scientifique mentionne couramment la température de transition vitreuse (T_g) comme étant un critère décisif pour la qualité de l'orientation moléculaire. En voulant vérifier cette assertion, nous avons comparé directement des mesures enregistrées au-dessus et en-dessous de la T_g . Cette expérience nous a montré une forte influence de la température, mais il nous fallait étudier plus profondément le mécanisme afin de définir des paramètres permettant une comparaison fiable de composés possédant différentes T_g .

Dans ce chapitre, nous analyserons tant de manière expérimentale que théorique l'influence de la température sur l'anisotropie photo-induite. Ainsi, nous pourrions dégager des paramètres physiques caractérisant le comportement en fonction de la température ainsi que l'efficacité du processus de photo-orientation.

5.1 Biréfringence photo-induite

5.1.1 Expériences

Le dispositif optique utilisé pour étudier l'influence de la température sur la biréfringence photo-induite est identique à celui présenté à la figure 4.5 page 78. L'échantillon ainsi que son support sont refroidis grâce à de l'azote liquide. La régulation en température a été effectuée via des résistances électriques chauffantes commandées par un système électronique de stabilisation. La gamme de températures que nous pouvons atteindre commence à la température ambiante (300 K) et peut descendre jusqu'à 250 K. Afin d'éviter la condensation de l'humidité ambiante sur le film lors de son refroidissement, nous avons placé ce dernier dans une cuve à vide. La configuration est schématisée à la figure 5.1 page suivante.

L'intensité du faisceau de pompage était de $2,1 \text{ mW/cm}^2$. Celle du faisceau sonde a été fixée à $0,1 \text{ mW/cm}^2$ de manière à ne pas influencer l'orientation des chromophores. Nous travaillons avec des faisceaux collimatés et étendus, ce qui permet de moyenniser les effets sur une large superficie de l'échantillon. Le diamètre du faisceau sonde est inférieur à celui de pompage pour s'affranchir d'éventuels effets de bord. La polarisation des deux faisceaux est linéaire mais orientée à 45° l'une de l'autre.

Les résultats du comportement de l'efficacité de transmission, pour les trois polymères, ont été tracés à la figure 5.2 page suivante. Nous pouvons y voir que, dans tous les cas, la biréfringence photo-induite augmente lorsque

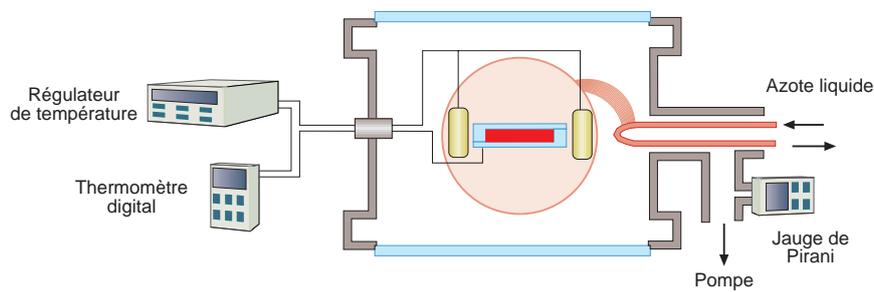


FIG. 5.1 – Schéma du dispositif de régulation thermique utilisé pour refroidir les échantillons.

la température décroît. Cette variation a une amplitude fort importante puisque nous avons dû employer une échelle logarithmique en ordonnée. Nous désirons également attirer l'attention sur certains faits remarquables :

- le passage de la température par la T_g du PVK:DMNPAA (288 K) ne modifie en rien l'allure de son comportement ;
- bien que nous soyons en-dessous de la T_g du C6-C11-DMNPAA (329 K), ce dernier composé est quand même sensible à la modification de la température ;
- la plus forte variation se produit pour le C11-C6-DMNPAA qui, par ailleurs, possède la plus faible T_g (253 K).

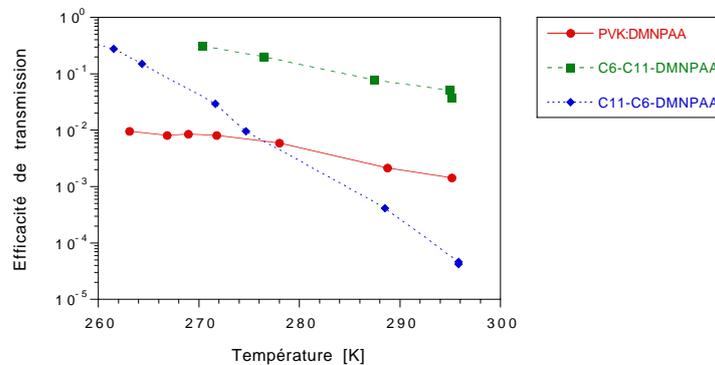


FIG. 5.2 – Comportement de l'efficacité de transmission en fonction de la température. Les courbes sont des guides pour les yeux et ne proviennent d'aucun modèle.

De même que nous venons d'étudier l'efficacité de transmission, il est intéressant d'analyser le comportement de la sensibilité de l'anisotropie photo-induite en fonction de la température. Celle-ci est définie comme la pente à l'origine de la variation de l'indice de réfraction (elle-même proportionnelle au degré d'orientation des chromophores) divisée par l'intensité d'écriture. D'après l'équation 4.6, détaillée page 84 et servant à interpoler la dynamique

de l'efficacité de transmission, la sensibilité peut être calculée par l'équation suivante :

$$S_{BR} = \frac{\frac{A}{\tau_A} + \frac{B}{\tau_B}}{I_{\text{écriture}}} . \quad (5.1)$$

Cette équation est identique à celle utilisée pour déterminer la sensibilité de diffraction (voir équation 3.44 page 66).

Les résultats du calcul de la sensibilité sont présentés à la figure 5.3. On peut y constater que les valeurs obtenues pour les trois composés sont fort semblables et qu'elles n'évoluent pas de façon significative avec la température.

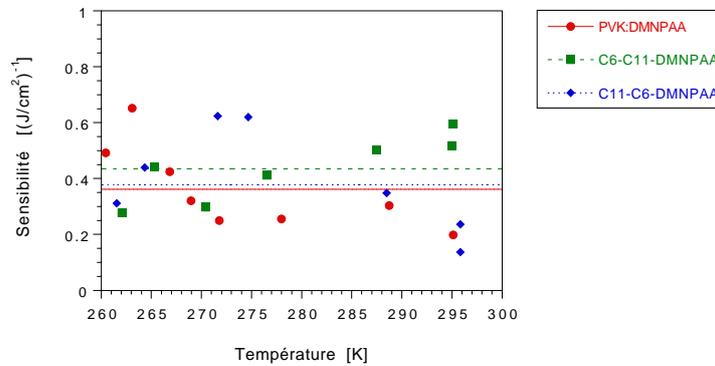


FIG. 5.3 – Évolution de la sensibilité de la modulation d'indice en fonction de la température. Les droites sont les valeurs moyennes calculées pour chacun des composés.

5.1.2 Modélisation

L'augmentation de l'efficacité de transmission observée provient de l'amélioration de l'alignement moléculaire. Cette dernière survient parce que la diffusion angulaire des chromophores, induite par l'agitation thermique, décroît avec la température. Sur cette base, nous avons établi un modèle mathématique permettant d'interpoler les données expérimentales ainsi que de définir des paramètres caractérisant les composés.

Nous allons sophistiquer le modèle décrit à la section 4.3 afin de prendre en compte l'influence de la température et l'absorption du faisceau de pompage. Nous y inclurons également des paramètres physiques permettant une comparaison claire des différents polymères. Pour ce faire, nous considérerons les échantillons comme étant constitués d'un nombre important d'éléments biréfringents empilés. Chacun d'eux possède un retard de phase iden-

tique mais l'orientation de leurs axes principaux est différente. Ces éléments constituent une représentation abstraite mais peuvent être interprétés comme étant un ensemble de molécules azoïques qui, sur un domaine restreint, ont la même orientation.

Afin de nous permettre d'aller plus avant dans la formulation mathématique, il nous faut définir deux systèmes de coordonnées. Le premier est associé à un élément biréfringent et le second au laboratoire. Ceux-ci sont présentés à la figure 5.4.

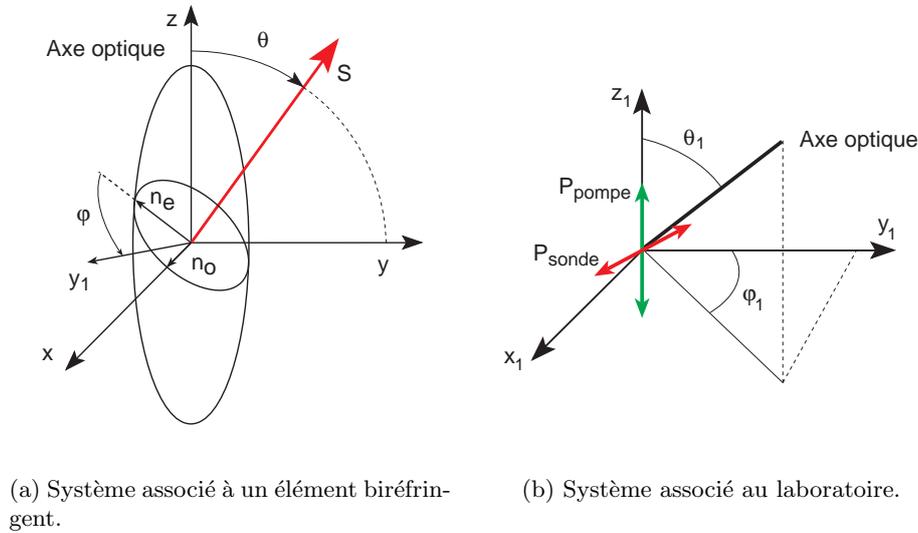


FIG. 5.4 – Géométrie des systèmes de coordonnées utilisés dans la modélisation théorique. La légende est donnée dans le texte.

L'ellipsoïde des indices des éléments biréfringents est considéré de révolution. Ceci provient du fait que le DMNPAA possède des moments dipolaires électriques fort différents le long de l'axe moléculaire ou perpendiculairement à celui-ci.

Dans le cas du repère associé à un élément biréfringent (figure 5.4(a)), l'axe z se trouve le long de l'axe optique et S est la direction de propagation du faisceau sonde. L'axe x est placé parallèlement à la polarisation du faisceau pompe.

Pour le système associé au laboratoire (figure 5.4(b)), l'axe z_1 est défini par la polarisation du faisceau pompe; x_1 est le long de la direction de propagation des faisceaux de sonde et de pompage. L'orientation de l'axe optique de l'élément biréfringent est donnée, dans ce repère, par les deux angles d'Euler θ_1 et φ_1 . La polarisation du faisceau sonde est contenue dans le plan $y_1 z_1$ et est orientée à 45° par rapport à celle du faisceau pompe.

Lorsque la lumière traverse un de ces éléments biréfringents, sa polari-

sation (en toute généralité) va subir une modification qui peut être décrite, dans le formalisme de Jones, par l'équation suivante :

$$\begin{pmatrix} E'_{y1} \\ E'_{z1} \end{pmatrix} = \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{sonde}}d}{2}\right) [R_{(-\varphi)} \times W_0 \times R_{(\varphi)}] \times \begin{pmatrix} E_{y1} \\ E_{z1} \end{pmatrix} ; \quad (5.2)$$

où α_{sonde} est le coefficient d'absorption à la longueur d'onde du faisceau sonde (633 nm) et d est l'épaisseur de l'élément biréfringent. E_i est le champ électrique de la lumière incidente selon la direction i , $R_{(\varphi)}$ est la matrice de rotation et W_0 est la matrice de Jones décrivant le retard de phase.

La définition de $R_{(\varphi)}$ et de W_0 est donnée par l'équation ci-dessous :

$$R_{(\varphi)} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} , \quad W_0 = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\Gamma}{2}} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\Gamma}{2}} \end{pmatrix} , \quad (5.3)$$

où φ est l'angle entre le vecteur polarisation du faisceau pompe et le vecteur $n_e(\theta)$ défini à la figure 5.4(a) page précédente. Γ est le retard de phase d'un élément et s'exprime de la façon suivante :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{sonde}}} d(n_o - n_e(\theta)) ; \quad (5.4)$$

où λ_{sonde} est la longueur d'onde du faisceau sonde (633 nm), n_o et n_e sont respectivement les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau sonde. θ est défini à la figure 5.4(a) comme l'angle formé entre l'axe optique de l'élément biréfringent et la direction de propagation du faisceau sonde.

L'indice de réfraction utilisé dans l'équation 5.4 dépend de l'orientation de l'élément biréfringent. Pour la géométrie présentée à la figure 5.4(a), cet indice est donné par :

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\cos^2(\theta)}{n_o^2} + \frac{\sin^2(\theta)}{n_e^2} ; \quad (5.5)$$

où n_e est l'indice de réfraction extraordinaire des éléments biréfringents.

Lorsque le faisceau sonde traverse l'échantillon, il croise un grand nombre (N) d'éléments biréfringents. Le champ électrique lumineux à la sortie d'un tel système est donné par l'équation matricielle qui suit, où chaque paire de crochets représente un élément :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E'_{y1} \\ E'_{z1} \end{pmatrix} &= \exp\left(-\frac{N\alpha_{\text{sonde}}d}{2}\right) [R_{(-\varphi^N)} \times W_0^N \times R_{(\varphi^N)}] \\ &\times [R_{(-\varphi^{N-1})} \times W_0^{N-1} \times R_{(\varphi^{N-1})}] \times \dots \\ &\times [R_{(-\varphi^1)} \times W_0^1 \times R_{(\varphi^1)}] \times \begin{pmatrix} E_{y1} \\ E_{z1} \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (5.6)$$

Tous les éléments biréfringents ne sont pas placés selon les mêmes angles d'Euler (définis à la figure 5.4(b)). En effet, l'agitation thermique perturbe l'alignement que le pompage optique tend à imposer. Il n'est donc pas possible de trouver une relation entre l'orientation de deux éléments successifs de façon à réduire le nombre de matrices (cf. référence 186 pages 132–147).

Dans le but de déterminer les angles θ^i et φ^i à insérer dans l'équation 5.6, nous allons utiliser une distribution angulaire des axes des éléments biréfringents. Cette distribution sera définie d'après les paramètres macroscopiques que sont l'intensité du faisceau de pompage et la température de l'échantillon. De cette manière, il sera possible d'effectuer une simulation de type Monte-Carlo afin de calculer la propagation de la lumière à l'intérieur du polymère.

Le système est constitué de N corps à caractère classique. La distribution de Maxwell-Boltzmann est donc d'application pour décrire la distribution angulaire. Pour une température T , l'équation 5.7 donne le nombre d'éléments dont l'orientation des axes optiques appartient aux intervalles $[\theta_1, \theta_1 + d\theta_1]$ et $[\varphi_1, \varphi_1 + d\varphi_1]$.

$$nb(\theta_1, \varphi_1) d\theta_1 d\varphi_1 = \frac{N \exp\left(\frac{-E(\theta_1, \varphi_1)}{kT}\right)}{z(\theta_1, \varphi_1)} \omega(\theta_1, \varphi_1) d\theta_1 d\varphi_1 ; \quad (5.7)$$

où $z(\theta_1, \varphi_1)$ est la fonction de partition, $E(\theta_1, \varphi_1)$ est l'énergie de l'élément dans l'état θ_1, φ_1 . $\omega(\theta_1, \varphi_1)$ est le poids statistique associé à la direction de l'espace θ, φ . En coordonnées sphériques, ce poids est défini par $\omega(\theta_1, \varphi_1) = \sin(\theta_1)/2$.

Comme toute distribution statistique, l'équation 5.7 est soumise aux conditions générales de normalisation. C'est-à-dire :

$$\iint_0^{2\pi} nb(\theta_1, \varphi_1) d\theta_1 d\varphi_1 = N \quad \text{et} \quad (5.8)$$

$$\iint_0^{2\pi} E(\theta_1, \varphi_1) nb(\theta_1, \varphi_1) d\theta_1 d\varphi_1 = E . \quad (5.9)$$

En injectant l'équation 5.7 dans la relation 5.8, nous pouvons calculer la fonction de partition :

$$z(\theta_1, \varphi_1) = \iint_0^\pi \exp\left(\frac{-E(\theta_1, \varphi_1)}{k T}\right) \frac{\sin(\theta_1)}{2} d\theta_1 d\varphi_1 . \quad (5.10)$$

Nous avons discuté, au chapitre 4, le fait que les chromophores se réorientaient perpendiculairement par rapport à l'axe de polarisation du faisceau pompe. En effet, la photo-isomérisation cis-trans ne peut se produire que si la molécule possède une composante de son axe de transition orientée selon le champ électrique lumineux. L'énergie des molécules optiquement actives, et par là-même, celle des éléments biréfringents est, dès lors, proportionnelle

au cosinus carré de l'angle entre l'axe optique et la polarisation du faisceau de pompage [142, 143, 191]. Soit :

$$E(\theta_1) = A(T) \varepsilon \cos^2(\theta_1) ; \quad (5.11)$$

avec ε : l'amplitude du champ électrique du faisceau de pompage à l'endroit de l'élément biréfringent et $A(T)$: une fonction décrivant l'influence de la température, nous reviendrons par la suite sur une définition plus précise.

Lorsque le faisceau pompe traverse l'échantillon, il est fortement absorbé. Il en résulte que l'amplitude du champ électrique lumineux n'est pas constante sur toute l'épaisseur du film de polymère. Soit α_{pompe} le coefficient d'absorption du composé à la longueur d'onde de pompage. ε varie en fonction de la profondeur L comme suit :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{pompe}}L}{2}\right) . \quad (5.12)$$

La distribution de Maxwell-Boltzmann décrit la répartition angulaire en fonction de la température à condition que le milieu ne subisse pas de transformation. Ceci n'est pas tout à fait exact dans les polymères puisqu'il peut y avoir des transitions de phase ou des changements continus des contraintes exercées sur les chromophores. Afin de tenir compte de ces derniers, nous avons introduit dans l'équation de l'énergie potentielle la fonction $A(T)$. Celle-ci revêt la forme suivante :

$$A(T) = A \frac{T}{T - T_0} . \quad (5.13)$$

Le paramètre A exprime la tendance qu'ont les molécules à s'orienter, ce qui implique certaines constantes moléculaires tels le moment dipolaire et la section efficace d'absorption d'un photon. La dimension de A est celle d'une énergie divisée par un champ électrique : $\text{J}(\text{V}/\text{cm})^{-1}$. T_0 est une température de seuil. À cette température, il est considéré que toutes les molécules sont parfaitement orientées par le pompage optique. Le fait de baisser la température sous T_0 n'influence donc plus en rien la distribution. Nous devons alors limiter le domaine d'application de l'équation 5.7 à $T > T_0$.

Le paramètre T_0 est en relation directe avec le volume libre du polymère. Nous entendons par « volume libre » l'espace interstitiel de la matrice de polymère dans lequel viennent se loger les molécules de chromophore. Cette acception est abondamment utilisée dans la littérature scientifique concernant l'orientation moléculaire [192, 160, 193, 143, 171, 144, 191]. Il apparaît donc que les volumes libres au sens physique (employé pour l'orientation moléculaire) et au sens chimique (introduit pour expliquer la dynamique de la T_g [194, 195, 196]), ne soient pas des quantités rigoureusement identiques, bien qu'étant reliées.

Il a été démontré que le volume libre diminuait avec la température [195]. T_0 définit donc la température à laquelle le volume libre du polymère est suffisamment petit que pour empêcher la diffusion thermique des chromophores. Ces derniers sont alors parfaitement alignés par le faisceau de pompage.

En insérant les équations 5.10, 5.11, 5.12 et 5.13 dans la définition de la distribution angulaire (équation 5.7 page 92), nous obtenons, dans le repère du laboratoire :

$$nb(\theta_1) d\theta_1 d\varphi_1 = \frac{N \exp \left[\frac{-A\varepsilon_0 \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{pompe}}L}{2}\right) \cos^2(\theta_1)}{k(T-T_0)} \right] \frac{\sin(\theta_1)}{2}}{\iint_0^\pi \exp \left[\frac{-A\varepsilon_0 \exp\left(-\frac{\alpha_{\text{pompe}}L}{2}\right) \cos^2(\theta_1)}{k(T-T_0)} \right] \frac{\sin(\theta_1)}{2} d\theta_1 d\varphi_1} d\theta_1 d\varphi_1 . \quad (5.14)$$

Les angles θ et φ mentionnés dans les équations 5.5 et 5.6, ne sont pas les mêmes que ceux employés à la relation 5.14 (θ_1 et φ_1). Nous ne sommes en effet pas dans le même système de coordonnées. Nous devons effectuer un changement de variable pour passer du repère associé à l'élément biréfringent à celui du laboratoire.

$$\theta = \arccos(\sin \theta_1 \sin \varphi_1) ; \quad (5.15a)$$

$$\varphi = \arccos \left(\sqrt{\frac{1}{1 + \cot^2 \theta_1 \sec^2 \varphi_1}} \right) . \quad (5.15b)$$

L'équation 5.6 page 91, décrit la modification que subit le champ électrique lumineux lorsqu'il passe à travers l'échantillon. Pour pouvoir comparer les mesures expérimentales aux profils théoriques, nous devons encore introduire l'action du polariseur et celle de l'analyseur placés sur le trajet du faisceau sonde :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \end{pmatrix} &= \exp \left(-\frac{N\alpha_{\text{sonde}}d}{2} \right) \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \\ &\times \left[R_{(-\varphi^N)} \times W_0^N \times R_{(\varphi^N)} \right] \times \dots \\ &\times \left[R_{(-\varphi^1)} \times W_0^1 \times R_{(\varphi^1)} \right] \times \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (5.16)$$

Nous pouvons ainsi calculer l'efficacité de transmission :

$$\eta_{\text{transmission}} = \frac{\begin{pmatrix} E'_x & E'_y \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_x^* \\ E_y^* \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} E_x & E_y \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_x^* \\ E_y^* \end{pmatrix}} . \quad (5.17)$$

De la manière dont nous avons traité le problème, il n'est pas possible de trouver une solution analytique à l'efficacité de transmission. Néanmoins, en introduisant la distribution angulaire des éléments biréfringents dans l'équation 5.16, nous pouvons effectuer une simulation numérique par la technique de Monte-Carlo. Pour ce faire, nous calculons la distribution des molécules selon l'angle θ_1 à la température T et pour une intensité incidente donnée. Celle-ci est alors discrétisée pour chaque degré. Nous obtenons une suite de nombres dont les valeurs représentent des angles. La fréquence de répétition d'un angle dans cette suite est identique à sa probabilité dans la distribution angulaire. La somme des éléments est donc égale à tous les états possibles. Un tirage au sort dans cette suite détermine l'angle θ_1 de la couche k du film. L'angle φ_1 est déterminé quant à lui de façon complètement aléatoire (sans passer par la distribution). Le changement de variable ainsi que le calcul des matrices de Jones sont ensuite réalisés dans le but de déterminer l'état de polarisation à la sortie de cette couche. Le processus continue jusqu'à avoir traversé l'ensemble du film contenant une centaine de couches biréfringentes. Nous effectuons une moyenne sur dix simulations afin d'obtenir une valeur de l'efficacité de transmission avec une incertitude inférieure à 10%. Une boucle incrémentielle sur la température est introduite pour définir les autres points.

Il est à noter que l'effet de moyenne est également obtenu expérimentalement puisque nous travaillons avec des faisceaux étendus. Ils possèdent donc une superficie largement supérieure à la section du volume occupé par un chromophore.

Les résultats de cette simulation sont présentés à la figure 5.5 page suivante. Nous avons ajusté les paramètres A et T_0 de manière à interpoler les différents comportements expérimentaux relevés en fonction de la température. Pour les trois polymères étudiés, les valeurs de ces paramètres sont données au tableau 5.1.

TAB. 5.1 – Paramètres utilisés pour l'interpolation des mesures de la biréfringence photo-induite pour les trois polymères.

Polymère	A/k K (mW/cm ²) ^{-1/2}	T_0 K
PVK:DMNPAA	27	229
C6-C11-DMNPAA	75	260
C11-C6-DMNPAA	1	264

Les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire ont été estimés à des valeurs raisonnables par rapport à ce qui est couramment cité pour des chromophores de ce type : $n_o = 1.6$ et $n_e = 1.61$. Les autres paramètres (ε_0 , α et d) ont été fixés en accord avec l'expérience.

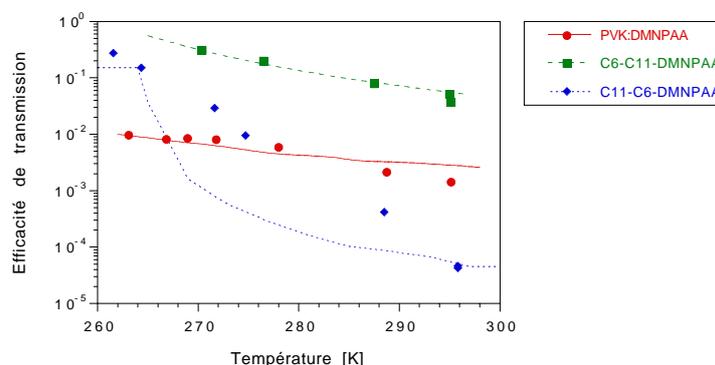


FIG. 5.5 – Efficacité de transmission en fonction de la température. Interpolation des données expérimentales par le modèle mathématique.

Nous pouvons constater à la figure 5.5 que les interpolations théoriques sont en relativement bon accord avec les mesures effectuées sur les polymères PVK:DMNPAA et C6-C11-DMNPAA. Par contre, pour le composé C11-C6-DMNPAA, la courbe calculée ne traduit absolument pas le comportement observé. Nous détaillerons les raisons de cette inconsistance au chapitre 7.

Nous venons d'exposer l'influence de la température sur la biréfringence photo-induite. Or, nous avons vu à la section 4.1 que l'alignement moléculaire, s'il donnait lieu à de l'anisotropie, permettait également l'enregistrement holographique. Nous allons donc à présent analyser le comportement de l'efficacité de diffraction d'après de ce paramètre.

5.2 Efficacité de diffraction

L'enregistrement d'hologrammes par photo-orientation est une méthode alternative à la biréfringence photo-induite. En effet, dans les polymères dopés avec des colorants azoïques, ces deux processus proviennent, *a priori*, du même mécanisme (la photo-orientation). Une étude en fonction de la température nous permettra donc de valider des paramètres caractéristiques dégagés du modèle de biréfringence photo-induite (T_0 et A). Nous verrons par ailleurs (chapitre 7) que la technique holographique, complétée par une modulation de la polarisation d'écriture, apporte des informations complémentaires quant aux mécanismes moléculaires.

Dans cette section, nous modéliserons les mesures d'efficacité de diffraction en fonction de la température de façon analogue à ce qui a été réalisé dans le cadre de la biréfringence.

5.2.1 Expériences

Le dispositif expérimental a été défini à la figure 3.28 page 65. Nous avons également employé le système de régulation de la température présenté page 88.

L'enregistrement holographique est obtenu comme suit : le faisceau d'un laser à argon de 514 nm de longueur d'onde et de 3 mW/cm² d'intensité est polarisé linéairement avant d'être divisé en deux par un séparateur 50/50. Les deux faisceaux résultants interfèrent au niveau de l'échantillon en formant un angle externe de 10°. Un laser hélium-néon de 633 nm et polarisé parallèlement par rapport au faisceau argon, est utilisé pour relire l'hologramme à l'angle de Bragg. L'intensité de 650 μW/cm² du faisceau de lecture a été choisie de façon à ne pas perturber l'orientation moléculaire. L'échantillon est positionné perpendiculairement par rapport à la bissectrice de l'angle formé par les faisceaux argon.

Pour rappel, les courbes expérimentales de croissance de l'efficacité de diffraction en fonction du temps ont été interpolées par l'équation 3.42 décrite à la page 65. La sensibilité est donnée par la formule 3.44 page 66, et l'efficacité de diffraction à saturation par :

$$\eta_{\max} = \sin^2 (A + B) . \quad (5.18)$$

Les résultats expérimentaux en fonction de la température sont tracés à la figure 5.6 pour ce qui est du maximum d'efficacité de diffraction et à la figure 5.7 page suivante pour ce qui a trait à la sensibilité du phénomène. Nous pouvons voir que, tout comme nous l'avons remarqué lors la biréfringence photo-induite, la température a une forte influence sur l'efficacité de diffraction, alors que la sensibilité ne semble pas être affectée significativement.

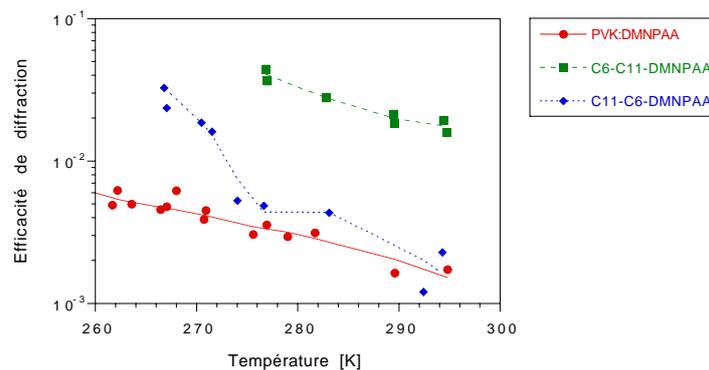


FIG. 5.6 – Comportement de l'efficacité de diffraction en fonction de la température de l'échantillon. Les courbes sont des guides pour les yeux et ne proviennent d'aucun modèle théorique.

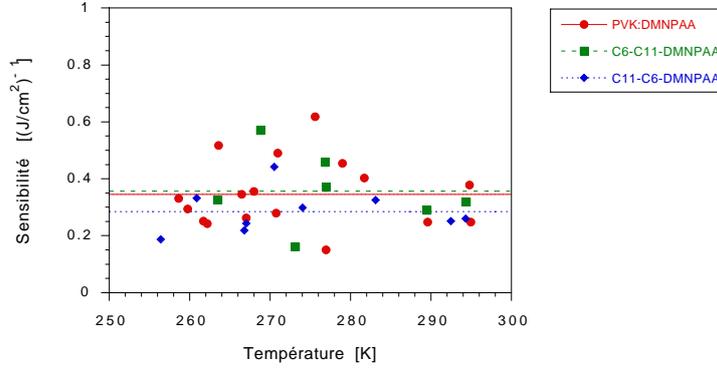


FIG. 5.7 – Évolution de la sensibilité de la modulation d'indice en fonction de la température. Les droites sont les valeurs moyennes calculées pour chacun des composés.

5.2.2 Modélisation

L'intensité des faisceaux d'écriture décroît sur l'épaisseur de l'échantillon. Dès lors, la modulation d'indice obtenue par anisotropie photo-induite varie au travers des polymères. De manière à calculer l'efficacité de diffraction, nous avons utilisé la théorie des ondes couplées qui permet un traitement matriciel [197, 198]. Chacune des matrices représente alors une couche de l'échantillon. D'après ce formalisme, à la sortie du film, les ondes transmises (R_{out}) et diffractées (S_{out}) du laser hélium-néon sont données par l'équation suivante :

$$\begin{pmatrix} R_{out} \\ S_{out} \end{pmatrix} = \prod_{k=1}^N M_k \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.19)$$

M_k , la matrice définissant la $k^{\text{ième}}$ couche, est définie comme suit :

$$M_k = \begin{pmatrix} \left(\cos \phi + i \frac{\xi \sin \phi}{\phi} \right) \exp(-\zeta) & -i \left(\frac{C_R}{C_S} \right)^{1/2} \frac{\nu \sin \phi}{\phi} \exp(-\zeta) \\ -i \left(\frac{C_R}{C_S} \right)^{1/2} \frac{\nu \sin \phi}{\phi} \exp(-\zeta) & \left(\cos \phi - i \frac{\xi \sin \phi}{\phi} \right) \exp(-\zeta) \end{pmatrix}; \quad (5.20)$$

avec

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{d}{2} \left(\frac{\alpha}{C_R} + \frac{\alpha}{C_S} + i\psi \right); & \xi &= i \frac{d}{2} \left(\frac{\alpha}{C_R} - \frac{\alpha}{C_S} - i\psi \right); \\ \phi &= (\zeta^2 + \nu^2)^{1/2}; & \nu &= \kappa d / (C_R C_S)^{1/2}; \\ C_R &= \cos \theta_t; & C_S &= \cos \theta_d; \\ \kappa &= \beta \frac{\varepsilon'_{r1} - i\varepsilon''_{r1}}{4\varepsilon'_{r0}}; & \alpha &= \beta \frac{\varepsilon''_{r0}}{2\varepsilon'_{r0}}; & \beta &= \frac{2\pi}{\lambda} (\varepsilon'_{r0})^{1/2}; \end{aligned} \quad (5.21)$$

où d est l'épaisseur d'une couche, ε'_{r0} et ε''_{r0} sont, respectivement, la partie réelle et imaginaire de la moyenne de la constante diélectrique du réseau holographique. ε'_{r1} et ε''_{r1} sont la partie réelle et imaginaire de la modulation de la constante diélectrique.

θ_t et θ_d sont les angles d'incidence et de diffraction (voir figure 5.8). ψ est un paramètre caractérisant le caractère hors Bragg du faisceau de lecture et défini par le cercle d'Ewald [198].

Dans le cas qui nous concerne, les équations précédentes peuvent être grandement simplifiées. En effet, nous nous trouvons dans les conditions de Bragg et le dispositif expérimental est symétrique. Nous avons donc : $\psi = 0$ et $C_R = C_S = \cos \theta_B$. De plus, le réseau d'absorption est d'amplitude largement inférieure au réseau d'indice : $\varepsilon''_{r1} \ll \varepsilon'_{r1}$. Le groupe des équations 5.21 peut se réduire en :

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{d\alpha}{\cos \theta_B}; & \xi &= 0; & \phi = \nu &= \frac{\kappa d}{\cos \theta_B}; \\ \kappa &= \beta \frac{\varepsilon'_{r1}}{4\varepsilon'_{r0}}; & \alpha &= \beta \frac{\varepsilon''_{r0}}{2\varepsilon'_{r0}}; & \beta &= \frac{2\pi}{\lambda} (\varepsilon'_{r0})^{1/2}. \end{aligned} \quad (5.22)$$

D'autres approximations peuvent également intervenir en considérant le réseau holographique [136] :

$$2\pi n/\lambda \gg r''_{r0}; \quad 2\pi n/\lambda \gg r''_{r1}; \quad r'_{r0} \gg r'_{r1}; \quad (5.23)$$

qui nous permettent d'écrire :

$$\frac{1}{2} \frac{\varepsilon'_{r1}}{(\varepsilon'_{r0})^{1/2}} = n_1; \quad (5.24a)$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} \frac{\varepsilon''_{r0}}{(\varepsilon'_{r0})^{1/2}} = \alpha_{\text{sonde}}; \quad (5.24b)$$

où n_1 est la modulation de l'indice de réfraction et α_{sonde} est le coefficient d'absorption à la longueur d'onde de lecture (633 nm). Les calculs conduisant des approximations présentées en 5.23 pour aboutir aux équations 5.24 sont développés à l'annexe A.

En utilisant les équations 5.22 et 5.24, la matrice de diffraction M_k se résume à :

$$M_k = \exp\left(\frac{-\alpha_{HeNe} d}{2 \cos \theta_B}\right) \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\pi d}{\lambda \cos \theta_B} n_1\right) & -i \sin\left(\frac{\pi d}{\lambda \cos \theta_B} n_1\right) \\ -i \sin\left(\frac{\pi d}{\lambda \cos \theta_B} n_1\right) & \cos\left(\frac{\pi d}{\lambda \cos \theta_B} n_1\right) \end{pmatrix}. \quad (5.25)$$

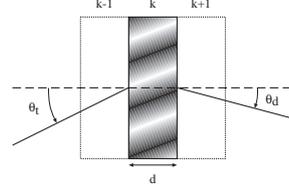


FIG. 5.8 – Géométrie de diffraction.

Le développement matriciel que nous venons de réaliser est en accord avec les équations de l'efficacité de diffraction publiées par Kogelnik [136]. En simulant un réseau homogène, ce qui s'obtient par l'utilisation d'une seule matrice, nous retrouvons l'équation classique de l'efficacité de diffraction :

$$\eta = S_{out}^2 = \sin^2 \left(\frac{\pi d}{\lambda \cos \theta_B} n_1 \right) \exp \left(\frac{-\alpha_{sonde} d}{\cos \theta_B} \right). \quad (5.26)$$

Nous avons également vérifié les équations matricielles en comparant les résultats de la diffraction obtenue en utilisant une seule couche ou en en simulant deux, dont les épaisseurs ont été réduites de moitié (voir également l'annexe A).

Par la suite, la notation suivante sera d'application : les endroits de l'échantillon où l'intensité du réseau d'illumination est à son minimum seront référencés comme « zones sombres » ; lorsque l'intensité sera à son maximum, nous emploierons le terme de « zones claires ».

Nous devons à présent déterminer la modulation de l'indice de réfraction de l'échantillon créée par la figure d'interférence. Puisque, dans notre dispositif expérimental, les faisceaux d'écriture ont même intensité et même polarisation, la figure d'interférence prendra la forme d'un sinus dont le minimum vaudra zéro et le maximum sera de quatre fois supérieur à l'intensité d'un faisceau.

Chacune des couches de l'échantillon est constituée d'un grand nombre d'éléments biréfringents, contenant eux-mêmes de nombreux chromophores. La distribution angulaire des éléments biréfringents peut être décrite de la même manière que celle utilisée pour l'anisotropie photo-induite (équation 5.14 page 94). Dans les zones claires, l'intensité d'écriture variera avec la profondeur de l'échantillon. La distribution dépendra donc de ce paramètre. Dans les zones sombres, et puisqu'il n'y a pas de lumière, les éléments seront orientés aléatoirement. De façon tout à fait générale, la distribution angulaire prendra donc la forme suivante :

$$\frac{nb(\theta_1, \varphi_1, x_1, y_1)}{N} = \frac{\exp \left[\frac{-A\varepsilon(x_1)\cos^2(\theta_1)}{k(T-T_0)} \right] \frac{\sin(\theta_1)}{2}}{\iint_0^\pi \exp \left[\frac{-A\varepsilon(x_1)\cos^2(\theta_1)}{k(T-T_0)} \right] \frac{\sin(\theta_1)}{2} d\theta_1 d\varphi_1} ; \quad (5.27)$$

avec

$$\varepsilon(x_1) = \begin{cases} \varepsilon_0 \exp \left(-\frac{\alpha_{Ar} x_1}{2 \cos(\theta_{BAr})} \right) & \text{pour } y_1 \text{ indiquant une zone claire,} \\ 0 \quad \forall x_1 & \text{pour } y_1 \text{ indiquant une zone sombre.} \end{cases} \quad (5.28)$$

Où nous avons défini θ_{Bsonde} comme étant l'angle de Bragg à la longueur d'onde des faisceaux sonde. Les autres variables ont la même signification que dans le cas de l'anisotropie photo-induite.

Dans le système de coordonnées d'un élément biréfringent (figure 5.4(a) page 90), son ellipsoïde des indices est donné par :

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1 . \quad (5.29)$$

Il nous est cependant nécessaire de connaître leur formulation dans le système du laboratoire (figure 5.4(b)) étant donné que les calculs d'efficacité de diffraction s'effectueront dans ce repère. Le changement de variable suivant est donc indispensable :

$$x = \cos(\varphi_1)x_1 - \sin(\varphi_1)y_1 ; \quad (5.30a)$$

$$y = \cos(\theta_1) \sin(\varphi_1)x_1 + \cos(\theta_1) \cos(\varphi_1)y_1 - \sin(\theta_1)z_1 ; \quad (5.30b)$$

$$z = \sin(\theta_1) \sin(\varphi_1)x_1 + \sin(\theta_1) \cos(\varphi_1)y_1 + \cos(\theta_1)z_1 . \quad (5.30c)$$

Les indices de réfraction selon les axes y_1 et z_1 , s'expriment alors selon les équations 5.31a et 5.31b respectivement.

$$\frac{1}{n_{y_1}^2} = \frac{\sin^2(\varphi_1)}{n_o^2} + \frac{\cos^2(\theta_1)\cos^2(\varphi_1)}{n_o^2} + \frac{\sin^2(\theta_1)\cos^2(\varphi_1)}{n_e^2} ; \quad (5.31a)$$

$$\frac{1}{n_{z_1}^2} = \frac{\sin^2(\theta_1)}{n_o^2} + \frac{\cos^2(\theta_1)}{n_e^2} . \quad (5.31b)$$

L'axe de polarisation des faisceaux d'écriture est identique pour toutes les zones claires. Celui-ci étant dirigé selon z_1 , les chromophores auront tendance à orienter leur axe de transition dans le plan x_1, y_1 . Nous pouvons donc postuler que, *en moyenne sur toute l'épaisseur du film*, les axes principaux des éléments biréfringents sont orientés selon l'axe y_1 pour ce qui est de l'indice extraordinaire et selon z_1 pour ce qui est de l'indice ordinaire. Dès lors, l'indice de réfraction rencontré par le faisceau de lecture peut être calculé en effectuant une moyenne statistique sur la distribution angulaire des éléments biréfringents. Ceci correspond bien à la réalité expérimentale puisque nous travaillons avec des faisceaux étendus. Les équations 5.32a, 5.32b, 5.32c et 5.32d page suivante, donnent respectivement l'indice de réfraction *moyen* d'après les axes y_1 et z_1 , et selon que l'on se situe dans une zone sombre ou claire de l'échantillon.

Pour des raisons de simplicité de lecture, nous avons supprimé les indices 1 attribués aux axes et aux angles. En effet, à partir de maintenant et jusqu'à la fin de ce chapitre, toutes les équations seront écrites en rapport avec le repère du laboratoire.

$$n_{z_{\text{sombre}}} = \iint_0^\pi \frac{\sin \theta}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{\frac{\sin^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_e^2}}} d\theta d\varphi ; \quad (5.32a)$$

$$n_{y_{\text{sombre}}} = \iint_0^\pi \frac{\sin \theta}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{\frac{\sin^2 \varphi + \cos^2 \theta \cos^2 \varphi}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \varphi}{n_e^2}}} d\theta d\varphi ; \quad (5.32b)$$

$$n_{z_{\text{claire}}} = \iint_0^\pi \frac{\exp \left[\frac{-A\varepsilon(d)\cos^2 \theta}{k(T-T_0)} \right] \frac{\sin \theta}{2}}{\iint_0^\pi \exp \left[\frac{-A\varepsilon(d)\cos^2 \theta}{k(T-T_0)} \right] \frac{\sin \theta}{2} d\theta d\varphi} \sqrt{\frac{1}{\frac{\sin^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_e^2}}} d\theta d\varphi ; \quad (5.32c)$$

$$n_{y_{\text{claire}}} = \iint_0^\pi \frac{\exp \left[\frac{-A\varepsilon(d)\cos^2 \theta}{k(T-T_0)} \right] \frac{\sin \theta}{2}}{\iint_0^\pi \exp \left[\frac{-A\varepsilon(d)\cos^2 \theta}{k(T-T_0)} \right] \frac{\sin \theta}{2} d\theta d\varphi} \sqrt{\frac{1}{\frac{\sin^2 \varphi + \cos^2 \theta \cos^2 \varphi}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \varphi}{n_e^2}}} d\theta d\varphi . \quad (5.32d)$$

Nous avons calculé pour la figure 5.9 page suivante, les différents indices de réfraction en fonction de l'écart en température $T - T_0$. Pour cette simulation, l'indice ordinaire a été fixé à 1,6 et l'indice extraordinaire à 1,62. Dans les zones sombres, il n'y a pas de lumière pour orienter les molécules azoïques. Le matériau est donc isotrope et les indices selon les axes y et z sont identiques l'un par rapport à l'autre. C'est bien ce qui apparaît à la figure 5.9 page suivante : en dépit de leur formalisme différent, les équations 5.32a et 5.32b donnent le même résultat numérique.

Nous pouvons également voir que lorsque la température est égale à T_0 , l'indice selon z dans les zones claires est identique à l'indice ordinaire. En effet, dans ces conditions, tous les éléments biréfringents sont orientés perpendiculairement à la polarisation des faisceaux d'écriture. Ainsi, les axes optiques forment un angle de 90° avec l'axe z , ce qui empêche la lumière du faisceau de lecture (parallèle à l'axe z) de ressentir l'effet de l'indice extraordinaire.

À l'opposé, lorsque la température croît jusqu'à l'infini, l'indice des zones éclairées tend à rejoindre celui des zones sombres. Ceci provient du fait que, à haute température, l'agitation thermique détruit l'alignement moléculaire. La distribution angulaire des chromophores est aléatoire et l'échantillon reste isotrope. Il ne peut donc y avoir de diffraction dans de telles conditions. Notons finalement que, à $T = T_0$, l'indice $n_{y_{\text{claire}}}$ ne rejoint pas l'indice extraordinaire ($n_e = 1,62$). En effet, même à cette température, les molécules sont encore orientées aléatoirement selon l'angle φ (plan xy), puisqu'il n'y a pas de mécanisme d'orientation pour cet angle. Donc, pour l'axe y , il existe toujours une composante de l'indice ordinaire.

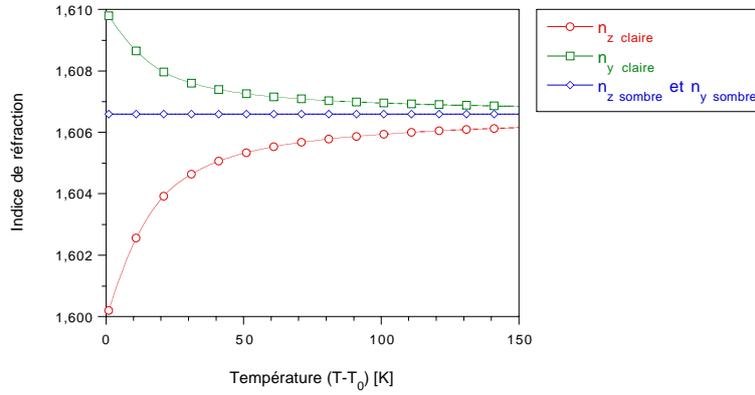


FIG. 5.9 – Variation des différents indices de réfraction en fonction de la température. Cercles : indice de réfraction dans les zones éclairées de l'échantillon et selon l'axe z du repère du laboratoire. Carrés : indice de réfraction dans les zones éclairées de l'échantillon et selon l'axe y du repère du laboratoire. Losanges : indice de réfraction dans les zones non éclairées de l'échantillon et selon les axes y et z du repère du laboratoire.

Puisque l'échantillon est biréfringent, la propagation du faisceau de lecture doit être scindée en deux composantes : l'ordinaire et l'extraordinaire. La fraction d'amplitude contenue dans l'une ou l'autre dépend de l'angle ρ que forme le vecteur polarisation de ce faisceau avec l'axe z . L'intensité incidente selon l'axe y ou z est donnée par :

$$I_z = I_{\text{in}} \cos^2(\rho) ; \quad (5.33a)$$

$$I_y = I_{\text{in}} \sin^2(\rho) . \quad (5.33b)$$

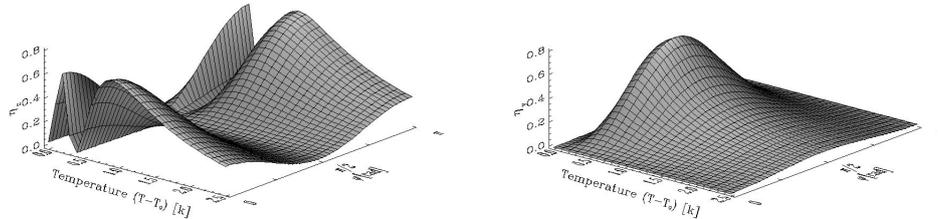
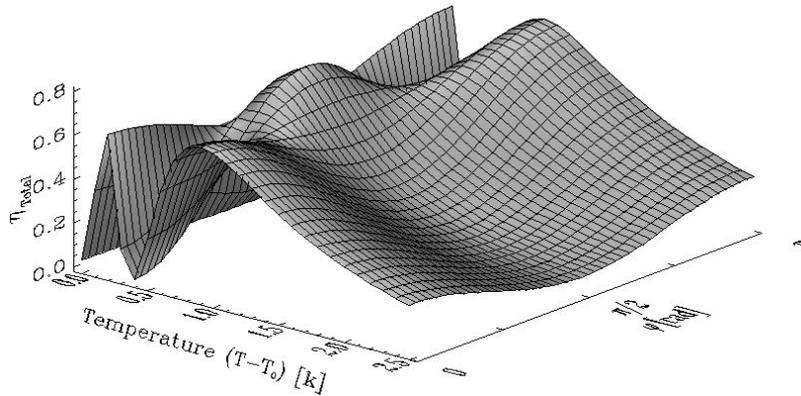
L'efficacité de diffraction est également divisée en deux parties, la première est soumise aux indices n_z , la seconde aux indices n_y . La modulation des indices de réfraction, utilisée dans l'équation 5.25 page 99, peut donc prendre deux valeurs. Celles-ci dépendent de la polarisation :

$$n_{1z} = \frac{n_{z\text{clair}} - n_{z\text{sombre}}}{2} ; \quad (5.34a)$$

$$n_{1y} = \frac{n_{y\text{clair}} - n_{y\text{sombre}}}{2} . \quad (5.34b)$$

À l'aide de ces équations, nous pouvons calculer l'efficacité de diffraction en fonction de la température mais également en fonction de l'angle ρ (identique ici à l'angle entre la polarisation du faisceau de lecture et celle des faisceaux d'écriture). Cette surface a été tracée à la figure 5.10(c) page suivante. Sont également représentées aux graphiques 5.10(a) et 5.10(b) les

contributions provenant respectivement de la modulation d'indice selon les axes z et y . Il est à remarquer qu'en raison des différents apports, la diffraction obtenue avec des polarisations orthogonales ($\rho = \pi/2$) n'est pas nulle.

(a) Diffraction due à l'indice n_z .(b) Diffraction due à l'indice n_y .

(c) Diffraction due aux deux indices.

FIG. 5.10 – Variation de l'efficacité de diffraction en fonction de la température et de l'angle de polarisation entre le faisceau de lecture et les faisceaux d'écriture.

Le comportement en fonction de la polarisation a été vérifié expérimentalement sur des films de PVK:DMNPAA. Les résultats ont été interpolés à la figure 5.11 page suivante.

Le modèle mathématique que nous venons d'exposer nous a permis d'interpoler, à la figure 5.12 page suivante, les valeurs expérimentales de l'efficacité de diffraction en fonction de la température. Ceci n'est *pas* une simulation de Monte-Carlo. En effet, les équations déterminant les indices de réfraction sont analytiques et tiennent compte de la distribution angulaire des éléments biréfringents. Nous ne disposons pas de primitives pour ces équations, mais l'intégration numérique est possible.

Pour les composés PVK:DMNPAA et C6-C11-DMNPAA, les valeurs des pa-

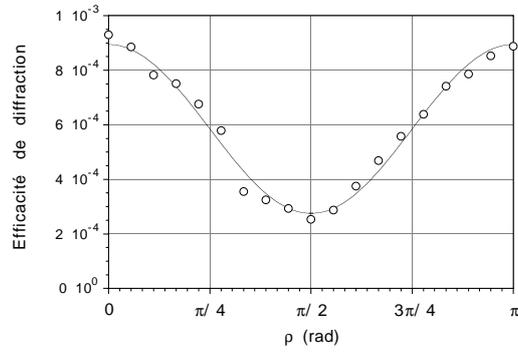


FIG. 5.11 – Efficacité de diffraction en fonction de l'angle de polarisation du faisceau de lecture. Interpolation des points expérimentaux par le modèle théorique.

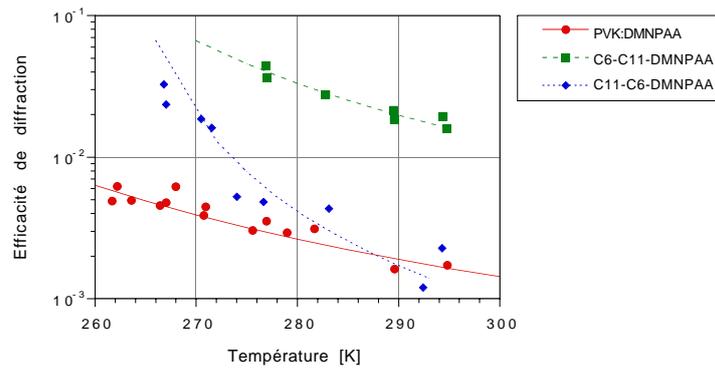


FIG. 5.12 – Efficacité de diffraction en fonction de la température. Interpolation des données expérimentales par le modèle mathématique.

ramètres A/k et T_0 , introduites lors de l'efficacité de transmission (biréfringence photo-induite, tableau 5.1 page 95), ont été réutilisées avec succès pour interpoler les données expérimentales de l'efficacité de diffraction. Cependant, pour le C11-C6-DMNPAA, la valeur de A/k a dû être modifiée afin de coïncider avec les mesures de diffraction : elle passe de 1 à $10 \text{ K (mW/cm}^2\text{)}^{-\frac{1}{2}}$. Rappelons que c'est pour ce dernier polymère que nous avons une divergence entre les mesures de transmission et les calculs.

5.3 Discussion et conclusion

En étudiant le comportement de l'anisotropie photo-induite, nous avons trouvé que l'efficacité de transmission augmentait de façon fort importante lorsque la température diminuait. En supposant que cette propriété soit due à l'agitation thermique qui rompt l'alignement des chromophores, nous avons développé un modèle théorique de façon à calculer l'intensité transmise. Pour deux des trois polymères, les résultats numériques coïncident avec les données expérimentales. Le nombre de paramètres libres, ajustés pour l'interpolation, est de deux ; les autres ayant été fixés en accord avec le dispositif expérimental.

Nous aurions pu nous attendre à une différence significative de comportement lorsque le polymère était dans son état visqueux ou rigide (au-dessus ou en-dessous de la T_g). Cependant, la T_g ne semble pas avoir de rôle prédominant dans l'orientation moléculaire. En effet, aucune discontinuité n'a été remarquée dans les courbes expérimentales aux alentours de cette valeur. Néanmoins, un seuil en température (T_0) a été introduit dans les équations. La signification de ce seuil est que, à cette température, toutes les molécules optiquement actives sont parfaitement orientées. Diminuer la température n'a donc plus d'incidence sur la distribution angulaire.

Ceci peut être expliqué par la théorie du volume libre qui prévoit que l'espace entre les chaînes de polymère décroît avec la température [196]. Or, les chromophores qui occupent ce volume ont besoin d'espace pour tourner librement [160, 199, 193]. Lorsque le volume libre diminue sous le volume nécessaire pour une réorientation par diffusion, l'agitation thermique n'influence plus la distribution angulaire et celle-ci reste figée.

Il aurait été intéressant d'observer le comportement des échantillons à leur température de seuil ; mais, en dépit de nombreuses améliorations apportées au dispositif expérimental, la stabilité thermique en-dessous de 250 K n'a pu être assurée. Ceci provient du fait que les échantillons absorbent fortement l'énergie des faisceaux de pompage, ce qui provoque une augmentation de leur température lors du processus d'écriture.

L'introduction de la fonction $A(T)$, page 93, amène une discontinuité dans la distribution angulaire en T_0 . Nous avons dû séparer le domaine d'application en deux : $[0, T_0]$ et $]T_0, +\infty]$. Pour bien illustrer ce problème,

nous avons tracé à la figure 5.13, la fonction $T/(A(T))$.

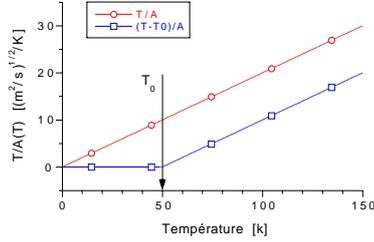
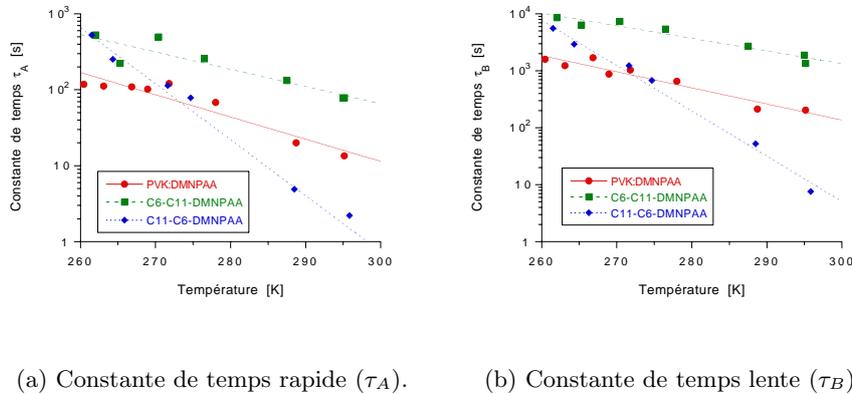


FIG. 5.13 – *Discontinuité.*

dans la distribution. Malheureusement, les données expérimentales n'ont pu être interpolées dans ces conditions.

Comme cela a déjà été noté par d'autres auteurs [140,189], les constantes de temps de l'efficacité de transmission (définies à l'équation 4.6 page 84) augmentent lorsque la température diminue (figure 5.14). Néanmoins, il est apparu à la figure 5.3 page 89, que la *sensibilité* ne variait pas significativement sur l'intervalle de température étudié. Le changement des constantes de temps semble donc plus être un artefact d'interprétation qu'en relation avec le comportement réel des polymères.



(a) Constante de temps rapide (τ_A).

(b) Constante de temps lente (τ_B).

FIG. 5.14 – *Dépendance thermique des deux constantes de temps de l'efficacité de transmission. Les lignes sont des guides pour les yeux et ne proviennent d'aucun modèle.*

Cette dernière constatation revêt une très grande valeur. En effet, en utilisant la même molécule biréfringente dans des matrices différentes, nous avons pu augmenter l'efficacité tout en conservant la sensibilité de la biréfringence photo-induite. Il semble donc que, si l'efficacité dépend étroitement de l'environnement du chromophore, la sensibilité soit intrinsèquement liée à ce dernier. Nous abordons ici un point crucial pour l'élaboration d'un matériau

holographique compétitif : l'optimisation *en parallèle* du chromophore et de la matrice de polymère.

Dans les polymères contenant des colorants azoïques, l'efficacité de transmission et l'efficacité de diffraction proviennent d'un même phénomène : l'orientation photo-induite des chromophores. Il n'est donc pas surprenant de trouver un comportement thermique identique pour ces deux types d'expériences. À l'exception du C11-C6-DMNPAA, les calculs présentés à la figure 5.12 page 105, ont été réalisés en réutilisant les paramètres employés pour interpoler l'efficacité de transmission de la biréfringence photo-induite (figure 5.5 page 96). Puisque les deux types de courbes calculées interpolent de manière satisfaisante les données expérimentales, nous pouvons conclure que les paramètres peuvent être utilisés pour décrire les propriétés du polymère.

Le cas du composé C11-C6-DMNPAA est quelque peu troublant : le comportement de l'efficacité de transmission ne peut être reproduit théoriquement et l'efficacité de diffraction est bien plus élevée que celle prédite par la biréfringence. En effet, le paramètre A/k semble être sous-évalué d'un facteur dix lors de l'interpolation de la transmission. Nous avons donc cherché un autre mécanisme qui serait responsable de cette augmentation. Nous montrerons aux chapitres 7 et 8 que le C11-C6-DMNPAA possède un comportement moléculaire tout à fait particulier. La variation d'indice photo-induite dans ce polymère est principalement due à la présence d'isomères *cis* et non à la réorientation moléculaire de la population *trans*. Donc, nos modèles ne sont pas d'application pour ce composé. L'augmentation de l'efficacité observée est, dans ce cas, probablement due au temps de vie de l'état *cis* qui peut également varier avec la température.

Afin de synthétiser les résultats de manière visuelle, nous allons les présenter dans un tableau récapitulatif. Ce tableau se construira au fur et à mesure des différentes expériences et sera toujours placé à la fin du chapitre, dans la conclusion. Il ne se veut aucunement explicite et ne doit pas être interprété indépendamment du texte. Il permet simplement au lecteur de se remémorer rapidement les principales conclusions auxquelles nous avons abouti.

Pour les expériences en fonction de la température que nous venons de détailler, le tableau récapitulatif se trouve à la page 109. Les symboles indiquent si les données expérimentales ont pu être interpolées grâce au modèle théorique : un + traduisant un bon accord, et un - une incompatibilité. Le point d'interrogation (?) signifie une incohérence entre les paramètres d'une interpolation à l'autre.

TAB. 5.2 – *Synoptique des résultats expérimentaux. Influence de la température.*

+ : accord théorie-expérience,

– : désaccord théorie-expérience,

? : incohérence entre les paramètres.

Expérience	Interprétation	C6-C11-DMNPAA	C11-C6-DMNPAA	PVK:DMNPAA
Température	biréfringence	+	–	+
	diffraction	+	+?	+

Chapitre 6

Influence de l'intensité d'écriture¹

Résumé

Les équations que nous avons développées pour l'influence de la température contiennent un paramètre relatif à l'intensité d'écriture. Nous avons donc comparé les comportements expérimentaux de la biréfringence photo-induite et de l'efficacité de diffraction aux prédictions théoriques.

Pour des intensités d'écriture inférieures ou égales à 5 mW/cm^2 , nous trouvons un bon accord entre théorie et expérience alors qu'une divergence s'installe pour des valeurs plus élevées. Nous attribuons ce comportement à l'apport de chaleur engendré par l'absorption des faisceaux de pompage, ce dernier n'étant pas pris en compte dans le modèle mathématique.

La sensibilité des composés ne montre aucune variation significative en fonction de l'intensité d'écriture.

1. Les principaux résultats de cette section ont été présentés à la conférence SPIE 3417 [201].

Les mesures de la biréfringence photo-induite ainsi que de l'efficacité de diffraction en fonction de la température nous ont amené à développer des modèles mathématiques décrivant la distribution moléculaire au sein des films de polymère (voir chapitre 5). Ces modèles ont démontré leur efficacité sur des gammes de température allant des valeurs proches de T_0 à 300 K. Ceux-ci faisant intervenir l'intensité des faisceaux d'écriture, il est intéressant de comparer leurs prédictions théoriques avec les mesures expérimentales. Ces comparaisons nous permettront de répondre aux interrogations suivantes :

- L'orientation des chromophores se fait-elle bien proportionnellement à l'amplitude du champ électrique lumineux ?
- Les modèles rendent-ils compte du comportement expérimental de l'efficacité de diffraction et de transmission en fonction de l'intensité d'écriture ?
- Les paramètres des différents modèles sont-ils cohérents d'une expérience à l'autre ? Peut-on les reprendre des interpolations effectuées en fonction de la température, tout comme pour la biréfringence et l'efficacité de diffraction en fonction de l'intensité ?
- Quelles sont les limites de validité de ces modèles ?

6.1 Biréfringence photo-induite

La figure 6.1 montre le comportement de l'efficacité de transmission en fonction de l'intensité du faisceau d'écriture pour les trois composés PVK:DMNPAA, C6-C11-DMNPAA et C11-C6-DMNPAA. Nous pouvons remarquer que, pour ces trois polymères, l'efficacité à saturation augmente avec l'intensité. Ceci s'explique par le fait que, lorsque l'intensité d'écriture augmente, le faisceau laser oriente les molécules de chromophore de façon plus efficace et arrive à concurrencer l'agitation thermique. De plus, le faisceau laser pénètre plus profondément dans l'échantillon alignant des molécules de colorant placées dans des couches plus éloignées.

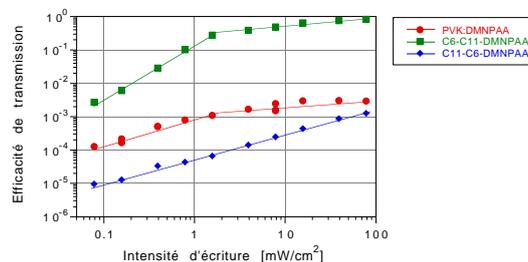


FIG. 6.1 – Mesures expérimentales de l'efficacité de transmission en fonction de l'intensité du faisceau d'écriture pour trois types de composés.

Un phénomène de saturation pour les valeurs élevées de l'intensité d'écriture apparaît clairement pour les échantillons de PVK:DMNPAA et de C6-C11-DMNPAA. Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer ce comportement :

- Les chromophores des premières couches sont parfaitement orientés, l'accroissement de l'intensité du faisceau d'écriture n'améliore plus de façon significative l'organisation moléculaire dans ces zones. Ce phénomène s'accroît d'autant plus que les couches arrivent successivement à leur degré d'orientation maximum.
- L'apport d'énergie thermique par le faisceau d'écriture augmente la température de l'échantillon de quelques degrés, l'agitation thermique en résultant est suffisante pour diminuer l'organisation des chromophores.
- L'absorption des échantillons augmente avec la puissance incidente (absorption saturable), empêchant une meilleure orientation moléculaire.

Si la première hypothèse est exacte, le modèle théorique développé en rendra compte puisqu'il inclut ce type de comportement moléculaire. Le second phénomène, vérifié expérimentalement, pose le problème de savoir pourquoi le film de C11-C6-DMNPAA n'est pas sensible à cet apport d'énergie thermique via l'absorption lumineuse, alors que les mesures d'efficacité de transmission ont montré que ce composé était le plus influencé par les variations de température (cf. figure 5.5 page 96). Quant à la dernière possibilité, elle n'est pas apparue lors des expériences.

La biréfringence photo-induite en fonction de l'intensité d'écriture peut être modélisée mathématiquement sur base du même formalisme que celui utilisé lors de l'étude du comportement en fonction de la température (section 5.1). Il nous suffit pour cela de laisser le paramètre T constant et de faire varier ε (l'amplitude du champ électrique du faisceau d'écriture) dans l'équation de la distribution angulaire des molécules :

$$nb(\theta) = \frac{N \exp \left[\frac{-A\varepsilon \cos^2(\theta)}{k(T-T_0)} \right]}{\int_0^\pi \exp \left[\frac{-A\varepsilon \cos^2(\theta)}{k(T-T_0)} \right] \frac{\sin(\theta)}{2} d\theta} \frac{\sin(\theta)}{2}. \quad (6.1)$$

Nous avons tracé, à la figure 6.2 page suivante, le comportement théorique de la biréfringence photo-induite en fonction de l'intensité du faisceau d'écriture (les paramètres ont été fixés comme suit : $T_0 = 229$ K, $A/k = 28.3$ K (mW/cm²)^{-1/2}, $\Delta n = 0.01$).

Tout comme cela était le cas lors des mesures expérimentales (figure 6.1 page précédente), nous pouvons observer une augmentation linéaire de l'efficacité de transmission suivie d'une saturation pour les intensités d'écriture élevées. Néanmoins, comparativement aux niveaux mesurés, nous pouvons remarquer que la saturation n'intervient que pour des valeurs beaucoup plus

grande de l'intensité ($> 100 \text{ mW/cm}^2$). En effet, compte tenu de l'importance du coefficient d'absorption à la longueur d'onde d'écriture, ce n'est que pour ces intensités que nous arrivons à pénétrer l'ensemble du film et que toutes les molécules subissent l'influence du champ de polarisation. Le phénomène de saturation est, dans ce cas, uniquement causé par une orientation parfaite de chacune des molécules. Orientation qu'il n'est dès lors plus possible d'améliorer significativement en augmentant l'intensité d'écriture. Nous pouvons donc déjà prédire une certaine difficulté quant à l'interpolation des données expérimentales du PVK:DMNPAA lors de la saturation observée au-dessus de 5 mW/cm^2 . Ceci provient du fait que le modèle n'inclut pas l'apport énergétique du faisceau de pompage qui peut se traduire par une élévation de température du film.

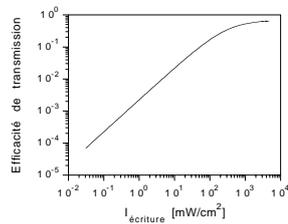


FIG. 6.2 – *Transmission vs intensité d'écriture.*

Pour les différents polymères, en reprenant la valeur des paramètres A et T_0 que nous avons déduite lors de l'interpolation de la biréfringence photo-induite en fonction de la température (voir tableau 5.1 page 95), nous pouvons calculer l'efficacité de transmission en fonction de l'intensité du faisceau d'écriture et comparer les valeurs théoriques aux résultats expérimentaux. C'est ce que nous avons réalisé à la figure 6.3.

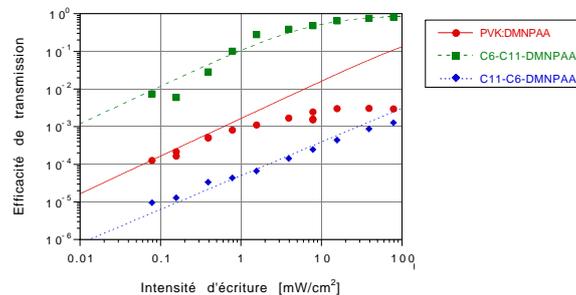


FIG. 6.3 – *Efficacité de transmission en fonction de l'intensité d'écriture. Comparaison entre les données expérimentales et les courbes théoriques pour les trois polymères.*

Voici, pour chacun des composés, les enseignements que nous pouvons tirer de la figure 6.3 :

PVK:DMNPAA La pente pour les faibles intensités ($< 5 \text{ mW/cm}^2$) est relativement bien représentée par la théorie. La forte divergence qui apparaît entre le comportement théorique et expérimental aux intensités supérieures à 5 mW/cm^2 provient de l'apport d'énergie thermique par le faisceau d'écriture. Cet accroissement n'étant pas inclus dans la modélisation que nous avons proposée, la saturation de la biréfringence n'intervient que pour des valeurs plus élevées.

C6-C11-DMNPAA L'interpolation théorique rend bien compte de l'efficacité de transmission observée expérimentalement. Il semble également que ce polymère soit beaucoup moins influencé par l'apport d'énergie provenant du faisceau d'écriture. En effet, pour les hautes valeurs de l'intensité d'écriture, les courbes théorique et expérimentale conservent une bonne concordance. Ceci peut être expliqué par le fait que ce type de polymère est moins sensible aux variations de température comme nous l'avons déjà illustré à la figure 5.2 page 88.

C11-C6-DMNPAA Nous pouvons constater que l'interpolation des mesures se fait relativement bien. Toutefois, il est surprenant que l'absorption du faisceau pompe à haute intensité n'exerce pas d'influence sur ce polymère alors que les mesures de biréfringence en fonction de la température ont montré une forte dépendance (figure 5.2 page 88). À ce stade, nous ne pouvons que postuler sur les raisons de ce comportement : il est possible que l'énergie apportée par le faisceau de pompe ne soit pas convertie en chaleur, mais qu'un autre processus se soit établi (fluorescence); que la conductivité thermique de ce polymère soit très élevée et que la dissipation de l'apport calorifique soit rapide; ou encore, que le mécanisme d'anisotropie photo-induite soit différent de celui à l'œuvre dans les autres composés.

La croissance de l'efficacité de transmission en fonction du temps de pompage a été interpolée par l'équation 4.6 explicitée page 84. Ceci nous permet de calculer la pente à l'origine ainsi que la sensibilité des composés (formules 5.1 page 89). Comme nous pouvons le voir à la figure 6.4(a), la pente à l'origine est directement proportionnelle à l'intensité d'écriture. Par contre, la figure 6.4(b) révèle que la sensibilité ne varie pas de manière significative avec l'intensité du faisceau de pompage. Les écarts que nous observons entre les droites et les points de mesure sont compris dans les marges d'erreurs expérimentales.

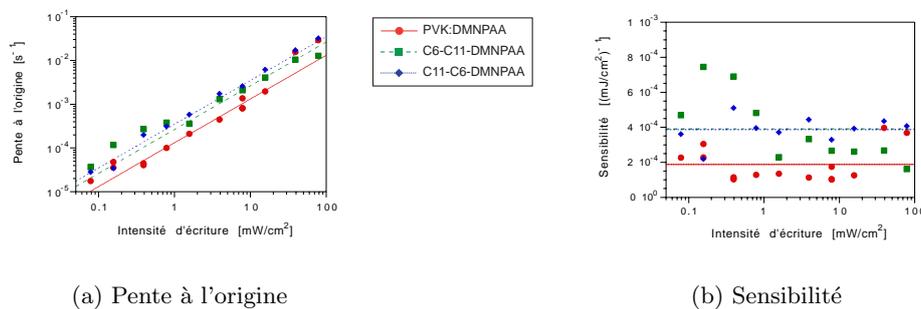


FIG. 6.4 – Pente à l'origine et sensibilité de l'efficacité de transmission en fonction de l'intensité d'écriture.

6.2 Efficacité de diffraction

À la figure 6.5, sont tracées les courbes d'efficacité de diffraction en fonction de l'intensité au maximum de la modulation sinusoidale de la figure d'interférence. Dans le dispositif expérimental que nous avons utilisé, les deux faisceaux d'écriture ayant la même intensité, le maximum d'illumination est donné par quatre fois l'intensité d'un faisceau. Le fait de tracer les données expérimentales avec ce type d'abscisse permet une comparaison directe entre les valeurs de l'efficacité de diffraction et la biréfringence photo-induite.

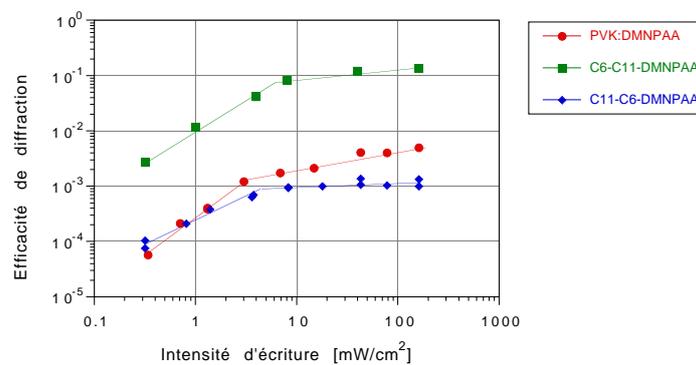


FIG. 6.5 – Efficacité de diffraction en fonction de l'intensité d'écriture pour trois polymères.

Tout comme dans le cas de la biréfringence photo-induite, nous pouvons constater une augmentation de l'efficacité de diffraction en fonction de l'intensité d'écriture pour arriver ensuite à une saturation. Le point d'inflexion se trouve aux environs de 5 mW/cm^2 . Pour le PVK-DMNPAA ainsi que pour le C6-C11-DMNPAA, l'efficacité de diffraction se conduit exactement comme la biréfringence photo-induite. Ce comportement semble tout à fait logique puisque ces deux phénomènes sont la conséquence de l'orientation photo-induite.

Néanmoins, pour le C11-C6-DMNPAA, les deux expériences montrent des résultats fort dissemblables (figures 6.1 page 111 et 6.5). En effet, la biréfringence ne manifeste pas de saturation alors que l'efficacité de diffraction en présente une fortement marquée. Outre ce désaccord, les amplitudes des niveaux d'efficacité ne sont absolument pas comparables puisque, dans un cas, la courbe croise celle du PVK-DMNPAA alors que, dans l'autre, elle est nettement inférieure. Par cette mesure, nous voyons que les hypothèses formulées à la page 114 concernant une éventuelle fluorescence ou une conductivité thermique élevée du C11-C6-DMNPAA ne sont pas vérifiées : nous observons une saturation. Par contre, ceci tend à montrer que, pour ce type de polymère, la biréfringence photo-induite et l'efficacité de diffraction sont issues

de phénomènes microscopiques différents. Une analyse spécifique permettra de fournir une preuve plus flagrante de ce que nous venons d'avancer (voir chapitre 7 page 120).

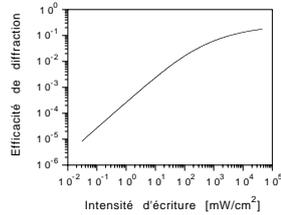


FIG. 6.6 – *Diffraction vs intensité d'écriture.*

En nous appuyant sur la modélisation de l'efficacité de diffraction développée à la section 5.2 pour rendre compte du comportement en fonction de la température ; nous pouvons, sans changer le formalisme mathématique, décrire l'efficacité de diffraction en fonction de l'intensité des faisceaux d'écriture.

Le résultat d'une simulation est présentée à la figure 6.6, où les paramètres ont été fixés de la manière suivante : $T = 295$ K, $T_0 = 229$ K, $A/k = 28.3$ K. $(\text{mW}/\text{cm}^2)^{-1/2}$ et $\Delta n = 0.01$. La croissance est linéaire pour des valeurs de l'intensité d'écriture inférieures à $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ pour saturer par la suite. Ce comportement est causé par le fait que toutes les molécules biréfringentes des premières couches de l'échantillon se trouvent orientées pour les hautes intensités d'écriture.

Il est intéressant de noter qu'il s'agit du même comportement que lors de la simulation de la biréfringence photo-induite où la valeur de l'intensité d'écriture avant saturation était également de $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (voir figure 6.2 page 113). Ceci montre, une fois de plus, que les deux modèles sont cohérents entre eux.

Tout comme nous l'avons réalisé dans le cadre de la biréfringence photo-induite, nous allons reprendre les paramètres A et T_0 , déduits des interpolations précédentes, pour les introduire dans le modèle d'efficacité de diffraction en fonction de l'intensité d'écriture. Nous pourrions ainsi comparer, à la figure 6.7, le comportement expérimental avec les prévisions théoriques.

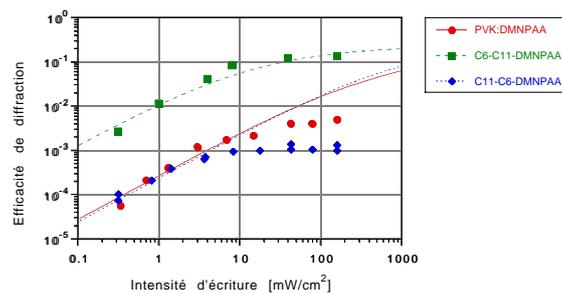


FIG. 6.7 – *Efficacité de diffraction en fonction de l'intensité d'écriture. Comparaison entre les données expérimentales et les courbes théoriques pour les trois polymères.*

PVK:DMNPAA Il existe un bon accord entre la théorie et l'expérience pour

des intensités inférieures à 10 mW/cm^2 . Au-dessus de cette valeur, les mesures expérimentales saturent en raison de l'augmentation de température due à l'apport énergétique des deux faisceaux d'écriture. Ce phénomène avait également été observé dans le cas de la biréfringence photo-induite (figure 6.3 page 113).

C6-C11-DMNPAA Les valeurs théoriques et expérimentales obtenues pour ce composé sont semblables, même pour les intensités des faisceaux d'écriture fort élevées. Ceci était également vrai lors de la comparaison théorie-expérience de la biréfringence photo-induite. L'explication de ce comportement est donc identique, à savoir : la sensibilité à la température de ce polymère est beaucoup plus faible que celle des autres composés.

C11-C6-DMNPAA Afin d'interpoler les points expérimentaux, nous avons dû augmenter l'amplitude de A/k utilisée pour la biréfringence. En fixant sa valeur à $10 \text{ K} \cdot (\text{mW/cm}^2)^{-1/2}$, tout comme nous l'avons fait pour les interpolations en fonction de la température, la concordance entre expérience et théorie est relativement bonne pour des intensités inférieures à 10 mW/cm^2 .

D'après l'interpolation des mesures expérimentales de croissance de l'efficacité de diffraction en fonction du temps, nous avons calculé la sensibilité en fonction de l'intensité d'écriture.

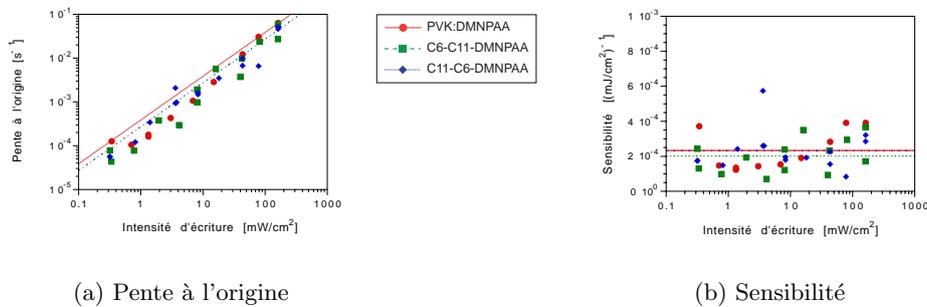


FIG. 6.8 – *Pente à l'origine et sensibilité de l'efficacité de diffraction en fonction de l'intensité d'écriture.*

Nous pouvons remarquer à la figure 6.8(b) que la sensibilité est indépendante de l'intensité d'écriture et, qu'aux erreurs de mesure près, elle est identique pour les trois polymères. La sensibilité ainsi obtenue est, d'un point de vue théorique, identique à celle définie pour la biréfringence puisqu'il s'agit de la sensibilité d'orientation moléculaire. En comparant les valeurs de la figure 6.8(b), à celles de la figure 6.4(b) page 114, nous retrouvons bien cette propriété de manière expérimentale.

6.3 Conclusions

Les modèles que nous avons développés ont permis l'interpolation des mesures de la biréfringence photo-induite ainsi que de l'efficacité de diffraction en fonction de l'intensité d'écriture. Ces interpolations ont été réalisées en reprenant les valeurs des paramètres estimées lors des expériences menées en fonction de la température. Ceci est la vérification expérimentale de la dépendance de l'orientation moléculaire en fonction de l'amplitude du champ électrique du faisceau d'écriture .

Pour certains cas, une divergence pour les hautes valeurs de l'intensité d'écriture est à constater entre théorie et expérience. Nous avons expliqué celle-ci par l'élévation de température que subit l'échantillon lorsqu'il est éclairé par un faisceau très énergétique. L'apport de chaleur par le(s) faisceau(x) d'écriture, observé expérimentalement, n'a pas été inclus dans les modèles que nous avons proposés puisque tel n'était pas le but de ce travail. Toutefois, cette observation fixe des valeurs limites pour l'intensité des faisceaux d'écriture lorsque nous voulons comparer des mesures aux modèles théoriques. Afin que les effets thermiques ne perturbent pas les expériences, l'intensité d'écriture ne devrait pas dépasser 5 mW/cm^2 pour la biréfringence photo-induite et 10 mW/cm^2 pour l'efficacité de diffraction.

Les mesures de la sensibilité qui ont été effectuées montrent que, si cette dernière est indépendante de l'intensité d'écriture, elle l'est également de la matrice de polymère. Ceci ouvre donc des perspectives pour la synthèse d'un composé où la qualité de l'orientation des chromophores serait donnée par la composition de la matrice, et où la sensibilité serait intrinsèque au colorant azoïque. Nous pourrions ainsi faire varier, à notre guise et indépendamment l'une de l'autre, la sensibilité et l'efficacité en fonction de l'application. Reste cependant à savoir quelle est la limite de la sensibilité et si celle-ci sera suffisante pour rendre ces matériaux holographiques compétitifs par rapport aux autres supports d'enregistrement.

Pour deux des trois composés que nous avons analysés, les mêmes paramètres A et T_0 ont permis l'interpolation de quatre types de données expérimentales (biréfringence vs température, diffraction vs température, biréfringence vs intensité, et diffraction vs intensité), démontrant la cohérence entre les deux modèles théoriques. Mais, il est à noter que, pour le polymère C11-C6-DMNPAA, la biréfringence photo-induite ne peut rendre compte des niveaux diffractés observés. Cette incompatibilité est vraisemblablement liée au mécanisme d'écriture holographique qui se produit dans ce matériau. Une étude complémentaire s'avère donc indispensable pour déterminer la véracité de cette hypothèse ainsi que la nature du mécanisme. C'est ce que nous nous proposons de développer dans les deux chapitres suivants.

Le tableau 6.1 page suivante, reprend de manière synthétique les résultats que nous avons obtenus en fonction de la température et de l'intensité d'écriture. Nous émettons encore une fois les réserves d'usage concernant

son interprétation (voir page 108). La définition des symboles est la suivante : un + indique un bon accord entre théorie et expérience ; un −, une incompatibilité et un +/− une divergence pour certaines valeurs. Le point d'interrogation (?) signifie une incohérence entre les paramètres d'une interpolation à l'autre.

TAB. 6.1 – *Synoptique des différents résultats expérimentaux.*

+ : accord théorie expérience,

− : désaccord théorie expérience,

? : incohérence entre les paramètres,

+/− : divergence pour certaines valeurs.

Expérience	Interprétation	C6-C11-DMNPAA	C11-C6-DMNPAA	PVK:DMNPAA
Température	biréfringence	+	−	+
	diffraction	+	+?	+
Intensité	biréfringence	+	+?	+/−
	diffraction	+	+/−?	+/−

Chapitre 7

Caractérisation du réseau holographique¹

Résumé

Afin de déterminer la nature du réseau holographique, nous avons réalisé des expériences de déphasage (couplage deux ondes), ainsi que des mesures de l'efficacité de diffraction en fonction de la polarisation des faisceaux d'écriture et de lecture.

Pour les trois types de polymère analysés, il ressort que l'hologramme est essentiellement constitué d'un réseau d'indice. Cette similitude dans la nature de la modulation a pourtant donné des résultats très dissemblables dans les expériences effectuées en fonction de la polarisation d'écriture et de lecture.

Sur base des résultats recueillis, nous avons établi les comportements microscopiques possibles des molécules de chromophore face à l'illumination :

- le processus d'enregistrement holographique dans le composé C6-C11-DMNPAA, est régi par l'orientation des isomères trans perpendiculairement au champ de polarisation des faisceaux d'écriture ;
- dans le C11-C6-DMNPAA, la majeure partie de l'enregistrement est causée par la présence de deux populations isomériques distinctes. Dans les zones non illuminées du matériau, on retrouve l'état fondamental trans, alors que dans les régions exposées, le colorant s'est isomérisé en sa forme cis métastable ;
- pour le PVK:DMNPAA la présence des populations trans et cis ainsi que l'orientation moléculaire des isomères trans sont toutes deux responsables du réseau holographique.

Nous avons donc mis en évidence, une fois de plus, l'importance de la matrice de polymère sur les réactions du chromophore vis-à-vis de la lumière.

1. Les résultats présentés dans cette section font l'objet d'une publication dans le Journal of the Optical Society of America [202].

Nous avons vu aux chapitres 5 et 6 que les comportements du C11-C6-DMNPAA étaient différents de ceux des deux autres composés. Le présent chapitre a donc pour but de déterminer les processus microscopiques donnant lieu à l'anisotropie photo-induite dans les trois polymères que nous nous sommes proposés d'étudier.

À la section 4.1 page 73, nous avons détaillé le processus d'orientation moléculaire comme étant la résultante de trois phénomènes : l'isomérisation sélective trans-cis des chromophores, la relaxation cis-trans et la diffusion angulaire. On peut alors se demander ce qu'il se passerait si l'état cis possédait une longue durée de vie. La relaxation cis-trans n'agissant pas assez rapidement, l'orientation moléculaire ne pourrait avoir lieu. À la place, nous aurions deux populations distinctes de molécules possédant des moments dipolaires différents. Nous aboutirions également à de l'anisotropie photo-induite.

Ce phénomène pourrait également se produire si la diffusion angulaire était extrêmement rapide. Dans ce cas, l'orientation moléculaire n'aurait pas le temps de s'établir et seule l'isomérisation sélective serait détectée. L'anisotropie photo-induite résulterait de la présence des deux populations d'isomères trans et cis.

7.1 Couplage deux ondes

Le schéma du dispositif expérimental a déjà été introduit à la figure 3.30 page 68. Des lames à retard de phase ont été ajoutées dans le chemin des faisceaux d'écriture de manière à pouvoir faire varier leur polarisation. Nous avons utilisé une intensité incidente de 1 mW/cm^2 par faisceau laser. L'angle formé par les faisceaux et la normale à l'échantillon (θ) était approximativement de 5° . Ceci nous permet d'être dans la condition des petits angles d'incidence nécessaire pour avoir les figures d'interférence décrites à la figure 7.1 page suivante.

Dans notre dispositif expérimental, il est possible de sélectionner la polarisation des faisceaux d'écriture grâce à des lames demi et quart d'onde. Ainsi, nous pouvons modifier la figure d'interférence se produisant au niveau de l'échantillon. Nous noterons V une polarisation linéaire verticale, H une polarisation linéaire horizontale, D une polarisation circulaire droite et G une polarisation circulaire gauche. Nous avons calculé, à l'annexe B, le type de figure d'interférence obtenue en fonction du type de polarisation des faisceaux incidents (voir également les références 203 et 204).

Les configurations en polarisation les plus intéressantes pour l'étude du mécanisme d'enregistrement dans les polymères sont les suivantes :

VV (figure 7.1(a)) Modulation en intensité. Cette configuration est la plus employée pour mesurer l'efficacité de diffraction, elle nous servira de référence pour comparer l'amplitude du réseau holographique des autres

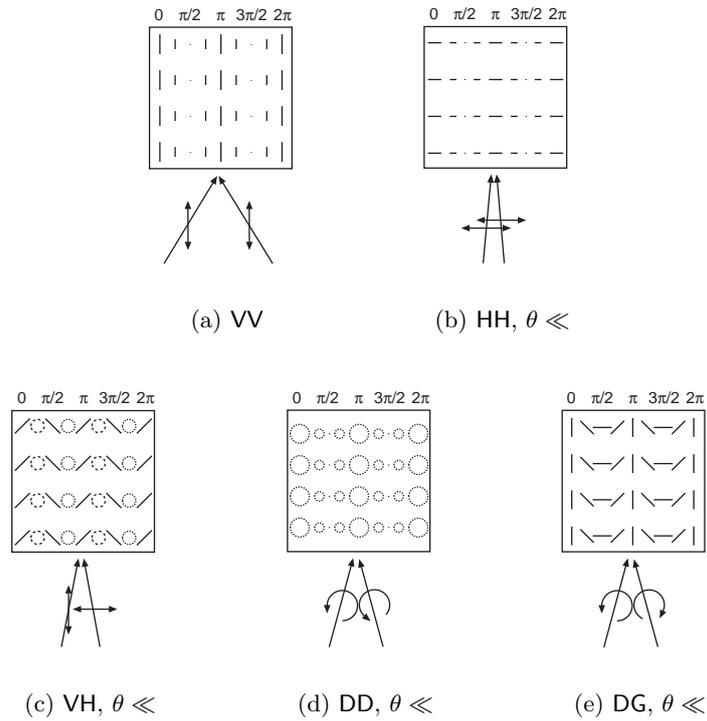


FIG. 7.1 – Représentation graphique des figures d'interférence obtenues pour différentes configurations de polarisation et d'angles d'incidence des faisceaux d'écriture. Ces derniers sont perpendiculaires au plan de l'échantillon (plan de la figure). Ne sont représentées que les configurations utiles pour l'analyse du réseau holographique. Pour plus de détails, voir l'annexe B.

configurations.

- HH**, $\theta \ll$ (figure 7.1(b)) Modulation en intensité. Dans certains polymères contenant des colorants azoïques, il a été montré que les configurations HH et VV permettaient d'écrire un réseau de modulation du relief de surface par migration de matière (reptation moléculaire) [175]. Ce procédé étant fortement dépendant de la polarisation d'écriture [174, 172], nous pourrions déterminer si un tel type de phénomène est présent dans nos composés grâce aux résultats obtenus pour ces deux configurations.
- VH**, $\theta \ll$ (figure 7.1(c)) Modulation en polarisation. La figure d'interférence est un mélange des polarisations circulaires et linéaires, ce qui permet de mettre en évidence une différence dans le processus d'enregistrement causé par ces deux types de polarisations. Nous obtenons une combinaison entre la modulation d'indice causée par la population cis (polarisation circulaire et linéaire) et par orientation moléculaire (polarisation linéaire uniquement).
- DD**, $\theta \ll$ (figure 7.1(d)) Modulation en intensité. La figure d'interférence est uniquement constituée de polarisations circulaires. Dans ces conditions, l'orientation moléculaire ne peut avoir lieu (dans le plan de la figure d'interférence) puisque la polarisation est isotrope. Seule la présence d'isomères cis dans les zones éclairées peut engendrer un réseau holographique important.
- DG**, $\theta \ll$ (figure 7.1(e)) Modulation en polarisation. Cette dernière configuration met en évidence la possibilité d'orientation moléculaire. En effet, l'isomérisation ayant lieu sur toute la surface de l'interférogramme, seule l'orientation moléculaire est apte à créer une modulation d'indice ou d'absorption par redistribution angulaire des isomères trans.

Il est possible d'obtenir plusieurs informations des données provenant des expériences de déphasage : l'amplitude du réseau holographique, le rapport entre l'amplitude du réseau d'indice et celui d'absorption ainsi que leur phase respective. Nous allons détailler le résultat des expériences dans cet ordre et tenter d'en tirer le maximum d'informations concernant la nature moléculaire de l'enregistrement holographique pour les trois composés que nous utilisons.

7.1.1 Amplitude du réseau holographique

Nous avons laissé s'enregistrer la figure d'interférence pendant un temps suffisamment long pour que l'hologramme soit complètement inscrit puis, le profil temporel de l'intensité des faisceaux émergents pendant le décalage de phase a été mesurée. D'après les équations 3.47a et 3.47b établies à la page 69, l'amplitude de ces modulations est proportionnelle à l'amplitude du réseau holographique. Nous entendons par « réseau holographique », *l'ensemble formé par le réseau d'indice et celui d'absorption*.

Déterminer l'amplitude absolue du réseau est assez difficile compte tenu des facteurs géométriques inhérents aux équations 3.47a et 3.47b ainsi que l'intervention du coefficient d'absorption des échantillons. Dans ces conditions, nous ne pouvons donc pas mettre en relation les mesures effectuées sur les différents polymères. Néanmoins, il nous est permis de comparer les valeurs déterminées pour les cinq configurations en polarisation pour un échantillon donné. Nous avons tracé, à la figure 7.2, l'amplitude des modulations obtenues lors du décalage de phase. Celle-ci a été normalisée par rapport au maximum observé. Rappelons que cette modulation combine l'information sur le réseau d'indice *et* d'absorption.

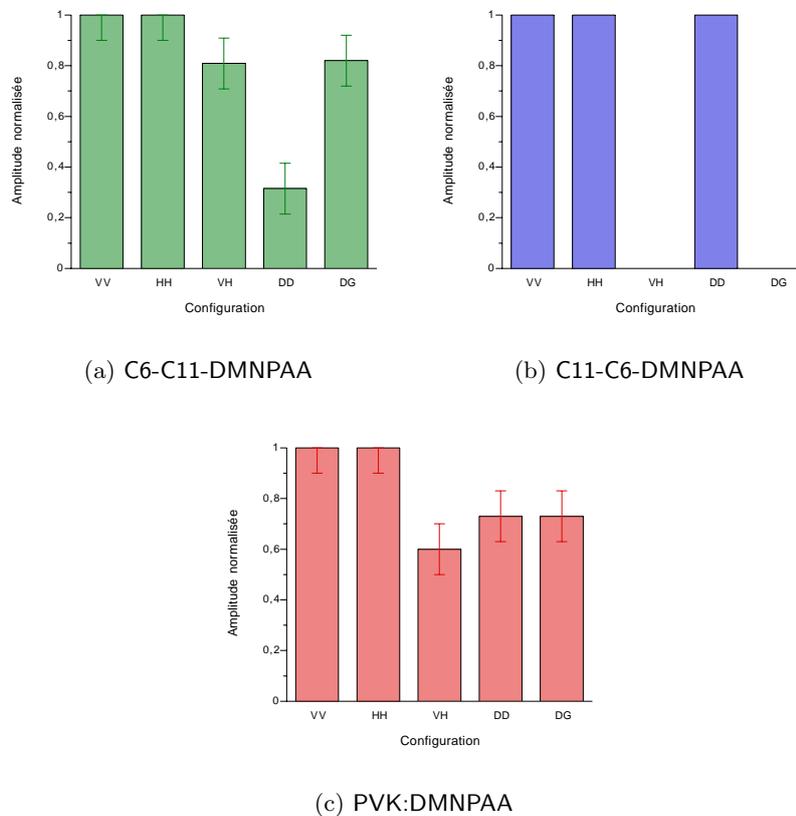


FIG. 7.2 – Amplitude du réseau holographique selon cinq configurations de polarisation incidente et trois types de polymère.

Les conclusions que nous pouvons tirer des graphiques présentés à la figure 7.2 sont les suivantes :

- Les amplitudes obtenues dans les configurations VV et HH sont identiques pour les trois composés. Nous n'observons donc pas de réseau de surface dans ces polymères (du moins pour la valeur de l'intensité

d'écriture utilisée).

- Pour l'échantillon de C11-C6-DMNPAA (figure 7.2(b)), il apparaît qu'une modulation en intensité est impérativement requise pour inscrire un hologramme. Ceci laisse supposer *qu'il n'existe pas d'orientation moléculaire dans ce composé* et que l'enregistrement holographique se fait uniquement par la présence des populations des isomères trans et cis.
- Au contraire du précédent composé, le C6-C11-DMNPAA (figure 7.2(a)) possède une modulation moindre dans la configuration DD. Comme nous avons vu que cette dernière génère une figure d'interférence constituée uniquement de polarisations circulaires (figure 7.1(d), page 122), nous pouvons dire que l'enregistrement holographique dans ce composé est plutôt induit par l'orientation des chromophores avec, néanmoins, une faible composante provenant des populations.
- En ce qui concerne le PVK:DMNPAA (figure 7.2(c)), la situation est intermédiaire aux deux autres polymères. L'enregistrement holographique est certainement composé d'orientations moléculaires et d'isomérisations à parts plus ou moins égales.

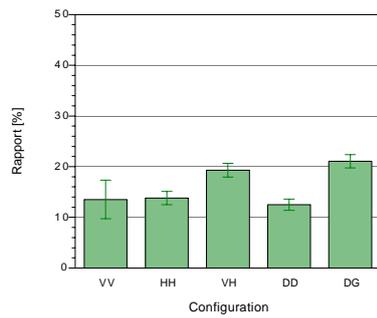
7.1.2 Réseau d'indice et réseau d'absorption

À la figure 7.3 page suivante est tracé le rapport entre les réseaux d'absorption et d'indice en fonction de la configuration de polarisation décrite en page 121.

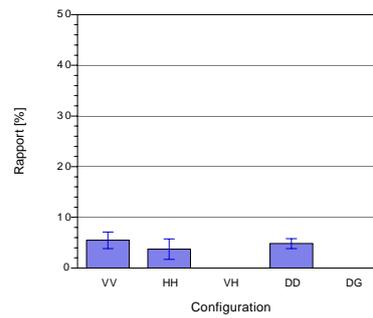
L'analyse des graphiques de la figure 7.3 nous montre que, pour chacune des configurations et chacun des polymères, le réseau inscrit est principalement une modulation d'indice mais qu'il existe cependant une composante d'absorption parfois non négligeable. Cette composante est sensiblement identique pour les polarisations incidentes VV, HH et DD qui sont les configurations possédant une modulation d'intensité. Pour les polarisations VH et DG, le rapport entre les réseaux d'absorption et d'indice augmente pour les polymères C6-C11-DMNPAA et PVK:DMNPAA alors qu'il n'est pas possible d'enregistrer de figure de polarisation dans le C11-C6-DMNPAA comme nous l'avons déjà constaté précédemment.

Nous n'avons remarqué aucune évolution temporelle dans les rapports des amplitudes des réseaux d'absorption et d'indice. Le mécanisme de génération de ces deux réseaux semble identique (puisque possédant la même constante de temps) et peut être attribué aux molécules de colorant.

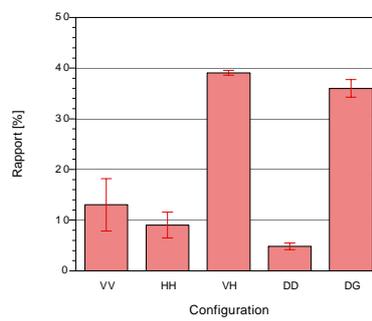
Pour chacun des trois composés que nous utilisons, la molécule de colorant est sensiblement la même. De ce fait, on peut supposer qu'il n'y a pas de modification notable dans la variation d'indice ou d'absorption générée par l'isomérisation ou l'orientation de cette molécule selon le polymère étudié (si le mécanisme produisant l'anisotropie est semblable, les effets observés seront les mêmes). De plus, puisqu'il s'agit d'un colorant azoïque, les moments dipolaires longitudinaux et transversaux de la forme trans sont différents de



(a) C6-C11-DMNPAA



(b) C11-C6-DMNPAA



(c) PVK:DMNPAA

FIG. 7.3 – Rapport entre l'amplitude du réseau d'absorption et du réseau d'indice pour cinq configurations de polarisation incidente et trois types de polymère.

ceux de la forme cis :

$$\mu_{\parallel}^t \neq \mu_{\perp}^t \neq \mu^c ; \quad (7.1a)$$

$$\mu_{\parallel}^c \approx \mu_{\perp}^c . \quad (7.1b)$$

Ceci est représenté à la figure 7.4.

Sur ces bases, nous pouvons déduire en examinant la figure 7.3(b) page précédente, que les deux populations d'isomères n'entraînent qu'une faible modulation de l'absorption puisque nous avons remarqué que le polymère C11-C6-DMNPAA ne subissait pas d'orientation moléculaire.

Contrairement à cela, il semble que le coefficient d'absorption des isomères trans soit fortement anisotrope selon les axes de la molécule. En effet, les figures 7.3(a) et 7.3(c) page précédente, montrent une augmentation du réseau d'absorption pour les configurations nécessitant une rotation des chromophores. En effet, pour ces polarisations d'écriture, les axes moléculaires sont dirigés selon des orientations différentes en fonction de la position dans la figure d'illumination. Nous observons donc les molécules selon des sections distinctes et nous accédons ainsi à tous les éléments de la matrice d'absorption.

La comparaison des figures 7.3(a) et 7.3(c) semble contredire les conclusions que nous avons déduites de l'analyse des résultats de l'amplitude du réseau holographique (section précédente). Nous avons pu y apprendre que l'orientation moléculaire s'établissait préférentiellement dans le composé C6-C11-DMNPAA alors que le réseau était constitué d'orientations et d'isomérisations à parts plus ou moins égales dans le PVK:DMNPAA. Or, nous constatons une forte augmentation de la composante d'absorption pour le PVK:DMNPAA (figure 7.3(c)). Ceci indique une prédominance de l'orientation moléculaire pour ce composé alors que pour le C6-C11-DMNPAA (figure 7.3(a)) le réseau d'absorption ne manifestait pas un tel accroissement pour les polarisations incidentes VH et DG. Cette déduction doit être temporisée car elle découle d'un raisonnement qualitatif ne se basant sur aucun modèle rigoureux du comportement des molécules et des réseaux holographiques ni de calculs prenant en compte la valeur des moments dipolaires. Si nous pouvons dissenter sur des cas extrêmes comme celui du C11-C6-DMNPAA où il n'apparaît pas de réseau en polarisation, toute conclusion sur d'autres configurations risque d'être erronée.

Nous allons à présent compléter les données recueillies par couplage deux ondes en effectuant des mesures d'efficacité de diffraction en fonction de polarisations d'écriture et de lecture.

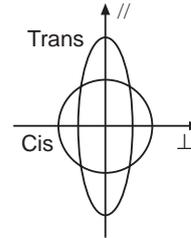


FIG. 7.4 – Moments dipolaires.

7.2 Efficacité de diffraction

Nous avons mené des expériences de mesure de l'efficacité de diffraction selon diverses polarisations des faisceaux d'écriture et de lecture. Le schéma du dispositif expérimental a été introduit à la page 65. Nous pouvons illuminer l'échantillon avec les différentes figures d'interférence présentées à la page 122 et relire l'hologramme inscrit en faisant varier l'angle de polarisation. Ceci permet de déterminer si la modulation d'indice ainsi produite est isotrope ou non.

Les résultats obtenus pour les trois composés sont repris à la figure 7.5 où nous avons tracé, pour chacun des polymères, l'efficacité de diffraction normalisée du faisceau hélium-néon en fonction de son angle de polarisation et ce, pour les cinq configurations de polarisation des faisceaux d'écriture.

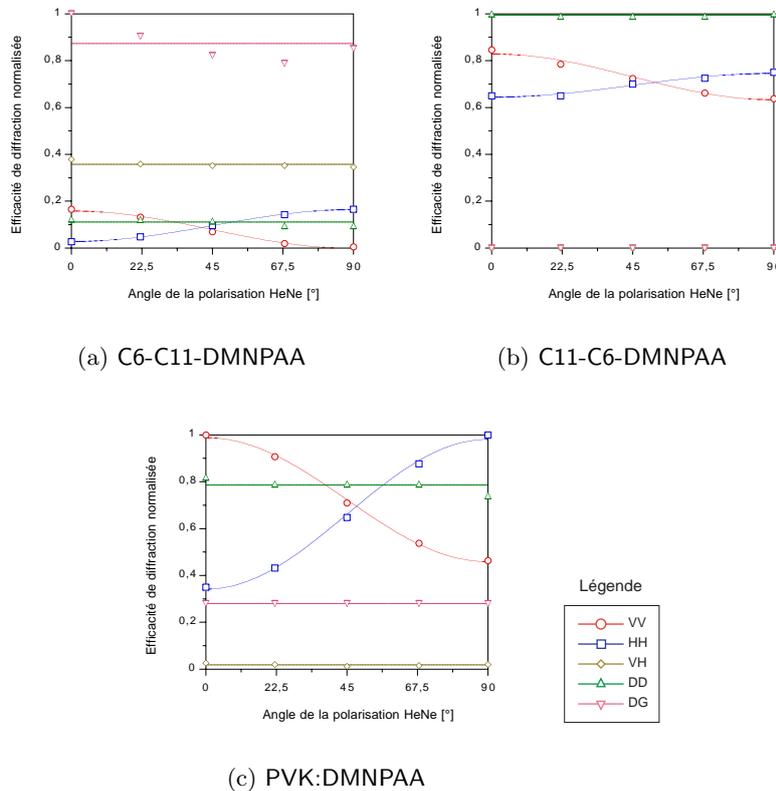


FIG. 7.5 – Efficacité de diffraction du faisceau de lecture en fonction de son angle de polarisation pour différentes polarisations des faisceaux d'écriture.

Comme l'ont montré les expériences de décalage de phase (section 7.1.1 page 123), nous retrouvons bien dans les figures 7.5 les variations d'amplitude de l'intensité diffractée en fonction de la configuration des faisceaux

d'écriture et du polymère. Nous aboutissons donc aux mêmes conclusions que celles établies lors des mesures de l'amplitude du réseau holographique (page 123).

Nous pouvons dégager ici des caractéristiques propres aux figures d'interférence : l'efficacité de diffraction est modulée selon une fonction en sinus carré pour les polarisations incidentes VV et HH, alors qu'elle est constante pour les configurations VH, DD et DG. Cette propriété provient de la symétrie des figures d'interférence présentées page 122.

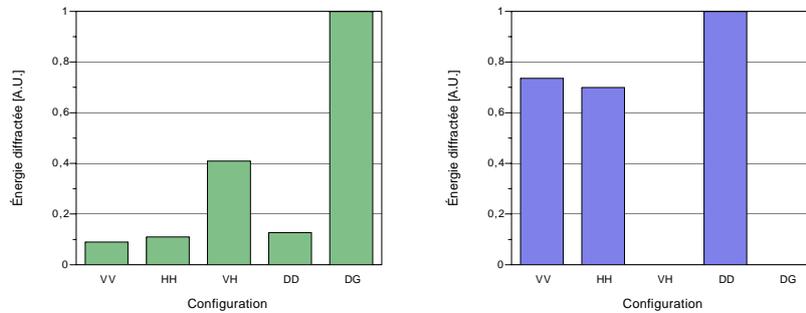
En comparant les intensités diffractées à 0° et 90° dans les configurations VV et HH ; la figure 7.5 page précédente, nous apporte des informations spécifiques concernant le mécanisme d'enregistrement holographique. En effet, si seule l'orientation moléculaire est présente, nous savons que parallèlement à la polarisation d'écriture il y a une déplétion dans la distribution angulaire des isomères trans et donc une forte modulation du réseau holographique. Par contre, dans la direction orthogonale à la polarisation d'écriture, les molécules pourront s'orienter aléatoirement dans un plan défini par la direction de propagation des faisceaux, la modulation du réseau est alors considérablement réduite. Le rapport entre les intensités diffractées selon ces deux polarisations est donc très grand. C'est ce qu'évoque la figure 7.5(a) : pour le composé C6-C11-DMNPAA, l'efficacité de diffraction tombe presque à zéro lorsque les polarisations de lecture et d'écriture sont orthogonales.

Lorsque seule l'existence des deux isomères trans et cis caractérise le réseau holographique, nous pouvons tenir le raisonnement suivant : dans les zones éclairées de la figure d'interférence, les isomères cis sont présents et leur moment dipolaire est quasi homogène ; par contre, dans les zones sombres, les isomères trans sont répartis de manière aléatoire. L'hologramme est donc beaucoup plus isotrope en polarisation que ce que nous avons pour la rotation moléculaire. Nous devons cependant remarquer que, dans les zones éclairées, l'isomérisation est sélective. La distribution angulaire des molécules trans n'est pas homogène et il existe une anisotropie résiduelle. C'est pourquoi les courbes VV et HH de la figure 7.5(b) ne sont pas parfaitement planes. Ceci explique également pourquoi, malgré que ce composé ne possède pas d'orientation moléculaire, il manifeste toutefois de la biréfringence photo-induite.

Le cas du PVK:DMNPAA (figure 7.5(c)) est une nouvelle fois intermédiaire puisque le rapport des intensités diffractées est d'environ 40%. Nous devons en conclure que les deux possibilités d'enregistrement holographique sont présentes.

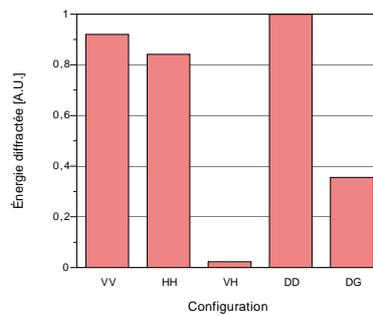
Pour terminer, il est aussi intéressant d'analyser l'énergie totale diffractée par le polymère lorsque ce dernier est éclairé par une figure d'interférence particulière. Nous avons calculé cette énergie en intégrant l'intensité diffractée sur l'ensemble des orientations de la polarisation du faisceau de lecture ($0-\pi$). Ceci peut encore être mesuré expérimentalement en utilisant un faisceau de lecture dépolarisé. Le résultat est tracé aux trois graphiques de

la figure 7.6, où nous avons normalisé l'énergie sur la plus grande valeur obtenue pour le polymère.



(a) C6-C11-DMNPAA

(b) C11-C6-DMNPAA



(c) PVK:DMNPAA

FIG. 7.6 – Énergie totale diffractée en fonction de la polarisation des faisceaux d'écriture.

Le graphique 7.6(a) montre que la configuration la plus avantageuse pour le polymère C6-C11-DMNPAA est DG; c'est-à-dire, celle où la figure d'interférence est constituée de polarisations linéaires dont l'axe tourne en fonction du déphasage des faisceaux d'écriture (voir figure 7.1(e) page 122). En effet, c'est pour cette configuration que l'orientation moléculaire est la plus efficace. Dans l'état VH, les polarisations pour un déphasage de $\pi/2$ et $3\pi/2$ étant circulaires, la modulation d'indice n'est plus nécessairement sinusoïdale, réduisant donc la puissance diffractée.

Lorsque la polarisation de la figure d'interférence est circulaire (DD), l'isomérisation trans-cis est réalisée dans toutes les directions du plan de polarisation de façon isotrope alors que, dans le cas d'une polarisation linéaire (VV et HH), les molécules placées perpendiculairement ne subissent pas l'influence du champ électrique lumineux. Ceci est bien montré par la figure 7.6(b) où nous voyons que l'efficacité de diffraction augmente dans la

configuration DD par rapport aux états VV et HH.

L'analyse du comportement du polymère PVK:DMNPAA présenté à la figure 7.6(c) est, encore une fois, plus délicate. Il est à remarquer que l'énergie diffractée est très faible dans le cas VH. La figure d'interférence est, à ce moment, constituée de polarisations linéaires et circulaires (figure 7.1(c) page 122). En supposant que la réorientation moléculaire et l'isomérisation soient actives dans ce polymère, il est possible que la modulation d'indice causée par cette configuration ne soit plus sinusoïdale, ce qui diminuerait l'efficacité de diffraction. Lorsque l'échantillon est illuminé par des faisceaux circulairement polarisés dans des sens opposés (DG), il y a bien diffraction du faisceau HeNe. Ceci semble traduire une certaine anisotropie d'indice. Cependant, l'efficacité de diffraction y est nettement plus faible que dans la configuration DD pour laquelle nous avons une meilleure efficacité d'isomérisation.

7.3 Conclusion

Les expériences de décalage de phase et d'efficacité de diffraction que nous avons réalisées en fonction de la polarisation des faisceaux d'écriture nous ont appris que le mécanisme d'enregistrement holographique dans les trois polymères suivants : C6-C11-DMNPAA, C11-C6-DMNPAA et PVK:DMNPAA était très différent. Sur base d'hypothèses réalistes quant aux moments dipolaires des formes cis et trans (équations 7.1a page 127), nous sommes arrivés à la conclusion que, dans le C6-C11-DMNPAA, la réorientation des molécules de colorant est prédominante sur la présence de deux populations d'isomères ; celle-ci ne joue qu'un faible rôle lors de l'enregistrement holographique. Contrairement à cela, le composé C11-C6-DMNPAA ne montre aucune orientation moléculaire ; l'enregistrement de l'information se fait uniquement par isomérisation des chromophores. Dans le PVK:DMNPAA, le processus d'isomérisation moléculaire des chromophores est aussi important que l'orientation de ces derniers pour l'enregistrement holographique.

Ceci montre pourquoi nous avons rencontré des difficultés à interpoler les mesures d'efficacité de diffraction d'après la valeur de la biréfringence photo-induite pour le composé C11-C6-DMNPAA (chapitres 5 et 6). En nous basant sur les expériences de biréfringence photo-induite, nous ne prenions en compte, pour calculer l'efficacité de diffraction, que l'anisotropie provoquée par l'orientation moléculaire. Ce qui nous amenait à sous-estimer la valeur de l'intensité diffractée vu que nous négligions la présence des isomères cis. En effet, si cette dernière amène une variation de l'indice de réfraction, elle n'induit que peu d'anisotropie étant donné les valeurs relativement semblables des moments dipolaires électroniques dans la configuration cis. De plus, le développement mathématique utilisé pour interpréter les effets de la température étant basé exclusivement sur la réorientation moléculaire, il se

devait de nous indiquer un désaccord puisque ce phénomène n'a apparemment pas lieu dans le polymère C11-C6-DMNPAA.

Une fois de plus, nous voyons l'importance jouée par la matrice de polymère sur les propriétés optiques du composé. Le colorant est donc soumis à des forces internes qui le font réagir de différentes manières selon son voisinage. Il est complexe d'évaluer d'ores et déjà quelles sont les causes effectives du changement de comportement du DMNPAA. Une voie qui doit cependant retenir notre attention est la longueur de la liaison chimique avec le corps de la chaîne du polymère. En effet, en allongeant cette dernière (de hexyle à undecyle), nous avons autorisé l'orientation moléculaire. Serait-il encore possible de favoriser cette dernière en passant à une chaîne plus longue? La réponse à cette question nécessiterait la préparation de nouveaux échantillons.

L'analyse du polymère PVK:DMNPAA s'est révélée intéressante puisqu'elle a permis de montrer un comportement « intermédiaire » par rapport aux deux autres composés. Elle nous a également apporté des informations précieuses concernant les interactions polymère-colorant. Il est effectivement surprenant de constater que l'orientation moléculaire n'est pas totalement active dans un composé où il n'y a pas de liaison chimique entre le colorant et la matrice. Il existe donc des forces électroniques plus ou moins intenses s'établissant de façon à inhiber cette fonction. Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est cependant pas possible de les définir plus avant.

La déduction des mécanismes moléculaires par la caractérisation, en polarisation, des réseaux holographiques n'est pas une méthode conventionnelle. Afin de certifier nos conclusions, il était important d'effectuer des mesures ayant prouvé leur efficacité. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode du dichroïsme multi-longueurs d'onde mise au point par Dumont et al. et détaillée dans le chapitre suivant.

Au tableau 6.1 page 119, nous présentons de manière visuelle les conclusions auxquelles nous sommes arrivés lors des diverses expériences de caractérisation du réseau holographique. Y sont également mentionnés les résultats obtenus dans les deux précédents chapitres. En ce qui concerne la caractérisation du réseau, l'interprétation permet de déterminer si le polymère manifeste de la rotation moléculaire ou si la modulation d'indice est assurée par la population cis. Pour les trois dernières lignes, les symboles possèdent donc la signification suivante: + présence du phénomène, - absence et +/- indétermination.

TAB. 7.1 – *Synoptique des différents résultats expérimentaux. Pour les lignes amplitude, absorption et diffraction, la légende est la suivante :*
 + : présence du phénomène,
 – : absence du phénomène,
 +/- : indétermination.

Expérience	Interprétation	C6-C11-DMNPAA	C11-C6-DMNPAA	PVK:DMNPAA
Température	biréfringence	+	–	+
	diffraction	+	+?	+
Intensité	biréfringence	+	+?	+/-
	diffraction	+	+/-?	+/-
Amplitude	rotation	+	–	+
	population cis	–	+	+
Absorption	rotation	+	–	+/-
	population cis	+/-	+	+
Diffraction	rotation	+	–	+
	population cis	–	+	+

Chapitre 8

Dichroïsme multi-longueurs d'onde^{1,2}

Résumé

En ajustant la longueur d'onde d'observation du dichroïsme photo-induit, il est possible de mettre en évidence la présence d'isomères cis et/ou l'existence de rotation moléculaire dans les échantillons. Des mesures effectuées à température ambiante sur les trois polymères, nous avons pu déduire que :

- Le C6-C11-DMNPAA présentait un alignement important de ses chromophores mais une relaxation fort lente qui traduisait la rigidité de la matrice.
- Le C11-C6-DMNPAA n'a montré qu'une anisotropie négligeable. Ce fait révèle qu'il existe une trop grande mobilité des chromophores dans ce matériau, ce qui empêche l'alignement moléculaire d'avoir lieu en redistribuant les molécules par agitation thermique.
- Dans le PVK:DMNPAA, isomérisation et rotation sont actives.

Ces résultats indiquent que la température de transition vitreuse du composé (T_g) est d'une importance majeure quant au mode de réaction des chromophores face à la lumière. Une basse T_g (sous la température ambiante) autorise une trop grande rotation moléculaire pour que puisse s'établir une orientation stable, alors qu'une T_g élevée fige la distribution imposée par la lumière.

Nous proposons également un modèle phénoménologique afin d'expliquer chacun des comportements observés. Ce modèle est basé sur les constantes de temps de diffusion dans les distributions angulaires des états excités et du niveau fondamental.

1. Les résultats contenus dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans le journal Optics Letters [205].

2. Les expériences que nous avons menées sur le dichroïsme multi-longueurs d'onde ont été réalisées à l'École Normale Supérieure de Cachan (France) sous la précieuse direction du Professeur Dumont.

8.1 Expérience

Aux chapitres précédents (4.2, 5, 6 et 7), nous avons principalement étudié la modification de l'indice de réfraction générée par l'anisotropie photo-induite. Cette dernière produit également du dichroïsme qu'il est intéressant d'analyser. En effet, l'étude de la dynamique de ce phénomène permet de distinguer l'effet de la population cis, de l'orientation moléculaire de l'isomère trans (pour rappel, voir section 4.1 page 73).

Le dichroïsme est la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'angle de polarisation (anisotropie d'absorption). Le principe du dispositif expérimental est exposé à la figure 8.1. Un faisceau de pompage, linéairement polarisé induit de l'anisotropie dans l'échantillon. Un second faisceau, non polarisé, sonde la densité optique du film. Les composantes de polarisation parallèle et orthogonale à celle du faisceau pompe sont ensuite séparées à l'aide d'un prisme de Wollaston avant d'être détectées distinctement.

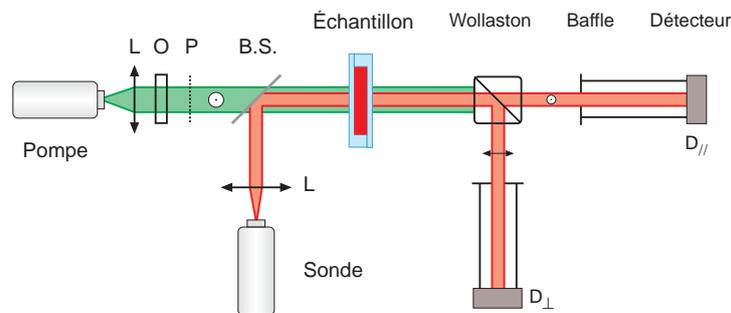


FIG. 8.1 – Schéma du principe de la mesure du dichroïsme photo-induit. Légende : L : lentille, O : obturateur, P : polariseur, $B.S.$: séparateur de faisceau, $D_{//}$: détecteur pour la polarisation parallèle à celle du faisceau pompe, D_{\perp} : détecteur pour la polarisation perpendiculaire à celle du faisceau pompe.

Afin de pouvoir effectuer notre étude sur une large gamme de longueurs d'onde, le dispositif que nous avons utilisé a été fortement modifié [124]. Sa représentation schématique est détaillée à la figure 8.2 page suivante. Le faisceau sonde, issu d'une source à large bande (lampe au xénon) voit son spectre étalé par un prisme. La sélection des longueurs d'onde de sonde se fait à l'aide d'un monochromateur dont la fente d'entrée a été remplacée par une plaque possédant cinq ouvertures. Une roue à fentes, tournant devant l'entrée du monochromateur, permet le balayage successif et répétitif de ces longueurs d'onde. À la sortie du monochromateur, un obturateur n'envoie le faisceau sonde sur l'échantillon qu'aux moments précis des mesures. Ce dernier mécanisme évite le pompage intempestif de l'échantillon par le faisceau sonde. Un séparateur de faisceau prélève une partie de la sonde et la dirige vers une cellule de détection qui permet de calibrer l'intensité incidente. Après la traversée de l'échantillon, se trouve le prisme de Wollaston

séparant les polarisations parallèle et orthogonale vis-à-vis de la polarisation du faisceau de pompage. Ce faisceau de pompage provient, quant à lui, d'un laser à argon. Sa longueur d'onde est de 514 nm, et son intensité de 20 mW/cm².

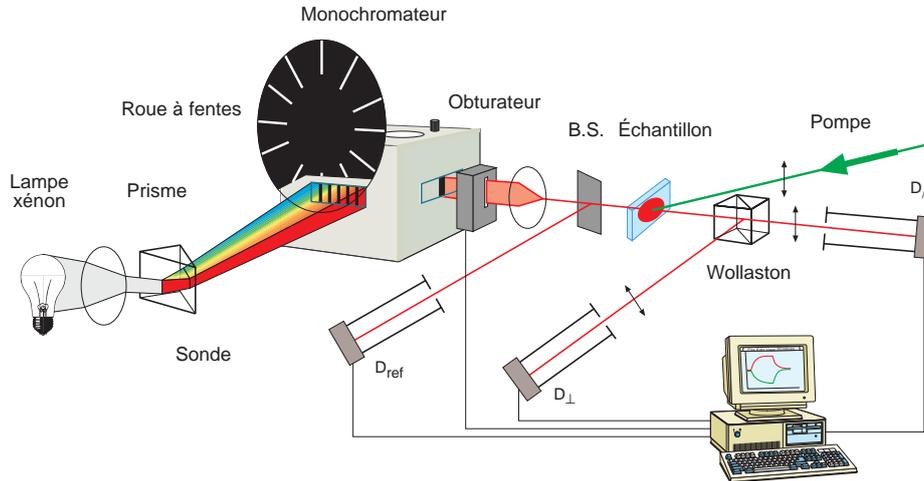


FIG. 8.2 – Dispositif expérimental permettant la mesure à plusieurs longueurs d'onde du dichroïsme photo-induit.

Le séquençage du signal de mesure est constitué de six plateaux correspondant aux cinq longueurs d'onde de sonde plus une mesure de l'intensité diffuse. Ces six plateaux sont compris dans un temps de 25 ms. Ce cycle se répète à la cadence de l'obturateur. Celle-ci est changée au cours de la mesure : très rapide au début pour observer les modifications initiales (obturateur constamment ouvert, cadence 25 ms), le temps de répétition s'allonge progressivement jusqu'à plusieurs minutes lorsque la densité optique sature et n'évolue pratiquement plus.

Dans un autre mode d'utilisation, ce dispositif permet également d'étudier le spectre d'absorption avant, pendant et après le pompage de l'échantillon par le faisceau du laser à argon. Pour ce faire, la dynamique temporelle est abandonnée au profit d'une modification de la longueur d'onde sélectionnée au monochromateur. Un balayage de l'entièreté du spectre est ainsi effectué par groupe de cinq longueurs d'onde.

L'analyse du signal de l'intensité transmise permet de calculer la densité optique longitudinale et transversale par rapport à la géométrie imposée par la polarisation du faisceau de pompage :

$$DO_{\lambda}(t) = \log \left(\frac{S_{\lambda} - S_z}{R_{\lambda} - R_z} \right)_{\text{verre nu}} - \log \left(\frac{S_{\lambda}(t) - S_z(t)}{R_{\lambda}(t) - R_z(t)} \right)_{\text{échantillon}} . \quad (8.1)$$

L'indice z représente la mesure de la lumière diffuse effectuée en l'absence de faisceau sonde. R_{λ} et R_z indiquent des valeurs relevées au détecteur de

référence. Les signaux mesurés sur le « verre nu » correspondent à une calibration de l'instrument effectuée sans polymère déposé sur l'échantillon. Ceux-ci sont moyennés sur plusieurs secondes afin d'avoir une mesure précise.

Il est également possible de calculer la densité optique moyenne (T_0) ainsi que l'anisotropie relative (P_2) qui sont données respectivement par :

$$T_0 = (DO_{\parallel} + 2DO_{\perp}) / 3 ; \quad (8.2)$$

$$P_2 = (DO_{\parallel} - DO_{\perp}) / (DO_{\parallel} + 2DO_{\perp}) . \quad (8.3)$$

Cette dernière formule n'est autre que le dichroïsme divisé par la densité optique moyenne (voir références 206 et 124 pour de plus amples détails).

8.2 Observations et discussion

Nous avons réalisé des mesures de dichroïsme photo-induit sur les trois composés suivants : C6-C11-DMNPAA, C11-C6-DMNPAA et PVK:DMNPAA. Les échantillons, préparés par pressage à chaud, ont été fabriqués avec la plus faible épaisseur possible (de 2 à 10 μm) afin d'assurer une bonne transmission du faisceau sonde.

Les cinq longueurs d'onde de sonde qui ont été employées sont : 370, 433, 467, 515 et 572 nm. Celles-ci ont été sélectionnées afin d'avoir le meilleur recouvrement possible de la partie utile du spectre d'absorption du DMNPAA (voir figure 3.27 page 64).

Nous allons tout d'abord discuter individuellement les résultats observés sur les différents polymères pour ensuite comparer leur comportement.

8.2.1 C6-C11-DMNPAA

La figure 8.3 page suivante, présente l'évolution temporelle des composantes parallèle et perpendiculaire de la densité optique lors du pompage ainsi que durant la relaxation des échantillons. Il est à remarquer que la dynamique des densités optiques est très sensible à la longueur d'onde d'analyse.

Nous remarquons qu'à 515 ainsi qu'à 572 nm, les densités optiques perpendiculaire et parallèle évoluent en sens opposé. Ceci est une réaction typiquement observée lorsque qu'il se produit une accumulation d'isomères trans dans la direction perpendiculaire. Néanmoins, cette séparation ne constitue pas une preuve suffisante de la présence de réorientation moléculaire.

En effet, l'isomérisation trans-cis sans réorientation moléculaire peut également donner lieu à ce type de figure si l'on considère que les moments dipolaires en configuration trans et cis sont donnés par la figure 8.4(a). Dans ces conditions, en passant dans leur conformation cis, les molécules optiquement

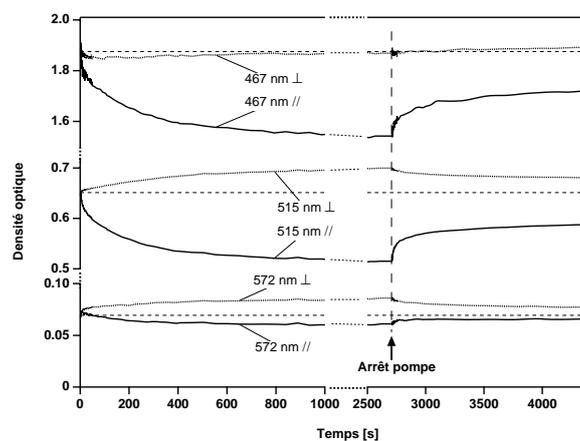


FIG. 8.3 – Dynamique des composantes perpendiculaire et parallèle de la densité optique du C6-C11-DMNPAA. La polarisation sonde ainsi que la longueur d'onde sont inscrites près des courbes concernées. La ligne discontinue représente la densité optique initiale isotrope.

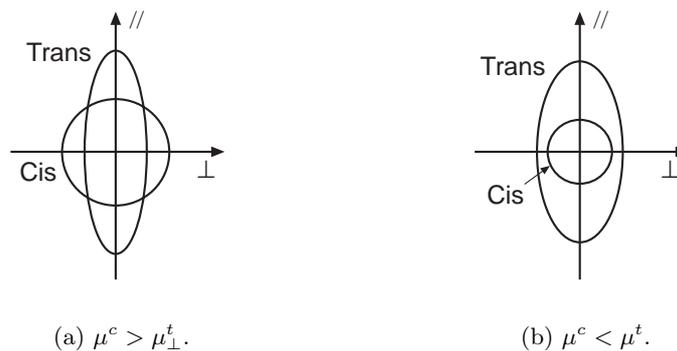


FIG. 8.4 – Moments dipolaires trans et cis pour deux longueurs d'onde de sonde.

actives font diminuer l'absorption selon cette direction alors que, orthogonalement, les isomères cis ont une absorption plus importante que les trans, ce qui fait augmenter la densité optique perpendiculaire. Ces hypothèses, ne faisant intervenir que l'isomérisation, sont parfaitement vraisemblables et aboutissent à un comportement identique à celui observé.

Afin de prouver de façon univoque que la réorientation moléculaire a bien lieu, il est nécessaire d'étudier la dynamique de la densité optique aux différentes longueurs d'onde. Le plus évident étant de voir apparaître dans les courbes de densité optique un renversement de la pente durant le pompage. Ceci peut être observé si les moments dipolaires de l'isomère cis sont inférieurs à ceux de la forme trans (figure 8.4(b)). C'est le changement de longueur d'onde qui permet le passage de la configuration présentée à la figure 8.4(a) page précédente à celle de la figure 8.4(b).

Le renversement de pente indique alors l'existence de phénomènes antagonistes agissant sur l'absorption du matériau. Étant donné que l'isomérisation trans-cis est toujours présente, ce renversement provient de la réorientation moléculaire venant à l'encontre de la diminution de densité optique induit par l'isomérisation sélective.

Le changement de densité optique induit par l'accumulation d'isomères cis et la réorientation moléculaire peuvent avoir le même signe. Dans ce cas, aucun renversement ne sera observable puisque les phénomènes seront concordants. Il est donc nécessaire d'ajuster finement la longueur d'onde de sonde de manière à trouver une valeur pour laquelle ces mécanismes s'opposent. L'absorption des isomères trans et cis variant avec la longueur d'onde, il est possible d'amplifier un phénomène par rapport à l'autre ou d'inverser son action : décoloration plutôt qu'assombrissement.

C'est effectivement ce qu'il se produit à 467 nm (figure 8.3 page précédente), où nous pouvons voir que la densité optique perpendiculaire décroît dans la première centaine de secondes pour retrouver par la suite son niveau originel. La composante parallèle diminue, quant à elle, de façon monotone pendant toute la durée du pompage optique. L'interprétation de ce comportement est la suivante : les isomères cis décolorent l'échantillon lorsque le laser argon entame l'isomérisation, le pompage sélectif est visible puisque la densité optique parallèle est plus sensible à l'illumination ; après une centaine de secondes, la redistribution moléculaire devient prédominante. Dans ces conditions, les axes de transition se retrouvent dans une position perpendiculaire à la polarisation du faisceau pompe, la densité optique parallèle continue à décroître alors que la perpendiculaire augmente à nouveau. Les dynamiques observées à 515 et 572 nm sont en accord avec cette analyse.

Pour les trois longueurs d'onde présentées, la relaxation après le pompage possède une constante de temps très longue vu que l'anisotropie n'a pas complètement disparu après 2000 secondes. Ceci est également une indication en faveur de la réorientation moléculaire. À 467 nm, la densité optique perpendiculaire repasse très rapidement au-dessus de son niveau originel. Ce fait

est dû à la relaxation rapide des isomères cis vers trans après l'arrêt du pompage. La constante de temps longue est le fruit de l'orientation moléculaire qui est conservée en raison de la rigidité de la matrice de polymère utilisée. Rappelons que la température de transition vitreuse du C6-C11-DMNPAA est de 56°C, largement au-dessus de la température ambiante.

Un troisième argument prouvant l'existence de la réorientation moléculaire apparaît lors de la comparaison de l'anisotropie relative (P_2) avec la densité optique moyenne (T_0). Ces courbes expérimentales, présentées à la figure 8.5, montrent en effet que l'anisotropie croît et relaxe beaucoup plus lentement que la densité optique moyenne. Ceci s'explique par le fait que les molécules trans, lorsqu'elles se réorientent, ne causent pas de changement dans la densité optique moyenne alors qu'elles induisent de l'anisotropie. Nous constatons donc que le mécanisme d'orientation moléculaire dans ce polymère est beaucoup plus lent que l'isomérisation.

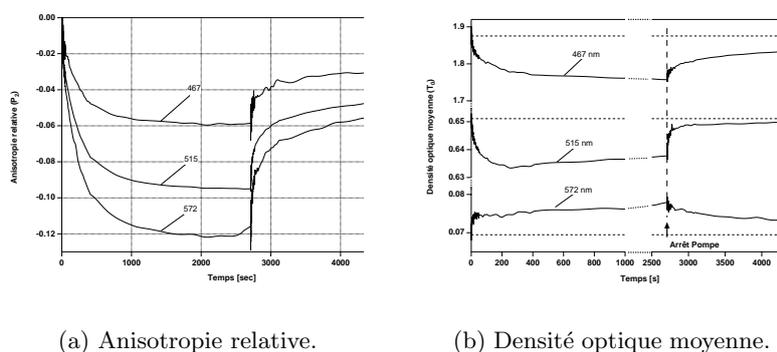


FIG. 8.5 – *Comparaison entre la dynamique de l'anisotropie relative et la densité optique moyenne du C6-C11-DMNPAA. Les lignes discontinues représentent les niveaux initiaux.*

8.2.2 C11-C6-DMNPAA

En ce qui concerne le C11-C6-DMNPAA, le comportement de la densité optique est assez similaire pour toutes les longueurs d'ondes étudiées. Comme il est montré à la figure 8.6 page suivante, les composantes parallèle et perpendiculaire atteignent un plateau endéans les 50 secondes. Comparativement aux autres polymères, le C11-C6-DMNPAA ne présente qu'un très faible dichroïsme et ceci, même au démarrage du pompage (voir figure 8.9 page 145).

Cette anisotropie (écart entre les courbes // et \perp) disparaît presque instantanément après l'extinction du laser argon.

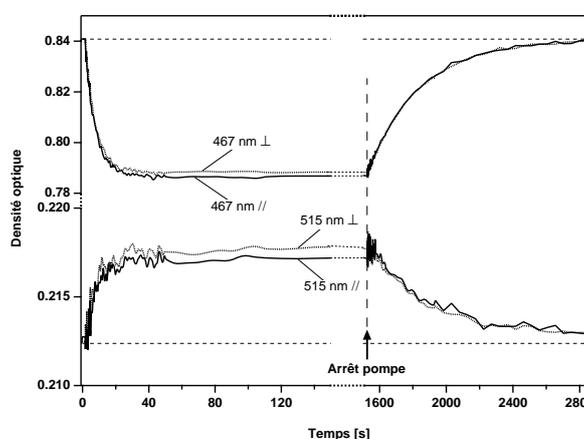


FIG. 8.6 – *Dynamique des composantes perpendiculaire et parallèle de la densité optique du C11-C6-DMNPAA. La polarisation sonde ainsi que la longueur d'onde sont inscrites près des courbes concernées. La ligne discontinue représente la densité optique initiale isotrope.*

Le modèle du pompage optique développé par Dumont et al. à la référence 142 a révélé que, lorsque l'isomérisation sélective était la seule à agir dans l'échantillon, la variation initiale de la densité optique perpendiculaire devait être un tiers de la parallèle. Ce rapport peut augmenter par la suite si l'intensité de pompage est telle qu'elle sature le processus d'isomérisation. Ceci n'est pas le cas de nos observations pour lesquelles le rapport est constamment proche de l'unité. Donc, si l'échantillon de C11-C6-DMNPAA reste à ce point isotrope, c'est parce qu'il existe un autre mécanisme perturbant l'isomérisation sélective.

La température de transition vitreuse du C11-C6-DMNPAA est de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, les échantillons sont donc visqueux à température ambiante. Ainsi, il apparaît que la diffusion thermique désorganise la distribution angulaire des molécules, empêchant toute orientation stable des isomères trans en homogénéisant la répartition des trans aussi vite que celle des cis. Les chromophores sont entièrement libres de tourner malgré la liaison chimique C6 les atta-

chant à la chaîne moléculaire principale. Cette dernière possède elle-même une grande souplesse autorisant sa redistribution en fonction des contraintes.

En comparant le comportement des densités optiques à 467 nm et à 515 nm (figure 8.6), nous pouvons remarquer que la variation possède des signes opposés. Ceci indique que ces longueurs d'onde sont de part et d'autre du point isobestique³. Ce dernier a été mesuré sur les autres polymères à 535 nm pour le C6-C11-DMNPAA et 525 nm pour le PVK:DMNPAA (voir figure 8.10 page 146). Il est relativement surprenant que ce point isobestique soit si éloigné d'un composé à l'autre alors qu'ils contiennent tous le même colorant azoïque. Ceci est le signe d'une interaction entre le chromophore et la matrice de polymère, effet Stark, que l'on peut comparer au solvatochromisme⁴ se présentant en solution.

8.2.3 PVK:DMNPAA

Dans le cas du PVK:DMNPAA (figure 8.7 page suivante), la situation est bien moins évidente : nous n'avons pas observé de renversement dans les courbes de densité optique (il en existe peut-être une dans les premières secondes à 515 nm, mais celle-ci se trouve confondue parmi le bruit expérimental). Cependant, durant la relaxation, la densité optique parallèle possède une constante de temps rapide qui n'apparaît pas dans les courbes perpendiculaires. À 571 nm, cette composante rapide montre même un signe opposé à la relaxation à long terme. Ceci provient des isomères cis, placés parallèlement à la polarisation de pompage, qui relaxent rapidement dans leur forme trans lorsque le faisceau argon s'éteint. La diffusion thermique est à l'origine de la seconde constante de temps, prouvant l'existence de la réorientation moléculaire dans ce composé.

La dynamique de l'anisotropie relative (P_2) présentée à la figure 8.8(a) page 144, montre que la redistribution angulaire existe également dans le PVK:DMNPAA. En effet, deux constantes de temps très marquées sont visibles lors du pompage ainsi que durant la relaxation (cassure dans les courbes après 50 secondes). Néanmoins, pour la majorité des molécules, la réorientation par diffusion thermique dans l'état trans est très rapide, seule une faible quantité reste alignée 30 minutes après l'arrêt de la pompe. Cette différence dans le temps de relaxation des molécules provient du fait que la mobilité angulaire des chromophores est très hétérogène dans les polymères [142].

L'analyse de la densité optique moyenne (T_0) démontre que la variation ne peut être expliquée uniquement avec deux niveaux (fondamental et excité). Ceci est visible à la figure 8.8(b) page 144, où l'on constate que les courbes à 433 et 370 nm se croisent alors que les signaux devraient être proportionnels. Une partie non négligeable de la population se trouve donc

3. Longueur d'onde pour laquelle il y a inversion du signe de la variation d'absorption photo-induite.

4. Variation de l'absorption en fonction de la polarité du solvant.

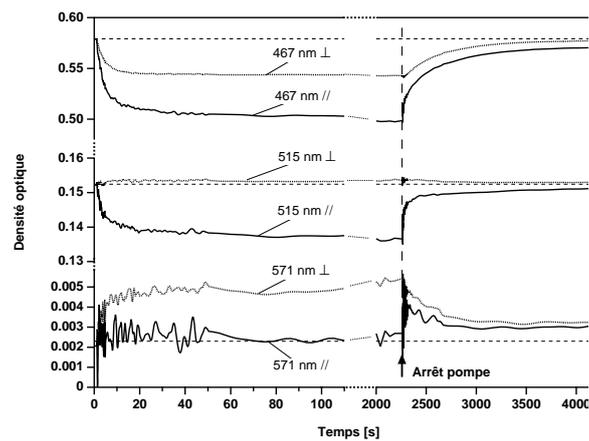
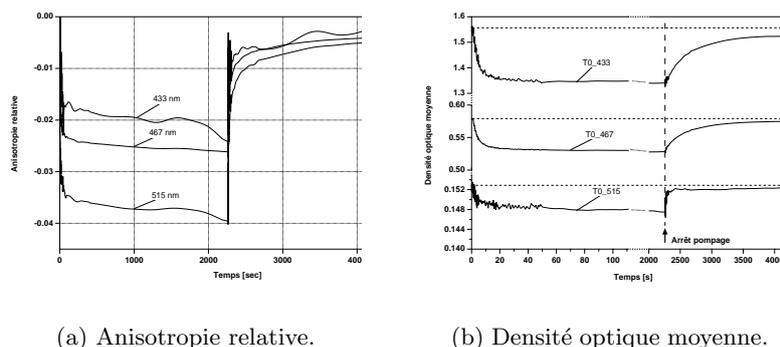


FIG. 8.7 – Dynamique des composantes perpendiculaire et parallèle de la densité optique du PVK:DMNPAA. La polarisation sonde ainsi que la longueur d'onde sont inscrites près des courbes concernées. La ligne discontinue représente la densité optique initiale isotrope.



(a) Anisotropie relative.

(b) Densité optique moyenne.

FIG. 8.8 – *Dynamique de l'anisotropie relative et la densité optique moyenne du PVK:DMNPAA. Les lignes discontinues représentent les niveaux initiaux.*

dans un troisième état pendant le pompage optique. Il peut s'agir d'un état triplet, d'un complexe à transfert de charge réalisé avec le PVK où encore d'une troisième espèce actuellement indéterminée.

8.2.4 Comparaisons

Afin de pouvoir confronter le dichroïsme des trois polymères, nous avons tracé à la figure 8.9 page suivante, l'anisotropie relative (P_2) à 515 nm. Comme nous l'avons mentionné antérieurement, le C11-C6-DMNPAA ne présente qu'une très faible anisotropie. Le composé manifestant la plus grande anisotropie relative n'est pas celui où les chromophores sont simplement dispersés dans la matrice (PVK:DMNPAA), mais celui possédant la plus haute température de transition vitreuse : le C6-C11-DMNPAA.

Nous avons enregistré les spectres d'absorption des échantillons de C6-C11-DMNPAA ainsi que de PVK:DMNPAA avant le pompage optique, 30 minutes après l'allumage du faisceau argon et 60 minutes après son extinction c'est-à-dire, à la fin de la relaxation. La densité optique moyenne a été tracée aux graphiques 8.10(a) et 8.10(b) page 146. Afin de bien mettre en évidence les écarts au spectre observés avant le pompage, nous avons dessiné ceux-ci aux figures 8.10(c) et 8.10(d). Le dispositif expérimental ne nous permettant pas de mesurer des densités optiques supérieures à 4, nous n'avons pas eu accès aux longueurs d'onde inférieures à 450 nm pour le C6-C11-DMNPAA.

Ce type de mesure permet de déterminer avec précision la position du point isobestique, ce dont nous avons traité précédemment. Nous pouvons

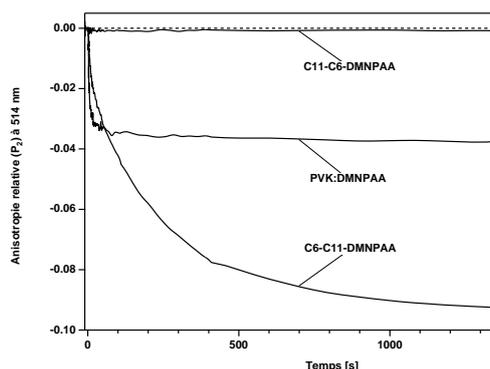


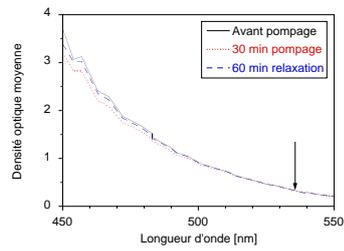
FIG. 8.9 – Comparaison, pour les trois polymères, de la dynamique ainsi que de l'amplitude finale de l'anisotropie relative.

également voir que, pour le PVK:DMNPAA, la relaxation après 60 minutes est quasi complète. Il n'existe pratiquement plus d'écart au spectre original. Ceci montre que le processus est entièrement réversible et qu'il n'y a pas photo-dégradation du matériau. Le C6-C11-DMNPAA possédant des constantes de temps de relaxation plus longues, il reste une certaine décoloration après 60 minutes de relaxation, mais aucun décalage de spectre n'est visible ce qui semble également indiquer qu'il n'y a pas d'altération permanente de la structure chimique du composé. Ceci rejoint les expériences holographiques effectuées sur ce composé, où nous avons toujours réussi à effacer complètement le réseau inscrit par un chauffage modéré de l'échantillon.

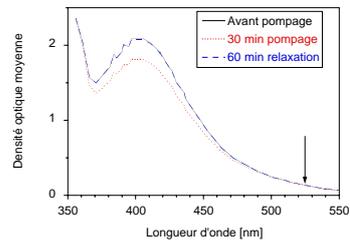
8.3 Modèle phénoménologique de diffusion

L'anisotropie peut être discutée en terme de rotation des chromophores dans leur état fondamental et excité.

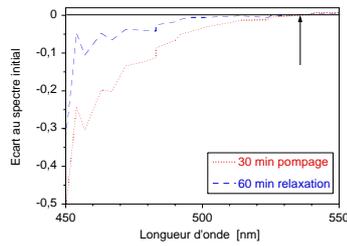
Dans le cadre de ce modèle, nous entendons par « état excité » non seulement les molécules dans leur configuration cis, mais aussi pendant leur isomérisation (que ce soit trans-cis ou cis-trans), ainsi qu'un court instant après leur relaxation, lorsqu'elles possèdent encore de l'énergie vibrationnelle. S'il existe un troisième état moléculaire (triplet, dégradation, ...), ce dernier est inclus dans l'état excité. Dans ces conditions, le niveau fon-



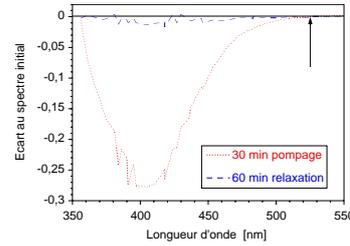
(a) Spectre C6-C11-DMNPAA.



(b) Spectre PVK:DMNPAA.



(c) Écart au spectre C6-C11-DMNPAA.



(d) Écart au spectre PVK:DMNPAA.

FIG. 8.10 – Modification de la densité optique moyenne des composés C6-C11-DMNPAA et PVK:DMNPAA suite à l'illumination. Mesures durant pompage et après relaxation. Écarts par rapport aux spectres enregistrés avant pompage. Les flèches indiquent le point isobestique.

damental ne contient que les chromophores n'ayant pas absorbé de photon depuis un certain temps.

La rotation moléculaire est assurée, d'une part, par les mécanismes d'isomérisation trans-cis et cis-trans qui autorisent une certaine mobilité angulaire et, d'autre part, par la diffusion angulaire résultant de l'agitation thermique (mouvement brownien).

La compétition entre le processus de diffusion et le pompage optique est présenté de façon phénoménologique à la figure 8.11 page suivante. Avant le pompage optique (figure 8.11(a)), toutes les molécules sont dans leur état fondamental (trans) et la distribution est isotrope par rapport au $\cos \theta$ (pour le référentiel, voir la figure 5.4(b) page 90). Lorsque le faisceau argon arrive sur l'échantillon, l'isomérisation sélective excite les molécules trans selon une loi en $\cos^2 \theta$ (figure 8.11(b)). La diffusion angulaire faisant tourner les chromophores, qu'ils soient dans leur état fondamental ou dans leur état excité, ce mécanisme lisse les distributions angulaires: la bosse s'aplatit et la dépression se remplit.

Après cette première phase, les molécules précédemment excitées rejoignent leur état fondamental. Leur distribution angulaire ayant changé, ces dernières vont accroître les épaulements de la distribution de l'état fondamental.

Suite aux multiples cycles excitation-relaxation que subissent les chromophores, trois cas extrêmes sont à envisager :

- Les deux mécanismes d'orientation moléculaire (rotation par isomérisation et par diffusion thermique) sont négligeables, seule l'isomérisation sélective est perceptible. Lorsque le faisceau pompe est allumé, l'anisotropie croît dans un premier temps jusqu'à ce que se produise une saturation de la transition du niveau fondamental vers l'état excité. En éteignant la pompe, l'anisotropie disparaît à la même vitesse que la population du niveau excité.
- La rotation moléculaire du niveau excité est plus rapide que celle du niveau fondamental. La bosse s'étale plus rapidement que la dépression ne se remplit. L'anisotropie du niveau fondamental augmente alors jusqu'à ce que la pompe soit éteinte. Lorsque les molécules se sont relaxées, la distribution de l'état fondamental apparaît complètement distordue comme le montre la figure 8.11(c). Ceci est le cas du composé C6-C11-DMNPAA. S'il n'existe pas de diffusion dans le niveau fondamental, l'anisotropie photo-induite est importante, même si la diffusion de l'état excité est lente. Ceci a déjà été observé pour des polymères dont la température de transition vitreuse est très élevée [142].
- Lorsque la rotation moléculaire dans les deux états est plus rapide que l'isomérisation sélective, la bosse diminue et la dépression se remplit aussitôt créée. L'anisotropie n'évolue pas de la situation présentée à la figure 8.11(b), bien que la proportion de molécules excitées puisse aug-

menter. Lorsque le faisceau pompe s'éteint, la diffusion élimine toute trace d'anisotropie en lissant les distributions. On se retrouve alors dans la situation totalement isotrope schématisée à la figure 8.11(d). Dans ces conditions, nous pouvons obtenir une variation de l'indice de réfraction (causée par les différentes populations) mais pas du dichroïsme ni de la biréfringence. Le comportement que nous venons d'envisager explique parfaitement les observations que nous avons effectuées sur le composé C11-C6-DMNPAA qui est visqueux à température ambiante.

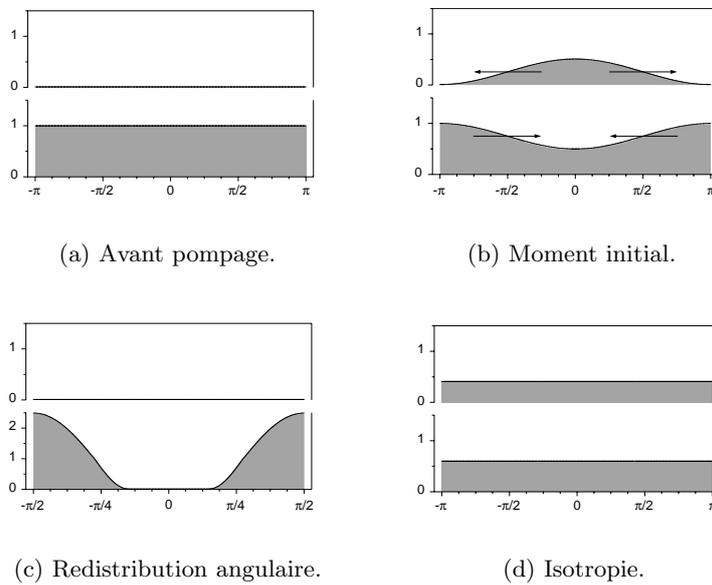


FIG. 8.11 – Schémas des distributions angulaires (nombre de molécules par unité d'angle solide) des états fondamentaux (bas) et excités (haut) en fonction du $\cos \theta$ (c'est la valeur de θ qui a été portée en abscisse pour une interprétation plus aisée). a) Situation avant le pompage optique, la distribution est isotrope. b) Lorsque l'on allume la pompe, l'isomérisation sélective induit une distribution en $\cos^2 \theta$. Les flèches indiquent la tendance qu'ont les molécules à diffuser dans chacun des niveaux. c) Anisotropie rémanente après la fin du pompage et la relaxation des molécules lorsque la diffusion angulaire est lente dans le niveau fondamental. d) Population directement après l'arrêt de la pompe lorsque la diffusion angulaire dans les deux états est plus rapide que l'isomérisation sélective. Il n'y a pas d'anisotropie.

Nous envisageons de construire un modèle mathématique rigoureux sur les bases que nous venons d'énoncer. Il serait alors possible d'interpoler les données expérimentales relatives au dichroïsme photo-induit et de déterminer les constantes de temps de diffusion.

Le tableau 8.1, reprend de manière succincte les résultats que nous avons obtenus tout au long de ce travail. On peut y remarquer que les conclusions auxquelles nous avons abouti sont tout à fait cohérentes d'une expérience à l'autre. Les incompatibilités entre les résultats expérimentaux et les modèles théoriques développés (symbolisées par un point d'interrogation) ont pu être expliquées.

TAB. 8.1 – *Synoptique des différents résultats expérimentaux. Légende pour les quatre dernières lignes :*

+ : présence du phénomène,

– : absence du phénomène,

+/- : indétermination.

Expérience	Interprétation	C6-C11-DMNPAA	C11-C6-DMNPAA	PVK:DMNPAA
Température	biréfringence	+	–	+
	diffraction	+	+?	+
Intensité	biréfringence	+	+?	+/-
	diffraction	+	+/-?	+/-
Amplitude	rotation	+	–	+
	population cis	–	+	+
Absorption	rotation	+	–	+/-
	population cis	+/-	+	+
Diffraction	rotation	+	–	+
	population cis	–	+	+
Dichroïsme	rotation	+	–	+
	population cis	–	+	+

Conclusion générale

Tout au long de ce travail, nous avons été guidé par la volonté de mieux comprendre les mécanismes microscopiques régissant l'enregistrement holographique réversible dans les polymères contenant des colorants azoïques. Ceci nous a amené, d'une part, à effectuer un important travail bibliographique et, d'autre part, à orienter nos études de la photoréfractivité à l'anisotropie photo-induite.

La photoréfractivité dans les composés organiques étant un sujet de recherche particulièrement prometteur, de nombreux laboratoires de par le monde ont focalisé leur attention sur ce phénomène. Ceci a donné lieu à une abondante littérature scientifique ainsi qu'à une évolution très rapide de l'interprétation du processus.

Notre travail expérimental a débuté avec la fabrication de films de polymère à partir des produits synthétisés. Les avantages et les inconvénients de trois méthodes ont été détaillés pour aboutir à la production d'échantillons d'excellente qualité optique. L'obtention de matériaux photoréfractifs passant généralement par l'orientation des chromophores, nous avons réalisé celle-ci par l'application d'un champ électrique externe.

Lors de l'étude en solution de molécules optiquement actives, nous avons tenté de mettre en évidence leur propriété électro-optique par plusieurs techniques. Cependant, il est apparu que la phase liquide n'était pas adaptée à une telle caractérisation. Nous avons néanmoins pu étudier la déformation du front d'onde auto-induite ainsi que la photosensibilité des colorants.

La photoréfractivité requiert différents processus pour se manifester dans un matériau. Nous avons donc entrepris une analyse distincte de ces mécanismes pour des matrices de polymère dopées. Le coefficient électro-optique a été mesuré de deux manières de façon à certifier les valeurs obtenues. Nous avons ainsi pu remarquer que l'électrostriction était une source d'erreur importante et que certains coefficients devaient être révisés. Ceci a eu des implications directes sur l'interprétation du mécanisme photoréfractif. Nous avons également mesuré la photoconductivité en fonction de la nature du dopant pour justifier notre emploi de la dinitrofluorénone.

Les techniques holographiques que nous avons mises en œuvre pour déterminer la nature du réseau holographique ont révélé que, dans nos échantillons, le mécanisme photoréfractif n'apparaissait pas comme dominant. La

raison était que le champ électrique externe, appliqué au polymère, n'avait pas une amplitude suffisante pour générer un champ de charge-espace appréciable. Nous n'avons pas pu accroître la valeur de ce champ en raison des décharges diélectriques survenant alors et détruisant les échantillons. Néanmoins, nous avons pu préciser que l'enregistrement holographique que nous observions était causé par la photo-orientation des chromophores. Ce phénomène, fort proche de la photoréfractivité dans les polymères, a donc été investigué.

Anisotropie photo-induite et photoréfractivité, bien qu'étant des phénomènes différents, sont intimement liés. Ainsi, ils apparaissent tous deux dans les polymères contenant des colorants azoïques et induisent une orientation moléculaire ; ils permettent l'enregistrement holographique mais l'anisotropie ne nécessite pas l'application d'un champ électrique externe. Nous avons dès lors dirigé nos études vers une meilleure connaissance des mécanismes moléculaires aboutissant à la biréfringence photo-induite. A cette fin, nous avons employé trois polymères contenant chacun le même chromophore. Ce dernier étant inséré dans la matrice de manière spécifique, nous avons pu analyser l'effet de l'environnement sur son comportement.

En raison de la présence d'anisotropie résiduelle, la mesure de la biréfringence photo-induite dans nos échantillons a demandé l'établissement d'une modélisation théorique des films de polymère. Nous avons également mis au point une méthodologie de mesure nous permettant de nous affranchir de cette biréfringence naturelle et de calculer directement la partie dynamique.

La température de transition vitreuse est souvent mentionnée comme étant une charnière pour l'orientation moléculaire photo-induite. Afin de vérifier cette assertion, nous avons effectué une étude de l'influence de la température sur ce mécanisme. Un modèle mathématique a été établi et il est apparu que nous pouvions interpoler les données expérimentales de la biréfringence mais aussi de l'efficacité de diffraction. Ceci nous a permis de définir des paramètres caractérisant les matériaux et de démontrer que, si la température de transition vitreuse est importante, elle n'entraîne néanmoins pas de modification dans le comportement des échantillons.

Notre modélisation permettant l'étude du comportement en fonction de l'intensité d'écriture, nous avons confronté les mesures expérimentales aux prévisions théoriques. Aux faibles puissances, un bon accord a été obtenu. Pour les intensités élevées, nous avons cependant observé une divergence pouvant s'expliquer par l'apport d'énergie qu'entraîne l'absorption des faisceaux de pompage. Nous avons également relevé une surprenante incompatibilité entre les paramètres d'interpolation de la biréfringence et de diffraction pour un de nos composés (le C11-C6-DMNPAA). Celle-ci nous a donc amené à étudier de manière plus approfondie le mécanisme induisant l'anisotropie.

Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode originale consistant à analyser les caractéristiques de réseaux holographiques inscrits pour diverses polarisations d'écriture. L'amplitude de modulation de l'hologramme, le rapport

entre le réseau d'indice et d'absorption ainsi que l'efficacité de diffraction en fonction de la polarisation de lecture nous ont apporté des informations spécifiques. Nous avons ainsi pu déterminer que l'enregistrement holographique dans les trois composés utilisés était généré de manières différentes. Dans le C6-C11-DMNPAA, celle-ci survient par l'orientation des chromophores ; dans le C11-C6-DMNPAA, c'est la présence d'isomères cis qui induit une variation de l'indice alors que pour le PVK:DMNPAA, ces deux mécanismes sont présents. Ceci nous a permis d'expliquer l'incohérence observée entre les valeurs de biréfringence et d'efficacité de diffraction pour le C11-C6-DMNPAA.

Afin de conforter nos résultats expérimentaux, nous avons réalisé des mesures de dichroïsme multi-longueurs d'onde. En plus de confirmer notre étude précédente, cette technique nous a appris, entre autres, que si le C11-C6-DMNPAA ne présentait pas d'orientation moléculaire stable, c'était en raison d'une trop grande mobilité des chromophores qui peuvent se désordonner de manière très rapide par diffusion thermique. Ceci rejoint l'étude que nous avons menée en fonction de la température puisque, si ce polymère manifeste ce comportement, c'est parce que sa température de transition vitreuse est très basse.

L'ensemble de ce travail apporte de nouvelles informations concernant l'anisotropie photo-induite. Par une compréhension plus précise des mécanismes régissant la photo-orientation moléculaire, nous avons ouvert des perspectives quant à l'optimisation des figures de mérite. Celles-ci peuvent aboutir à la synthèse de nouveaux composés efficaces pour l'enregistrement holographique. Notre étude a montré de manière claire que, si les chromophores sont responsables de la sensibilité des composés, leur environnement global (la matrice de polymère, la nature de la liaison et certains paramètres extérieurs) influence fortement l'amplitude observée ainsi que leur comportement microscopique.

Bibliographie

- [1] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein et K. Nassau; « Optically induced refractive index inhomogeneities in LiNbO_3 and LiTaO_3 »; *Applied Physics Letters*; vol. 9(1), pages 72–74 (juillet 1966). [1.1](#)
- [2] F. S. Chen, J. T. LaMacchia et D. B. Fraser; « Holographic storage in lithium niobate »; *Applied Physics Letters*; vol. 13(7), pages 223–224 (octobre 1968). [1.1](#)
- [3] F. S. Chen; « Optically induced change of refractive indices in LiNbO_3 and LiTaO_3 »; *Journal of Applied Physics*; vol. 40(8), pages 3389–3396 (juillet 1969). [1.1](#)
- [4] D. L. Staebler et J. J. Amodei; « Coupled-wave analysis of holographic storage in LiNbO_3 »; *Journal of Applied Physics*; vol. 43(3), pages 1042–1049 (mars 1972). [1.1](#)
- [5] Y. Ninomiya; « Recording characteristics of volume holograms »; *Journal of the Optical Society of America*; vol. 63(9), pages 1124–1130 (septembre 1973). [1.1](#)
- [6] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin et V. L. Vinetskii; « Holographic storage in electrooptic crystals. II. Beam coupling - Light amplification »; *Ferroelectrics*; vol. 22, pages 961–964 (1979). [1.1](#)
- [7] L. Young, M. G. Moharam, F. E. Guibaly et E. Lun; « Hologram writing in lithium niobate: Beam coupling and the transport length in the bulk photovoltaic effect »; *Journal of Applied Physics*; vol. 50(6), pages 4201–4207 (juin 1979). [1.1](#)
- [8] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin et V. L. Vinetskii; « Holographic storage in electrooptic crystals. I. Steady state »; *Ferroelectrics*; vol. 22, pages 949–960 (1979). [1.1](#)
- [9] P. Günter et J. P. Huignard, éditeurs; *Photorefractive Materials and Their Applications I*; vol. 61 de *Topics in Applied Physics*; Springer-Verlag (1988). [1.1](#), [3.3.3](#)

- [10] P. Günter et J. P. Huignard, éditeurs; *Photorefractive Materials and Their Applications II*; vol. 62 de *Topics in Applied Physics*; Springer-Verlag (1989). 1.1
- [11] M. P. Petrov, S. I. Stepanov et A. V. Khomenko; *Photorefractive Crystals in Coherent Optical Systems*; vol. 59 de *Optical Sciences*, éditeur : Theodor Tamir; Springer-Verlag (1991). 1.1
- [12] K. Sutter et P. Günter; « Photorefractive grating in organic crystal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane »; *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 7(12), pages 2274–2278 (1990). 1.1, 3.3.3
- [13] K. Sutter, J. Hulliger et P. Günter; « Photorefractive effect observed in the organic crystal 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine doped with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane »; *Solid State Communications*; vol. 74(8), pages 867–870 (1990). 1.1
- [14] S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg et W. E. Moerner; « Observation of the photorefractive effect in a polymer »; *Physical Review Letters*; vol. 66(14), pages 1846–1849 (avril 1991). 1.1, 1.3.1, 1.3.3, 3.2.3
- [15] W. E. Moerner, C. Walsh, J. C. Scott, S. Ducharme, D. M. Burland, G. C. Bjorklund et R. J. Twieg; « Photorefractivity in doped nonlinear organic polymer »; dans : K. D. Singer, éditeur, « Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IV », vol. 1560 de *SPIE proceedings*; (pages 278–289); SPIE; San Diego, California (juillet 1991). 1.1, 1.3.1, 1.3.3
- [16] J. S. Schildkraut; « Photoconducting electro-optic polymer films »; *Applied Physics Letters*; vol. 58(4), pages 340–342 (1991). 1.1
- [17] S. P. Ducharme, W. E. Moerner, J. C. Scott et R. J. Twieg; « Photorefractive materials »; *Patent n° 5064264* (novembre 1991). 1.1
- [18] M. C. J. M. Donckers, C. A. Walsh, F. Hache, D. M. Burland, W. E. Moerner et R. J. Twieg; « Net two-beam-coupling gain in a polymeric photorefractive material »; *Optics Letters*; vol. 18(13), pages 1044–1046 (1993). 1.1, 1.3.2, 3.3.2
- [19] B. Kippelen, N. Peyghambarian, S. R. Lyon, A. B. Padias et H. K. Hall Jr; « New highly efficient photorefractive polymer composite for optical storage and image-processing applications »; *Electronics Letters*; vol. 29(21), pages 1873–1874 (octobre 1993). 1.1, 1.3.2, 3.3.3, 4.1

- [20] K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon, B. Kippelen et N. Peyghambarian; « A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100% »; *Nature*; vol. 371, pages 497–500 (octobre 1994). [1.1](#), [1.3.2](#), [3.3.3](#), [3.3.3](#), [3.3.3](#), [4.1](#)
- [21] G. G. Malliaras, V. V. Krasnikov, H. J. Bolink et G. Hadziioannou; « Photorefractive polymer composite with net gain and subsecond response at 633 nm »; *Applied Physics Letters*; vol. 65(3), pages 262–264 (1994). [1.1](#), [3.3.3](#)
- [22] T. J. Hall, R. Jaura, L. M. Connors et P. D. Foote; « The photorefractive effect — A review »; *Progress in Quantum Electronics*; vol. 10, pages 77–146 (1985).
- [23] K. Meerholz, B. Kippelen et N. Peyghambarian; *Noncrystalline Organic Photorefractive Materials: Chemistry, Physics, and Applications*; chapitre 15, (pages 571–631); éditeurs : D. L. Wise, G. E. Wnek, D. J. Trantolo, T. M. Cooper, J. D. Gresser ; Marcel Dekker, Inc. (1998).
- [24] H. Hoegl; « On photoelectric effects in polymers and their sensitization by dopants »; *Journal of Physical Chemistry*; vol. 69(3), pages 755–766 (1965). [1.2.1](#)
- [25] H. Bässler; « Localized states and electronic transport in single component organic solids with diagonal disorder »; *Physical State Solid (b)*; vol. 107(9), pages 9–53 (1981). [1.2.1](#)
- [26] D. Haarer; « Photoconductive polymers: Structure, mechanisms and properties »; *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*; vol. 183, pages 197–220 (1990). [1.2.1](#), [1.2.1](#)
- [27] V. S. Mylnikov; *Photoconducting polymers*; vol. 115 de *Advances in Polymer Science*; (pages 1–26); Springer-Verlag (1994). [1.2.1](#)
- [28] J. Mort et G. Pfister; *Electronic properties of polymers*; (pages 215–266); éditeurs : J. Mort et G. Pfister ; John Wiley and Sons (1982). [1.2.1](#)
- [29] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger et F. Wudl; « Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene »; *Science*; vol. 258, pages 1474–1476 (27 décembre 1992). [1.2.1](#)
- [30] B. D. Guenther, M. V. Wood et I. C. Khoo; « Photorefractivity and phase conjugation and thermal wave mixing effects in the visible and near IR spectral region for dye and fullerene C₆₀-doped nematic liquid crystals »; dans : Z. H. Kafafi, éditeur, « Fullerenes and Photonics

- III », vol. 2854 de *SPIE proceedings*; (pages 151–159); SPIE; Denver, Colorado (août 1996). [1.2.1](#)
- [31] Y. Zhang, Y. Cui et P. N. Prasad; « Observation of photorefractivity in a fullerene-doped polymer composite »; *Physical Review*; vol. 46(15), pages 9900–9902 (octobre 1992). [1.2.1](#), [1.3.1](#), [1.3.2](#), [1.3.3](#)
- [32] S. M. Silence, J. C. Scott, F. Hache, E. J. Ginsburg, P. K. Jenkner, R. D. Millre, R. J. Twieg et W. E. Moerner; « Poly(silane)-based high-mobility photorefractive polymers »; *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 10(12), pages 2306–2312 (décembre 1993). [1.2.1](#), [1.3.1](#), [1.3.2](#), [1.3.3](#)
- [33] S. M. Silence, G. C. Bjorklund et W. E. Moerner; « Optical trap activation in a photorefractive polymer »; *Optics Letters*; vol. 19(22), pages 1822–1824 (1994). [1.2.1](#), [1.3.1](#), [1.3.3](#)
- [34] M. E. Orczyk, J. Zieba et P. N. Prasad; « Noelectrooptic nonlocal photorefractive effect in a polymer composite »; *Applied Physics Letters*; vol. 67(3), pages 311–313 (1995). [1.2.1](#), [1.2.2](#), [1.3.3](#)
- [35] G. G. Malliaras, V. V. Krasnikov, H. J. Bolink et G. Hadziioannou; « Space charge field formation in poly(n-vinylcarbazole)-based photorefractive composites »; dans: S. Ducharme et J. W. Stasiak, éditeurs, « Organic Photorefractive Materials and Xerographic Photoreceptors », vol. 2850 de *SPIE proceedings*; (pages 24–32); SPIE; Denver, Colorado (août 1996). [1.2.1](#), [1.3.3](#)
- [36] B. Swedek, P. N. Prasad, Y. Cui, N. Cheng, J. Zieba, J. Winiarz et K.-S. Kim; « Theoretical and experimental studies of photorefractivity in novel polymeric composites »; dans: S. Ducharme et J. W. Stasiak, éditeurs, « Organic Photorefractive Materials and Xerographic Photoreceptors », vol. 2850 de *SPIE proceedings*; (pages 89–99); SPIE; Denver, Colorado (août 1996). [1.2.1](#), [1.3.3](#)
- [37] P. M. Lundquist, C. Poga, R. G. DeVoe, Y. Jia, W. E. Moerner, M.-P. Bernal, H. Coufal, R. K. Grygier, J. A. Hoffnagle, C. M. Jeffersonj, R. M. Macfarlane, R. M. Shelby et G. T. Sicerbox; « Holographic digital data storage in a photorefractive polymer »; *Optics Letters*; vol. 21(12), pages 890–892 (1996). [1.2.1](#), [1.3.2](#), [1.3.3](#)
- [38] W. E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson et R. J. Twieg; « Mechanisms of photorefractivity in polymer composites »; dans: S. Ducharme et J. Stasiak, éditeurs, « Organic Photorefractive Materials and Xerographic Photoreceptors », vol. 2850; (pages 2–13) (1996). [1.2.1](#), [1.3.3](#)

- [39] H. J. Bolink, C. Arts, V. V. Krasnikov, G. G. Malliaras et G. Hadziioannou; « Control of charge trapping in a novel photorefractive composite consisting of a bifunctional molecule based on TPD »; dans : S. Ducharme et J. W. Stasiak, éditeurs, « Organic Photorefractive Materials and Xerographic Photoreceptors », vol. 2850 de *SPIE proceedings*; (pages 69–76); SPIE; Denver, Colorado (août 1996). [1.2.1](#), [1.2.1](#), [1.3.3](#)
- [40] I. C. Khoo; « Holographic grating formation in dye- and fullerene C₆₀-doped nematic liquid-crystal film »; *Optics Letters*; vol. 20(20), pages 2137–2139 (1995). [1.2.1](#), [1.3.3](#)
- [41] L. Onsager; « Initial recombination of ions »; *Physical Review*; vol. 54, pages 554–557 (1938). [1.2.1](#), [1.2.2](#)
- [42] P. Strohmriegl et D. Haarer; « Photoconductivity in polymers. Chemical structures and physical mechanisms »; *Makromolekulare Chemie*; vol. 44, pages 85–94 (1991). [1.2.1](#)
- [43] W. E. Moerner et S. M. Silence; « Polymeric photorefractive materials »; *Chemical Review*; vol. 94(1), pages 127–155 (1994). [1.2.1](#), [3.3.2](#)
- [44] G. G. Malliaras, V. V. Krasnikov, H. J. Bolink et G. Hadziioannou; « Control of charge trapping in a photorefractive polymer »; *Applied Physics Letters*; vol. 66(9), pages 1038–1040 (1995). [1.2.1](#), [1.2.1](#)
- [45] G. G. Malliaras, V. V. Krasnikov, H. J. Bolink et G. Hadziioannou; « Holographic time-of-flight measurements of the hole-drift mobility in a photorefractive polymer »; *Physical Review B*; vol. 52(20), pages R14324–R14327 (1995). [1.2.1](#)
- [46] G. G. Malliaras; *Photorefractivity in Polymers*; Thèse de doctorat; University of Groningen; The Netherlands (décembre 1995). [1.2.1](#), [3.3.1](#), [3.3.2](#)
- [47] J. D. Shalos, A. M. Cox, D. P. West, F. A. Wade, T. A. King et R. D. Blackburn; « Processes limiting the rate of response in photorefractive composites »; *Optics Communications*; vol. 150, pages 230–234 (mai 1998). [1.2.1](#), [3.3.1](#)
- [48] G. Bäuml, S. Schloter, U. Hofmann et D. Haarer; « Correlation between photoconductivity and holographic response time in a photorefractive guest host polymer »; *Optics Communications*; vol. 154, pages 75–78 (août 1998). [1.2.1](#)

- [49] K. Tamura, A. B. Padias, H. K. Hall Jr et N. Peyghambarian; « New polymeric material containing the tricyanovinylcarbazole group for photorefractive applications »; *Applied Physics Letters*; vol. 60(15), pages 1803–1805 (1992). [2.3](#)
- [50] B. Kippelen, K. Tamura, N. Peyghambarian, A. B. Padias et H. K. Hall Jr; « Photorefractive effect in a poled polymer containing the tricyanovinylcarbazole group »; *Journal of Applied Physics*; vol. 74(5), pages 3617–3619 (1993).
- [51] J. L. Brédas et G. B. Street; « Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers »; *Accounts of Chemical Research*; vol. 18, pages 309–315 (1985). [1.2.1](#), [1.2.1](#)
- [52] V. S. Mylnikov; *Photoconducting polymers*; vol. 115 de *Advances in Polymer Science*; (pages 26–53); Springer-Verlag (1994). [1.2.1](#), [1.2.1](#)
- [53] R. G. Kepler, J. M. Zeigler, L. A. Harrah et S. R. Kurtz; « Photocarrier generation and transport in σ -bonded polysilanes »; *Physical Review B*; vol. 35(6), pages 2818–2822 (15 février 1987). [1.2.1](#)
- [54] C. Poga, P. M. Lundquist, V. Lee, R. M. Shelby, R. J. Twieg et D. M. Burland; « Polysiloxane-based photorefractive polymers for digital holographic data storage »; *Applied Physics Letters*; vol. 69(8), pages 1047–1049 (1996). [1.2.1](#), [1.3.1](#)
- [55] S. Schlöter, U. Hofmann, P. Strohmriegel, H.-W. Schidt et D. Haarer; « High-performance polysiloxane-based photorefractive polymers with nonlinear optical azo, stilben, and tolan chromophores »; *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 15(9), pages 2473–2475 (septembre 1998). [1.2.1](#), [1.2.2](#), [1.3.1](#)
- [56] S. Ikehata, J. Kaufer, T. Worener, A. Pron, M. A. Druy, A. Sivak, A. Heeger et A. G. MacDiarmid; « Solitons in polyacetylene: Magnetic susceptibility »; *Physical Review Letters*; vol. 45(13), pages 1123–1126 (29 septembre 1980). [1.2.1](#)
- [57] M. Peo, S. Roth, K. Dransfeld, B. Tieke, J. Hocker, H. Gross, A. Grupp et H. Sixl; « Apparent absence of Pauli paramagnetism in metallic polyparaphenylene »; *Solid State Communications*; vol. 35(2), pages 119–122 (1980). [1.2.1](#)
- [58] J. C. Scott, P. Pfluger, M. T. Krounbi et G. B. Street; « Electron-spin-resonance studies of pyrrole polymers: Evidence for bipolarons »; *Physical Review B: Condensed Materials*; vol. 28(4), pages 2140–2145 (15 août 1983). [1.2.1](#)

- [59] J. L. Brédas, R. R. Chance et R. Silbey; « Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: Polarons in polyacetylene and polyparaphenylene »; *Physical Review B*; vol. 26(10), pages 5843–5854 (1982). [1.2.1](#)
- [60] Y. N. Gartstein et E. M. Conwell; « High-field hopping mobility of polarons in disordered molecular solids. A Monte Carlo study »; *Chemical Physics Letters*; vol. 217(1), pages 41–47 (1994). [1.2.1](#)
- [61] J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer; « Theory of superconductivity »; *Physical Review*; vol. 108(5), pages 1175–1204 (1 décembre 1957). [1.2.1](#)
- [62] T.-C. Chung, F. Moraes, J. D. Flood et A. J. Heeger; « Solitons at high density in trans-(CH)_x: Collective transport by mobile and spinless charged solitons »; *Physical Review B*; vol. 29(4), pages 2341–2343 (1984). [1.2.1](#)
- [63] Y. Cui, Y. Zhang, N. P. J. S. Schildkraut et D. J. Williams; « Photorefractive effect in a new organic system of doped nonlinear polymer »; *Applied Physical Letters*; vol. 61(18), pages 2132–2134 (1992). [1.3.3](#)
- [64] B. Kippelen, K. Tamura, N. Peyghambarian, A. B. Padias et H. K. Hall Jr; « Photorefractivity in a functional side-chain polymer »; *Physical Review B*; vol. 48(15), pages 10710–10718 (1993). [3.2.3](#), [3.3.1](#), [3.3.1](#), [3.3.3](#)
- [65] H. J. Bolink, V. V. Krasnikov, G. G. Malliaras et G. Hadziioannou; « The role of absorbing nonlinear optical chromophores in photorefractive polymers »; *Advanced Materials*; vol. 6, pages 574–577 (1994). [1.3.2](#)
- [66] C. Bosshard, K. Sutter, P. Prêtre, J. Hulliger, M. Flörsheimer, P. Kaatz et P. Günter; *Organic Nonlinear Optical Materials*; vol. 1 de *Advances in Nonlinear Optics*, édité par A. F. Garito and F. Kajzar; Gordon and Breach (1995); ISBN 2-88124-975-2. [3.2](#), [3.3.1](#), [3.3.1](#)
- [67] W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache et G. C. Bjorklund; « Orientationally enhanced photorefractive effect in polymer »; *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 11(2), pages 320–330 (février 1994). [1.2.2](#), [1.3.2](#)
- [68] M. S. Ho, C. Barrett, J. Paterson, M. Esteghamatian, A. Natansohn et P. Rochon; « Synthesis and optical properties of poly(4-nitrophenyl)-[3-[N-[2-(methacryloyloxy)ethyl]-carbazolyl]]diazene »; *Macromolecules*; vol. 29, pages 4613–4618 (1996). [1.2.2](#), [4.1](#)

- [69] B. Kippelen, Sandalphon, K. Meerholz et N. Peyghambarian; « Birefringence, Pockels, and Kerr effects in photorefractive polymers »; *Applied Physics Letters*; vol. 68(25), pages 1748–1750 (1996). [1.2.2](#), [3.3.1](#)
- [70] Sandalphon, B. Kippelen, K. Meerholz et N. Peyghambarian; « Ellipsometric measurement of poling birefringence, the Pockels effect, and the Kerr effect in high-performance photorefractive polymer composites »; *Applied Optics*; vol. 35(14), pages 2346–2354 (1996). [1.2.2](#), [3.3.1](#), [3.3.1](#)
- [71] Y. Cui, B. Swedek, N. Cheng, K.-S. Kim et P. N. Prasad; « Photorefractivity in a novel polymer composite with high diffraction efficiency and broad optical transparency »; *Journal of Physical Chemistry B*; vol. 101(18), pages 3530–3534 (1997). [1.2.2](#), [3.3.1](#), [3.3.2](#)
- [72] B. Kippelen, F. Meyers, N. Peyghambarian et S. R. Marder; « Chromophore design for photorefractive applications »; *Journal of the American Chemical Society*; vol. 119(19), pages 4559–4560 (1997). [1.2.2](#), [3.3.1](#)
- [73] C. R. Moylan, R. Wortmann, R. J. Twieg et I.-H. McComb; « Improved characterization of chromophores for photorefractive applications »; *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 15(2), pages 929–932 (février 1998). [1.2.2](#), [3.3.1](#)
- [74] I. C. Khoo et Y. Liang; « Observation of orientation photorefractive effects in nematic liquid crystal »; *Optics Letters*; vol. 19(21), pages 1723–1725 (1994). [1.2.2](#)
- [75] I. C. Khoo; « Liquid crystal photorefractivity for recording holographic grating »; dans : R. Shashidhar, éditeur, « Liquid Crystal Materials, Devices, and Applications IV », vol. 2651 de *SPIE proceedings*; (pages 68–76); SPIE; San Jose, California (1996). [1.2.2](#)
- [76] G. P. Wiederrecht, B. A. Yoon et M. R. Wasielewski; « Photorefractive liquid crystals »; *Advanced Materials*; vol. 8(6), pages 535–539 (1996). [1.2.2](#)
- [77] H. Ono et N. Kawatsuki; « Orientational photorefractive effects observed in polymer-dispersed liquid crystals »; *Optics Letters*; vol. 22(15), pages 1144–1146 (1997). [1.2.2](#)
- [78] A. Golemme, B. L. Volodin, B. Kippelen et N. Peyghambarian; « Photorefractive polymer-dispersed liquid crystals »; *Optics Letters*; vol. 22(16), pages 1226–1228 (1997). [1.2.2](#)

- [79] I. C. Khoo, B. D. Guenther, M. V. Wood, P. Chen et M.-Y. Shih; « Coherent beam amplification with a photorefractive liquid crystal »; *Optics Letters*; vol. 22(16), pages 1229–1231 (1997). [1.2.2](#)
- [80] G. Cipparrone, A. Mazzulla et F. Simoni; « Orientational gratings in dye-doped polymer-dispersed liquid crystals induced by the photorefractive effect »; *Optics Letters*; vol. 23(19), pages 1505–1507 (octobre 1998). [1.2.2](#)
- [81] A. Persoons; « Les photoréfractifs »; Notes de cours. [1.2.2](#)
- [82] C. A. Walsh et W. E. Moerner; « Two-beam coupling measurements of grating phase in a photorefractive polymer »; *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 9(9), pages 1642–1647 (1992). + erratum. [1.2.2](#), [1.3.1](#), [3.3.3](#), [3.3.3](#)
- [83] L. Yu, Y. M. Chen et W. K. Chan; « Detailed studies on a new conjugated photorefractive polymer »; *Journal of Physical Chemistry*; vol. 99(9), pages 2797–2802 (1995). [1.2.2](#)
- [84] L. Yu, W. K. Chan, Z. Peng et A. Gharavi; « Multifunctional polymers exhibiting photorefractive effects »; *Accounts of Chemical Research*; vol. 29(1), pages 13–21 (1996). [1.2.2](#)
- [85] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson et W. E. Moerner; « Systematics of two-wave mixing in a photorefractive polymer »; *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 15(2), pages 905–913 (février 1998). [1.2.2](#)
- [86] R. W. Boyd; *Nonlinear Optics*; Academic Press, Inc. (1992); ISBN 0-12-121680-2. [3.2.2](#)
- [87] D. J. O. Orzi et J. O. Tocho; « Relaxation of induced dichroism in corona-poled doped polymers »; *Optical Engineering*; vol. 35(1), pages 47–51 (1996).
- [88] F. Michelotti, E. Toussaere, R. Levenson, J. Liang et J. Zyss; « Real-time pole and probe assessment of orientational processes in electro-optic polymers »; *Applied Physics Letters*; vol. 67(19), pages 2765–2767 (1995).
- [89] K. D. Singer, M. G. Kuzyk et J. E. Sohn; « Second-order nonlinear-optical processes in orientationally ordered materials: relationship between molecular and macroscopic properties »; *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 4(6), pages 968–976 (1987). [1.3.1](#)
- [90] B. E. Jones, S. Ducharme, M. Liphardt, A. Goonesekera, J. M. Takacs, L. Zhang et R. Athalye; « Photoconductivity and grating response

- time of photorefractive polymer »; *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 11(6), pages 1064–1072 (1994). [1.3.1](#), [2.3](#), [3.2.3](#), [3.3.2](#)
- [91] H. J. Bolink, V. V. Krasnikov, G. G. Malliaras et G. Hadziioannou; « Effect of plasticization on the performance of a photorefractive polymer »; *Journal of Physical Chemistry*; vol. 100(40), pages 16356–16360 (1996). [1.3.1](#)
- [92] A. Grunnet-Jepsen, C. L. Thompson, R. J. Twieg et W. E. Moerner; « High performance photorefractive polymer with improved stability »; *Applied Physics Letters*; vol. 70(12), pages 1515–1517 (1997). [1.3.1](#), [1.3.2](#)
- [93] W. E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen et C. L. Thompson; « Photorefractive polymers »; *Annual Review of Materials Science*; vol. 27, pages 585–623 (1997). [1.3.1](#), [3.3.1](#)
- [94] S. M. Silence, C. A. Walsh, J. C. Scott, T. J. Matray, R. J. Twieg, F. Hache, G. C. Bjorklund et W. E. Moerner; « Subsecond grating growth in a photorefractive polymer »; *Optics Letters*; vol. 17(16), pages 1107–1109 (1992). [1.3.1](#)
- [95] O. Zobel, M. Eckl, P. Strohsriegl et D. Haarer; « A polysiloxane-based photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency »; *Advanced Materials*; vol. 7(11), pages 911–914 (1995). [1.3.1](#), [3.3.3](#)
- [96] C. Poga, D. M. Burland, T. Hanemann, Y. Jia, C. R. Moylan, J. J. Stankus, R. J. Twieg et W. E. Moerner; « Photorefractivity in new organic polymeric materials »; dans: S. Ducharme et P. M. Borsenberger, éditeurs, « Xerographic Photoreceptors and Photorefractive Polymers », vol. 2526 de *SPIE proceedings*; (pages 82–93); SPIE; San Diego, California (10–11 juillet 1995). [1.3.2](#), [2.1](#), [3.3.3](#), [4.1](#)
- [97] A. M. Cox, R. D. Blackburn, D. P. West, T. A. King, F. A. Wade et D. A. Leigh; « Crystallization resistant photorefractive polymer composite with high diffraction efficiency and reproductibility »; *Applied Physics Letters*; vol. 68(20), pages 2801–2803 (1996). [1.3.2](#), [3.3.1](#)
- [98] Y. S. Bulyshev, I. M. Kashirskii, V. V. Sinitskii, A. M. Andreievskii, A. N. Poplavskii et K. M. Dyumaev; « Relationship between molecular structure and photoelectric properties in a series of nitro-substituted fluorenone derivatives »; *Khimiya Vysokikh Enregii*; vol. 20(1), pages 43–47 (1986). [1.3.3](#), [3.3.2](#)
- [99] A. Goonesekera, S. Ducharme, J. M. Takacs et L. Zhang; « Hole mobilities in a photorefractive polymer »; dans: S. Ducharme et J. W.

- Stasiak, éditeurs, « Organic Photorefractive Materials and Xerographic Photoreceptors », vol. 2850 de *SPIE proceedings*; (pages 41–52); Denver, Colorado (août 1996).
- [100] M. Liphardt, A. Goonesekera, B. E. Jones, S. Ducharme, J. M. Takacs et L. Zhang; « High-performance photorefractive polymers »; *Science*; vol. 263, pages 367–369 (21 janvier 1994).
- [101] J. J. Stanku, S. M. Silence, W. E. Moerner et G. C. Bjorklund; « Electric-field-switchable stratified volume holograms in photorefractive polymers »; *Optics Letters*; vol. 19(18), pages 1480–1482 (1994).
- [102] R. Burzynski, Y. Zhang, S. Ghosal et M. K. Casstevens; « Photorefractive composites with high-band-gap second-order nonlinear optical chromophores »; *Journal of Applied Physics*; vol. 78(12), pages 6903–6907 (15 décembre 1995).
- [103] R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moylan, P. M. Lundquist, R. G. DeVoe, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice et D. M. Burland; « Design of optimized photorefractive polymers: A novel class of chromophores »; *Journal of Chemical Physics*; vol. 105(23), pages 10637–10647 (15 décembre 1996).
- [104] G. P. Wiederrecht, B. A. Yoon et M. R. Wasielewski; « High photorefractive gain in nematic liquid crystals doped with electron donor and acceptor molecules »; *Science*; vol. 270, pages 1794–1797 (15 décembre 1995).
- [105] P. Delaye, J. M. C.-Jonathan, G. Pauliat et G. Roosen; « Photorefractive materials: specifications relevant to applications »; *Pure and Applied Optics*; vol. 5, pages 541–559 (1996).
- [106] C. Maertens; *Synthesis and characterization of new macromolecular materials for nonlinear optics*; Thèse de doctorat; Université de Liège (1997-1998). Centre d'Étude et de Recherche sur les Macromolécules. [2.1](#)
- [107] C. Maertens, C. Detrembleur, P. Dubois, R. Jérôme, P.-A. Blanche et Ph. C. Lemaire; « Synthesis and electrooptic properties of a new chromophore dispersed or grafted in a carbazolymethacrylate matrix »; *Chemistry of Materials*; vol. 10(4), pages 1010–1016 (1998). [2.1](#), [3.3.1](#), [3.3.1](#)
- [108] B. L. Volodin, Sandalphon, K. Meerholz, B. Kippelen, N. V. Kukhtarév et N. Peyghambarian; « Highly efficient photorefractive polymers for dynamic holography »; *Optical engineering*; vol. 34(8), pages 2213–2223 (1995). [2.1](#), [3.3.3](#)

- [109] P. J. Collings; *Liquid Crystals. Nature's Delicate Phase of Matter*; (page 71); Adam Hilger (1990); ISBN 0-7503-0054-X. [2.2.3](#)
- [110] F. Ghebremichael, M. G. Kuzyk et H. S. Lackritz; « Nonlinear optics and polymer physics »; *Progress in Polymer Science*; vol. 22, pages 1147–1201 (1997). [2.3](#)
- [111] K. X. He, H. Abeledayem, P. C. Sekhar, P. Venkateswarlu et M. C. George; « Transient multiple diffraction rings induced by ultrafast laser from chinese tea »; *Optics Communications*; vol. 81(1), pages 101–105 (février 1991). [3.2.2](#)
- [112] K.-E. Peiponen, R. U. Maheswari, C. Gu et T. Jaaskelainen; « Heat-induced transient optical effects in chinese tea »; *Optik*; vol. 93(4), pages 167–169 (1993). [3.2.2](#)
- [113] H. A. Abdeldayem, W. Sheng, P. Venkateswarlu, W. K. Withrow, D. O. Frazier, P. C. Sekhar, M. C. George, L. Wispert et M. R. Wasielewski; « Nonlinear optical parameters of 7',7'-dicyano-7'-apob-carotene in hexane by self-action techniques »; *Optics Communications*; vol. 95(4), pages 295–300 (1993). [3.2.2](#)
- [114] R. Silvennoinen, K.-E. Peiponen et Y.-F. Zhang; « Novel light-induced phenomena with chinese tea »; *Optik*; vol. 95(4), pages 180–182 (1994). [3.2.2](#)
- [115] H. A. Abdeldayem, W. K. Withrow, A. Shields, B. Penn, D. O. Frazier, M. Moghbel, P. Venkateswarlu, P. C. Sekhar et M. C. George; « Continuous-wave laser beam fanning in organic solution: a novel phenomenon »; *Optics Letters*; vol. 19(24), pages 2068–2070 (décembre 1994). [3.2.2](#)
- [116] R. Silvennoinen, K.-E. Peiponen et Y.-F. Zhang; « Problematic thermo-optical properties and durability of phase modulation of chinese tea »; *Optik*; vol. 101(1), pages 33–34 (1995). [3.2.2](#)
- [117] A. Darwish, S. Sarkisov, W. Bryant, P. Venkateswarlu, H. Abdeldayem et D. Frazier; « Transient multiple diffraction rings induced by Ar⁺ laser from poly(methyl methacrylate) (PMMA) polymer doped with organic dyes »; dans: G. R. Möhlmann, éditeur, « Nonlinear Optical Properties of Organic Materials VIII », vol. 2527 de *proceedings*; (pages 258–267); SPIE; San Diego, California (juillet 1995). [3.2.2](#)
- [118] R. Silvennoinen, K.-E. Peiponen et T. Silvast; « Brownian motion of clusters in chinese tea-ethanol chlorophyll-ethanol, and their aqueous solution: an optical study »; *Optik*; vol. 104(3), pages 100–106 (1997). [3.2.2](#)

- [119] H.-J. Zhang, J.-H. Dai, P.-Y. Wang et L.-A. Wu; « Self-focusing and self trapping in new types of Kerr media with large nonlinearities »; *Optics Letters*; vol. 14(13), pages 695–696 (juillet 1989). [3.2.2](#)
- [120] J.-G. Tian, C. Zhang et G. Zhang; « The origin of optical nonlinearities of chinese tea »; *Optik*; vol. 90(1), pages 1–4 (1992). [3.2.2](#)
- [121] J.-G. Tian, C. Zhang, G. Zhang et J. Li; « Position dispersion and optical limiting resulting from thermally induced nonlinearities in chinese tea liquid »; *Applied Optics*; vol. 32(33), pages 6628–6632 (novembre 1993). [3.2.2](#)
- [122] Sandalphon, B. Kippelen, N. Peyghambarian, S. R. Lyon, A. B. Padias et H. K. Hall Jr; « Dual-grating formation through photorefractivity and photoisomerisation in azo-dye-doped polymers »; *Optics Letters*; vol. 19(1), pages 68–70 (janvier 1994). [3.2.3](#), [3.3.1](#), [3.3.2](#)
- [123] K. D. Singer, M. G. Kuzyk, W. R. Holland, J. E. Sohn, S. J. Lalama, R. B. Comizzoli, H. E. Katz et M. L. Schilling; « Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films »; *Applied Physics Letters*; vol. 53(7), pages 1800–1802 (novembre 1988). [3.3.1](#), [3.3.1](#)
- [124] A. E. Osman; *Étude de mécanismes d'orientation photoinduite de molécules de colorant dans des films de polymères*; Thèse de doctorat; Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay (juin 1998). Numéro d'ordre : 5316. [3.3.1](#), [8.1](#)
- [125] A. E. Osman et M. Dumont; « Measurement of elasto-optic properties of organic thin films »; *Opt. Com.*; vol. 164, pages 277–284 (juin 1999). [3.3.1](#)
- [126] C. Zhao, C.-K. Park, P. N. Prasad, Y. Zhang, S. Ghosal et R. Burzynski; « Photorefractive polymer with side-chain second-order nonlinear optical and charge-transporting groups »; *Chemistry of Materials*; vol. 7(6), pages 1237–1242 (1995). [3.3.1](#)
- [127] G. Weiser; « Densities of complexes and uncomplexed molecules in amorphous films of trinitrofluorenone and poly-*n*-vinylcarbazole »; *Journal of Applied Physics*; vol. 43(12), pages 5028–5033 (décembre 1972). [3.3.2](#)
- [128] W. D. Gill; « Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-*n*-vinylcarbazole »; *Journal of Applied Physics*; vol. 43(12), pages 5033–5040 (décembre 1972). [3.3.2](#)

- [129] L. Wang, Y. Zhang, T. Wada et H. Sasabe; « Photorefractive effect in a photoconductive electro-optic carbazole trimer »; *Applied Physics Letters*; vol. 69(6), pages 728–730 (1996). [3.3.2](#), [3.3.3](#)
- [130] M. J. Sansone, G. C. Teng, A. J. East et M. S. Kwiatek; « Observation of the photorefractive effect in a dialkylaminonitrostilbene copolymer »; *Optics Letters*; vol. 18(17), pages 1400–1402 (1993). [3.3.3](#)
- [131] S. Bartkiewicz et A. Miniewicz; « Mechanism of optical recording in doped liquid crystals »; *Advanced Materials for Optics and Electronics*; vol. 6, pages 219–224 (1996).
- [132] S. Bartkiewicz, A. Januszko, A. Miniewicz et J. Parka; « Dye-doped liquid crystal composite for real-time holography »; *Pure and Applied Optics*; vol. 5, pages 799–809 (1996).
- [133] A. Miniewicz, S. Bartkiewicz et J. Parka; « Optical phase conjugation in dye-doped nematic liquid crystal »; *Optics Communications*; vol. 149, pages 89–95 (avril 1998).
- [134] R. Blum, M. Sprave, J. Sablotny et M. Eich; « High-electric-field poling of nonlinear optical polymers »; *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 15(1), pages 318–328 (janvier 1998). [3.3.3](#)
- [135] Y. M. Chen, Z. H. Peng, W. K. Chan et L. P. Yu; « New photorefractive polymer based on multifunctional polyurethane »; *Applied Physics Letters*; vol. 64(10), pages 1195–1197 (1994). [3.3.3](#)
- [136] H. Kogelnik; « Coupled wave theory for thick hologram gratings »; *The Bell System Technical Journal*; vol. 48(9), pages 2909–2947 (novembre 1969). [3.3.3](#), [5.2.2](#), [5.2.2](#), [A.1](#), [A.2](#)
- [137] F. Weigert; « Über einen neuen Effekt der Strahlung »; *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*; vol. 21(19), pages 615–622 (octobre 1919). [4](#)
- [138] B. S. Neporent et O. V. Stolbova; « The orientation photodichroism of viscous solutions »; *Optical Spectroscopy*; vol. 10, pages 146 (1961). [4.1](#)
- [139] B. S. Neporent et O. V. Stolbova; « Reversible orientation photodichroism in viscous solution of complex organic substances »; *Optical Spectroscopy*; vol. 14, pages 331–336 (1963). [4.1](#)
- [140] A. M. Makushenko, B. S. Neporent et O. V. Stolbova; « Reversible orientation photodichroism and photoisomerization of aromatic azo compounds I: Model of the system »; *Optical Spectroscopy (USSR)*; vol. 31, pages 295–299 (1971). [4.1](#), [5](#), [5.3](#)

- [141] M. Dumont et Z. Sekkat; « Dynamical study of photoinduced anisotropy and orientational relaxation of azo dyes in polymeric films. Poling at room temperature »; dans: R. A. Lessard, éditeur, « Non-conducting Photopolymers and Applications », vol. 1774 de *proceedings*; (pages 188–198); SPIE; Québec City, Québec, Canada (1992). [4.1](#)
- [142] M. Dumont, S. Hosotte, G. Froc et Z. Sekkat; « Orientational manipulation of chromophores through photoisomerization »; dans: R. A. Lessard, éditeur, « Photopolymers and Applications in Holography, Optical Data Storage, Optical Sensors, and Interconnects », vol. 2042 de *proceedings*; (pages 2–13); SPIE; Québec City, Québec, Canada (1993). [4.1](#), [5.1.2](#), [8.2.3](#), [8.3](#)
- [143] Z. Sekkat, J. Wood et W. Knoll; « Reorientation mechanism of azobenzenes within the tran \rightarrow cis photoisomerization »; *Journal of Physical Chemistry*; vol. 99(47), pages 17226–17234 (1995). [4.1](#), [5.1.2](#), [5.1.2](#)
- [144] Z. Sekkat, J. Wood, E. F. Aust, W. Knoll, W. Volksen et R. D. Miller; « Light-induced orientation in a high glass transition temperature polyimide with polar azo dyes in the side chain »; *Journal of Optical Society of America B*; vol. 13(8), pages 1713–1724 (1996). [4.1](#), [5.1.2](#)
- [145] C. M. Verber, R. E. Schwerzel, P. J. Perry et R. A. Craig; « Holographic recording materials development »; Rapport technique NASA-CR-144991; NASA (1976). Reproduction: N76-23544 National Technical Information Service, Springfield, Va., USA. [4.1](#)
- [146] T. Todorov, L. Nikolova et N. Tomova; « Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence »; *Applied Optics*; vol. 23(23), pages 4309–4312 (1984). [4.1](#)
- [147] S. Calixto et R. A. Lessard; « Holographic recording and reconstruction of polarized light with dyed plastic »; *Applied Optics*; vol. 23(23), pages 4313–4318 (1984). [4.1](#)
- [148] L. Nikolova, K. Stoyanova, T. Todorov et V. Tatanenko; « Polarization wavefront conjugation by means of transient holograms in rigid dye solutions »; *Optics Communications*; vol. 64(1), pages 75–80 (1987). [4.1](#)
- [149] L. Nikolova, T. Todorov, N. Tomova et V. Dragostinova; « Polarization-preserving wavefront reversal by four-wave mixing in photoanisotropic materials »; *Applied Optics*; vol. 27(8), pages 1598–1602 (avril 1988). [4.1](#)

- [150] L. Nikolova et T. Todorova; « Volume amplitude holograms in photo-dichroic materials »; *Optica Acta*; vol. 24(12), pages 1179–1192 (1977). [4.1](#)
- [151] L. Nikolova et T. Todorov; « Diffraction efficiency and selectivity of polarization holographic recording »; *Optica Acta*; vol. 31(5), pages 579–588 (1984). [4.1](#)
- [152] I. Naydenova, L. Nikolova, T. Todorov, F. Andruzzi, S. Hvilsted et P. S. Ramanujam; « Polarimetric investigation of materials with both linear and circular anisotropy »; *Journal of Modern Optics*; vol. 44(9), pages 1643–1650 (1997). [4.1](#)
- [153] P. Rochon, D. Bissonnette, A. Natansohn et S. Xie; « Azo polymers for reversible optical storage. III. Effect of the film thickness on net phase retardation and writing speed »; *Applied Optics*; vol. 32(35), pages 7277–7280 (1993). [4.1](#)
- [154] D. Brown, A. Nathanson et P. Rochon; « Azo polymers for reversible optical storage. 5. Orientation and dipolar interactions of azobenzene side groups in copolymers and blends containing methyl methacrylate structural units »; *Macromolecules*; vol. 28(18), pages 6116–6123 (1995). [4.1](#)
- [155] M. S. Ho, A. Natansohn et P. Rochon; « Azo polymers for reversible optical storage. 7. The effect of the size of the photochromic groups »; *Macromolecules*; vol. 28(18), pages 6124–6127 (1995). [4.1](#)
- [156] M.-S. Ho, A. Natansohn, C. Barrett et P. Rochon; « Azo polymers for reversible optical storage. 8. The effect of polarity of the azobenzene groups »; *Canadian Journal of Chemistry*; vol. 73, pages 1773–1778 (1995). [4.1](#)
- [157] A. Nathanson, P. Rochon, J. Gosselin et S. Xie; « Azo polymers for reversible optical storage. 1. Poly[4-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-4-nitroazobenzene] »; *Macromolecules*; vol. 25(8), pages 2268–2273 (1992). [4.1](#)
- [158] P. Rochon, J. Gosselin, A. Natansohn et S. Xie; « Azo polymers for reversible optical storage. 2. Poly[4-[[2-(acryloyloxy)ethyl]ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene] »; *Applied Physics Letters*; vol. 60(1), pages 4–5 (1992). [4.1](#)
- [159] A. Nathanson, P. Rochon, M.-S. Ho et C. Barrett; « Azo polymers for reversible optical storage. 6. Poly[4-[2-(methacryloyloxy)ethyl]azobenzene] »; *Macromolecules*; vol. 28, pages 4179–4183 (1995). [4.1](#)

- [160] T. Naito, K. Horie et I. Mita; « Photochemistry in polymer solids. 11. The effects of the size of reaction groups and the mode of photoisomerization on photochemic reactions in polycarbonate film »; *Macromolecules*; vol. 24(10), pages 2907–2911 (1991). 4.1, 5.1.2, 5.3, 5.3
- [161] Z. Sekkat, D. Morichère, M. Dumont, R. Loucif-Saïbi et J. A. Delaire; « Photoisomerisation of azobenzene derivatives in polymeric thin films »; *Journal of Applied Physics*; vol. 71(3), pages 1543–1545 (1992). 4.1
- [162] Y. Atassi, J. A. Delaire et K. Nakatani; « Coupling between photochromism and second-harmonic generation in spiropyran- and spirooxazin- doped polymer films »; *Journal of Applied Chemistry*; vol. 99(44), pages 16320–16326 (1995). 4.1
- [163] S. Hosotte et M. Dumont; « Photoassisted poling and orientational relaxation of dye molecules in polymers. The case of spiropyran »; dans: G. R. Möhlmann, éditeur, « Nonlinear Optical Properties of Organic Materials IX », vol. 2852 de *proceedings*; (pages 53–63); SPIE; Denver, Colorado (août 1996). 4.1
- [164] U. Wiesner, M. Antonietti, C. Boeffel et H. W. Spiess; « Dynamics of photoinduced isomerization of azobenzene moieties in liquid-crystalline polymers »; *Makromolekulare Chemie*; vol. 191, pages 2133–2149 (1990). 4.1
- [165] I. Jánossy et T. Kósa; « Influence of anthraquinone dyes on optical reorientation of nematic liquid crystals »; *Optics Letters*; vol. 17(17), pages 1183–1185 (1992). 4.1
- [166] T. Sasaki, T. Ikeda et K. Ichimura; « Photoisomerization and thermal isomerization behaviour of azobenzene derivatives in liquid crystalline polymer matrices »; *Macromolecules*; vol. 26(1), pages 151–154 (1993). 4.1
- [167] T. Bieringer, R. Wuttke et D. Haarer; « Relaxation of holographic gratings in liquid-crystalline side chain polymers with azo chromophores »; *Macromolecular Chemistry and Physics*; vol. 196, pages 1375–1390 (1995). 4.1
- [168] V. P. Shibaev, S. G. Kostromin et S. A. Ivanov; « Orientational phenomena in comb-shaped liquid crystal polymers induced by laser beam irradiation »; *Macromolecular Symposia*; (pages 157–159) (1995). 4.1
- [169] B. Saad, T. V. Galstyan, M. M. Denariez-Roberge et M. Dumont; « Photoexcited azo-dye induced torque in nematic liquid crystal »; *Optics Communication*; vol. 151, pages 235–240 (juin 1998). 4.1

- [170] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li et J. Kumar; « Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films »; *Applied Physics Letters*; vol. 66(10), pages 1166–1168 (mars 1995). [4.1](#)
- [171] C. J. Barrett, A. L. Natansohn et P. L. Rochon; « Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction gratings in azo polymer films »; *Journal of Physical Chemistry*; vol. 100(21), pages 8836–8842 (1996). [4.1](#), [5.1.2](#)
- [172] N. C. R. Holme, L. Nikolova, P. S. Ramanujam et S. Hvilsted; « An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polyester »; *Applied Physics Letters*; vol. 70(12), pages 1518–1520 (mars 1997). [4.1](#), [7.1](#)
- [173] X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, V. Shivshankar et S. K. Tripathy; « Polarization dependent recording of surface relief grating on azobenzenes containing polymer films »; *Applied Physics Letters*; vol. 68(19), pages 2618–2620 (1996). [4.1](#)
- [174] P. S. Ramanujam, N. C. R. Holme, L. Nikolova, R. H. Berg, S. Hvilsted, E. T. Kristensen, C. Kulinna, A. B. Nielsen et M. Pedersen; « Erasable holographic storage in azobenzene polyesters and peptides »; dans: S. A. Benton et T. Trout, éditeurs, « Practical holography XI and Holographic Material III », vol. 3011 de *proceedings*; (pages 319–326); SPIE; San Jose (février 1997). [4.1](#), [7.1](#)
- [175] P. Lefin, C. Fiorini et J.-M. Nunzi; « Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo-dyes »; *Optical Materials*; vol. 9, pages 323–328 (1998). [4.1](#), [7.1](#)
- [176] I. Naydenova, L. Nikolova, T. Todorov, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam et S. Hvilsted; « Diffraction from polarization holographic gratings with surface relief in side-chain azobenzene polyesters »; *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 15(4), pages 1257–1268 (avril 1998). [4.1](#)
- [177] C. Maertens, P. Dubois, R. Jérôme, P.-A. Blanche et Ph. C. Lemaire; « Synthesis and polarized light induced birefringence of new polymethacrylates containing carbazoyl and azobenzene pendant groups »; *Journal of Polymer Science B. Soumis*.
- [178] P.-A. Blanche, Ph. C. Lemaire, C. Maertens, P. Dubois et R. Jérôme; « Polarised light induced birefringence in azo dye doped polymer: a new model and polarised holographic experiments »; *Optics Communications*; vol. 139, pages 92–98 (juin 1997). [1](#)

- [179] R. C. Jones; « A new calculus for the treatment of optical systems I. Description and discussion of the calculus »; *Journal of the Optical Society of America*; vol. 31, pages 488–493 (juillet 1941). 4.3
- [180] H. Hurwitz et R. C. Jones; « A new calculus for the treatment of optical systems II. Proof of three general equivalence theorems »; *Journal of the Optical Society of America*; vol. 31, pages 493–499 (juillet 1941). 4.3
- [181] R. C. Jones; « A new calculus for the treatment of optical systems III. The Sohncke theory of optical activity »; *Journal of the Optical Society of America*; vol. 31, pages 500–503 (juillet 1941). 4.3
- [182] R. C. Jones; « A new calculus for the treatment of optical systems IV. »; *Journal of the Optical Society of America*; vol. 32, pages 486–493 (août 1942). 4.3
- [183] R. C. Jones; « A new calculus for the treatment of optical systems V. A more general formulation, and description of another calculus »; *Journal of the Optical Society of America*; vol. 37(2), pages 107–110 (février 1947). 4.3
- [184] R. C. Jones; « A new calculus for the treatment of optical systems VI. Experimental determination of the matrix »; *Journal of the Optical Society of America*; vol. 37(2), pages 110–112 (février 1947). 4.3
- [185] R. C. Jones; « A new calculus for the treatment of optical systems VII. Properties of the n-matrices »; *Journal of the Optical Society of America*; vol. 38(8), pages 671–685 (août 1948). 4.3
- [186] A. Yariv et P. Yeh; *Optical waves in crystals*; John Willey & Sons (janvier 1984). 4.4
- [187] P.-A. Blanche, P. C. Lemaire, C. Maertens, P. Dubois et R. Jérôme; « Photoinduced birefringence and diffraction efficiency in azo dye doped or grafted polymers: influence of the temperature. Theory versus experiment. »; *Journal of the Optical Society of America B*. Soumis. 1
- [188] S. Ivanov, I. Yakovlev, S. Kostromin et V. Shibaev; « Laser-induced birefringence in homeotropic films of photochromic comb-shaped liquid-crystalline copolymers with azobenzene moieties at different temperatures »; *Makromolekulare Chemie*; vol. 12, pages 709–715 (1991). Rapid Communication. 5
- [189] J. S. Hwang, G. J. Lee et T. K. Lim; « Temperature dependence of photo-induced anisotropy of azo-doped polymer film at the glass tran-

- sition region of a polymer matrix »; *Journal of the Korean Physical Society*; vol. 27(4), pages 392–395 (août 1994). 5, 5.3
- [190] O.-K. Song, C. H. Wang et M. A. Pauley; « Dynamic processes of optically induced birefringence of azo compounds in amorphous polymers below T_g »; *Macromolecules*; vol. 30, pages 6913–6919 (1997). 5
- [191] T. G. Pedersen, P. M. Johansen, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam et S. Hvilsted; « Theoretical model of photoinduced anisotropy in liquid-crystalline azobenzene side-chain polyesters »; *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 15(3), pages 1120–1129 (mars 1998). 5.1.2, 5.1.2
- [192] I. Mita, K. Horie et K. Hirao; « Photochemistry in polymer solids. 9. Photoisomerization of azobenzene in a polycarbonate film »; *Macromolecules*; vol. 22(2), pages 558–563 (1989). 5.1.2, 5.3
- [193] S. Xie, A. Natansohn et P. Rochon; « Recent developpement in aromatic azo polymers research »; *Chemical Materials*; vol. 5(4), pages 403–411 (1993). 5.1.2, 5.3
- [194] D. Turnbull et M. H. Cohen; « Free-volume model of the amorphous phase: glass transition »; *The Journal of Chemical Physics*; vol. 34(1), pages 120–125 (1961). 5.1.2
- [195] N. G. McCrum, B. E. Read et G. Williams; *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*; chapitre Free-Volume Theories, (pages 169–174); John Wiley & Sons (1967). 5.1.2
- [196] R. N. Haward; *The physics of glassy polymers*; John Wiley & Sons (1973). 5.1.2, 5.3
- [197] D. Kermisch; « Nonuniform sinusoidally modulated dielectric gratings »; *Journal of Optical Society of America*; vol. 59(11), pages 1409–1414 (novembre 1969). 5.2.2
- [198] L. B. Au, J. C. W. Newell et L. Solymar; « Non-uniformities in thick dichromated gelatin transmission gratings »; *Journal of Modern Optics*; vol. 34(9), pages 1211–1225 (1987). 5.2.2, 5.2.2
- [199] J. S. Royal, J. G. Victor et J. M. Torkelson; « Photochromic and fluorescent probe studies in glassy polymer matrices. 4. Effects of physical aging on poly(methyl methacrylate) as sended by a size distribution of photochromic probes »; *Macromolecules*; vol. 25(2), pages 729–734 (1992). 5.3

- [200] Z. Sekkat et M. Dumont; « Photoinduced orientation of azo dyes in polymeric films. Characterization of molecular angular mobility »; *Synthetic Metals*; vol. 54, pages 373–381 (1993). 5.3
- [201] P.-A. Blanche, Ph. C. Lemaire, C. Maertens, P. Dubois et R. Jérôme; « Limiting factor of the diffraction efficiency in azo dye doped polymers »; dans : R. A. Lessard, éditeur, « Photopolymer Device Physics, Chemistry, and Applications IV », vol. 3417 de *proceedings*; (pages 131–140); SPIE; Québec City, Québec, Canada (juillet 1998). 1
- [202] P.-A. Blanche, Ph. C. Lemaire, C. Maertens, P. Dubois et R. Jérôme; « Polarization holography reveals the nature of the grating in azo-dye contained polymers »; *Journal of Polymer Science B*. Soumis. 1
- [203] T. Huang et K. H. Wagner; « Diffraction analysis of photoanisotropic holography: an anisotropic saturation model »; *Journal of the Optical Society of America B*; vol. 13(2), pages 282–299 (1996).
- [204] T. Huang et K. H. Wagner; « Coupled mode analysis of polarization volume hologram »; *IEEE Journal of Quantum Electronics*; vol. 31(2), pages 372–390 (février 1995).
- [205] P.-A. Blanche, Ph. C. Lemaire, M. Dumont, M. Fischer, C. Maertens, P. Dubois et R. Jérôme; « Photoinduced orientation of azo dye in various polymers. Influence of the matrix properties »; *Optics Letters*. Soumis. 1
- [206] A. E. Osman et M. Dumont; « Dynamical and spectroscopic study of photoinduced orientation of dye molecules in polymer films »; dans : R. A. Lessard, éditeur, « Photopolymer Device Physics, Chemistry, and Applications IV », vol. 3417 de *proceedings*; (pages 36–47); SPIE; Québec City, Québec, Canada (juillet 1998).

Annexe A

Traitement matriciel de l'efficacité de diffraction

A.1 Approximation de Kogelnik

Nous allons détailler les calculs permettant d'aboutir aux équations 5.24a et 5.24b de la page 99 en utilisant les approximations de Kogelnik sur la nature du réseau holographique [136].

D'après les définitions des grandeurs utilisées à la section 5.2.2, nous avons que l'indice de réfraction n varie selon l'axe x comme :

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{\varepsilon'_{r0} + \varepsilon'_{r1} \cos(\Lambda x)} ; \\ &= \sqrt{\varepsilon'_{r0}} \left(1 + \frac{\varepsilon'_{r1}}{\varepsilon'_{r0}} \cos(\Lambda x) \right)^{1/2} . \end{aligned}$$

En utilisant l'approximation $r'_{r0} \gg r'_{r1}$, nous pouvons développer l'expression précédente en série. En nous limitant au terme du premier ordre, nous obtenons :

$$\begin{aligned} n &\approx n_0 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon'_{r1}}{\varepsilon'_{r0}} \cos(\Lambda x) \right) ; \\ &= n_0 + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon'_{r1}}{(\varepsilon'_{r0})^{1/2}} \cos(\Lambda x) . \end{aligned}$$

La modulation de l'indice n_1 est définie comme la moitié de l'amplitude de n . Soit :

$$n_1 = n - n_0 = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon'_{r1}}{(\varepsilon'_{r0})^{1/2}} ; \quad (\text{A.1})$$

Ce qui est effectivement équivalent à l'équation 5.24a page 99.

Passons maintenant à la seconde relation. L'absorption du faisceau de lecture s'écrit :

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{sonde}} &= \sqrt{\frac{4\pi}{\lambda} \varepsilon''_{r0}} = \sqrt{\varepsilon'_{r0} + \frac{4\pi}{\lambda} \varepsilon''_{r0}} - \sqrt{\varepsilon'_{r0}} ; \\ &= -\sqrt{\varepsilon'_{r0}} \left[1 - \left(1 + \frac{4\pi}{\lambda} \frac{\varepsilon''_{r0}}{\varepsilon'_{r0}} \right)^{1/2} \right] .\end{aligned}$$

En réalisant un développement en série sur le second terme du crochet, nous avons :

$$\alpha_{\text{sonde}} \approx -\sqrt{\varepsilon'_{r0}} \left(1 - 1 - \frac{1}{2} \frac{4\pi}{\lambda} \frac{\varepsilon''_{r0}}{\varepsilon'_{r0}} \right) ;$$

qu'il nous est permis d'approximer au premier ordre en raison du fait que $2\pi n/\lambda \gg r''_{r0}$.

Par simplification de l'équation précédente, nous retrouvons bien la relation 5.24b introduite page 99 :

$$\alpha_{\text{sonde}} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\varepsilon''_{r0}}{(\varepsilon'_{r0})^{1/2}} . \quad (\text{A.2})$$

A.2 Vérification des équations matricielles

Nous allons vérifier que l'efficacité de diffraction obtenue par le calcul matriciel est identique à la formulation classique publiée par Kogelnik [136].

Pour un élément diffractif constitué d'une seule couche, et pour une polarisation linéaire incidente, la formulation du champ électrique transmis et diffracté est :

$$\begin{pmatrix} R_{out} \\ S_{out} \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} ;$$

où la matrice de diffraction est définie comme suit :

$$M = \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} ;$$

avec

$$\begin{aligned}A &= \cos \left(\frac{\pi d}{2 \lambda \cos \theta_B} \frac{\varepsilon'_{r1}}{(\varepsilon'_{r0})^{1/2}} \right) \exp \left(\frac{-\pi d}{\lambda \cos \theta_B} \frac{\varepsilon''_{r0}}{(\varepsilon'_{r0})^{1/2}} \right) ; \\ B &= -i \sin \left(\frac{\pi d}{2 \lambda \cos \theta_B} \frac{\varepsilon'_{r1}}{(\varepsilon'_{r0})^{1/2}} \right) \exp \left(\frac{\pi d}{\lambda \cos \theta_B} \frac{\varepsilon''_{r0}}{(\varepsilon'_{r0})^{1/2}} \right) .\end{aligned}$$

Donc, l'amplitude diffractée est égale à l'élément 01 de la matrice M . C'est-à-dire :

$$S_{out} = -i \sin \left(\frac{\pi d}{2\lambda \cos \theta_B} \frac{\varepsilon'_{r1}}{(\varepsilon'_{r0})^{1/2}} \right) \exp \left(\frac{\pi d}{\lambda \cos \theta_B} \frac{\varepsilon''_{r0}}{(\varepsilon'_{r0})^{1/2}} \right). \quad (\text{A.3})$$

L'efficacité de diffraction est donnée par :

$$\eta = S_{out} \cdot S_{out}^* = \sin^2 \left(\frac{\pi d}{2\lambda \cos \theta_B} \frac{\varepsilon'_{r1}}{(\varepsilon'_{r0})^{1/2}} \right) \exp \left(\frac{2\pi d}{\lambda \cos \theta_B} \frac{\varepsilon''_{r0}}{(\varepsilon'_{r0})^{1/2}} \right). \quad (\text{A.4})$$

En tenant compte des équations [A.1](#) et [A.2](#), l'efficacité de diffraction devient :

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi d}{2\lambda \cos \theta_B} n_1 \right) \exp \left(-\frac{\alpha_{sonde} d}{\cos \theta_B} \right); \quad (\text{A.5})$$

qui est identique à celle présentée à la référence [136](#) page 2924.

Vérifions à présent que l'efficacité de diffraction obtenue pour un élément diffractif homogène est identique si l'on traite son cas par une seule ou par deux couches.

Pour une couche nous avons :

$$\begin{pmatrix} R_{out} \\ S_{out} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

En remplaçant les arguments du sinus et de l'exponentielle dans la matrice de diffraction par ϕ et $-\zeta$ respectivement, nous obtenons :

$$S_{out} = B = -i \sin \phi \exp(-\zeta). \quad (\text{A.6})$$

Pour deux couches maintenant :

$$\begin{pmatrix} R_{out} \\ S_{out} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & B \\ B & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix};$$

donc,

$$S_{out} = 2 AB; \quad (\text{A.7})$$

$$= \cos \phi \exp(-\zeta) (-i) \sin \phi \exp(-\zeta); \quad (\text{A.8})$$

$$= -i \sin(2\phi) \exp(-2\zeta). \quad (\text{A.9})$$

Étant donné que les arguments ϕ et ζ contiennent tous deux la variable d représentant l'épaisseur de l'élément diffractif, la formule [A.9](#) est bien équivalente à l'équation [A.6](#).

Annexe B

Calcul de la figure d'interférence

Cette annexe a pour but de déterminer le type de figure d'interférence que l'on obtient suivant la polarisation des faisceaux incidents. Pour cela, le formalisme de Jones est particulièrement adapté puisqu'il renseigne directement sur la nature de la polarisation du champ électrique et le calcul de l'intensité nous permet de voir s'il y a modulation ou non. Cinq cas de polarisation des faisceaux d'écriture seront traités :

1. les deux faisceaux ont une polarisation linéaire perpendiculaire au plan d'incidence : verticale (VV);
2. les deux faisceaux ont une polarisation linéaire contenue dans le plan d'incidence : horizontale (HH);
3. les deux faisceaux ont une polarisation circulaire droite (DD);
4. le premier faisceau est polarisé linéairement selon l'axe vertical alors que le second est polarisé linéairement selon l'horizontale (VH);
5. les deux faisceaux ont des polarisations circulaires de sens opposé (DG).

Pour chacune d'entre elles, nous expliciterons la figure d'interférence obtenue en décrivant la polarisation et l'intensité dans des cas extrêmes de l'angle d'incidence des faisceaux.

Pour les cinq cas cités, le schéma de propagation des faisceaux sera identique. Il est présenté à la figure B.1 page v. Nous y avons également tracé les différents repères utilisés dans le formalisme mathématique. La base xyz est celle dans laquelle nous effectuerons les observations de l'interférogramme ; $x'y'z'$ est le repère attaché au premier faisceau dont la direction de propagation est décrit par le vecteur \vec{k}_1 alors que le repère $x''y''z''$ est attaché au second faisceau, pour lequel \vec{k}_2 est le vecteur de propagation. Nous utiliserons toujours une configuration symétrique dans le sens où les angles

d'incidence θ des deux faisceaux sont égaux. Nous considérerons également que l'intensité des deux faisceaux d'écriture est identique.

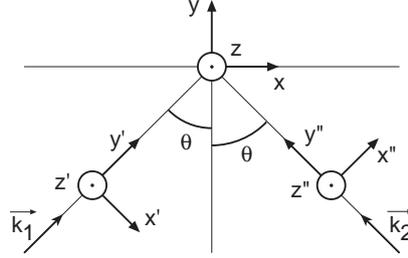


FIG. B.1 – Schéma de propagation des faisceaux et description des repères utilisés dans le formalisme mathématique.

B.1 Configuration VV

Si la figure d'interférence décrite par deux faisceaux polarisés de façon linéaire orthogonalement au plan d'incidence est bien connue, il n'en est pas moins intéressant de la recalculer afin de se familiariser avec le formalisme des matrices de Jones que nous emploierons également pour les cas plus complexes.

Nous avons deux vecteurs de Jones décrivant le champ électrique des faisceaux incidents (équations B.1a et B.1b) ainsi qu'une matrice de rotation permettant de passer des repères attachés aux faisceaux au repère d'observation (équation B.1c). Il est à noter que nous utilisons des matrices décrivant la polarisation dans les trois directions de l'espace. Si cette généralisation n'est pas nécessaire dans le cas présent, elle revêtira toute son importance dans d'autres configurations.

$$E_1 = A_{01} \exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}') \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad (\text{B.1a})$$

$$E_2 = A_{02} \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}'') \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad (\text{B.1b})$$

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta & \pm \sin \theta & 0 \\ \mp \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.1c})$$

Les signes employés dans la matrice de rotation (B.1c) sont déterminés par le sens de rotation utilisé pour faire coïncider le repère du faisceau et celui d'observation. Ils sont donc contraires pour les deux faisceaux.

La figure d'interférence est déterminée par la somme des champs électriques dans le repère d'observation :

$$\begin{aligned}
E_{\text{VV}} &= E_1 + E_2; \\
&= A_{01} \exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
&\quad + A_{02} \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \\
&= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ A_{01} \exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) + A_{02} \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

En considérant que les faisceaux possèdent la même intensité, nous avons $A_{01} = A_{02} = A_0$, ce qui nous permet de simplifier l'expression précédente en utilisant la formule B.2 de sommation d'exponentielles imaginaires :

$$\exp(ia) + \exp(ib) = 2 \cos \frac{a-b}{2} \exp\left(i \frac{a+b}{2}\right). \quad (\text{B.2})$$

$$\boxed{E_{\text{VV}} = 2A_0 \exp\left(i \frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} + \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right) \cos\left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.} \quad (\text{B.3})$$

L'équation B.3 nous renseigne sur la polarisation du champ dans la zone d'interférence des deux faisceaux. Puisqu'il n'existe qu'un terme en z , la polarisation est linéaire selon cet axe et est indépendante de l'angle d'incidence des faisceaux.

Nous allons à présent calculer la forme de la figure d'intensité dans cette zone d'interférence.

Sachant que :

$$I = E^* \cdot E; \quad (\text{B.4})$$

nous obtenons :

$$\boxed{I_{\text{VV}} = 4A_0^2 \cos^2\left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right);} \quad (\text{B.5})$$

ce qui représente une modulation sinusoïdale de minimum nul et de maximum égal à quatre fois l'intensité initiale d'un des faisceaux. L'équation B.5 montre encore que la période du réseau dépend de l'angle entre les faisceaux. Nous retrouvons donc bien les résultats connus.

Afin d'avoir une représentation intuitive des figures d'interférence rencontrées dans ce document, nous allons tenter de représenter graphiquement ces figures en utilisant différents symboles pour coder les polarisations (voir la légende de la figure synoptique B.10 page xvii). L'intensité sera définie d'après la dimension du symbole. Dans le cas présent, la figure d'interférence est présentée à la figure B.2.

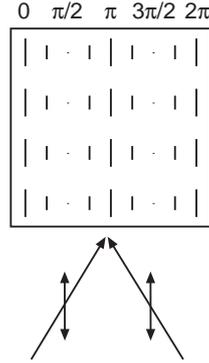


FIG. B.2 – Figure d'interférence obtenue avec deux faisceaux polarisés linéairement selon la verticale.

B.2 Configuration VH

Les faisceaux étant polarisés orthogonalement, il est bien évident que la figure d'interférence formée par cette configuration aura une intensité homogène et que seule la polarisation variera.

L'équation du champ électrique des faisceaux incidents est :

$$E_1 = A_{01} \exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad (\text{B.6a})$$

$$E_2 = A_{02} \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.6b})$$

Dans la zone d'interférence, le champ électrique est donné par :

$$\begin{aligned} E_{\text{VH}} &= E_1 + E_2; \\ &= A_{01} \exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\ &\quad + A_{02} \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \end{aligned}$$

qui, si l'on tient compte de l'égalité de l'intensité des faisceaux se simplifie comme suit :

$$E_{\text{VH}} = A_0 \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ \exp [i (\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r})] \end{pmatrix}. \quad (\text{B.7})$$

Le calcul de l'intensité $I = E^* \cdot E$ nous donne une constante, il n'y a donc pas de modulation en intensité pour cette configuration de faisceaux et ce, quel que soit l'angle d'incidence θ .

$$I = 2A_0 \quad (\text{B.8})$$

Puisque la forme canonique de la polarisation ne ressort pas directement de l'équation B.7, nous allons traiter des cas particuliers d'angle d'incidence des faisceaux.

B.2.1 Faisceaux quasi copropageants : $\theta \ll$

La simplification de l'équation B.7 nous donne :

$$E_{\text{VH}} = A_0 \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \cos(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) - i \sin(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \end{pmatrix}. \quad (\text{B.9})$$

Il apparaît donc que, selon le déphasage entre les faisceaux $(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r})$, la polarisation est soit linéaire et orientée à $\pm 45^\circ$, soit circulaire. Les états successifs de polarisation sont illustrés à la figure B.3.

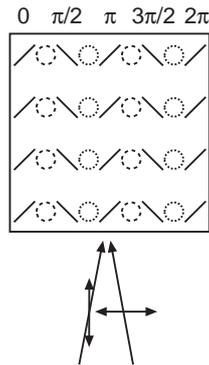


FIG. B.3 – Figure d'interférence en polarisation obtenue lors de l'intersection des deux faisceaux quasi copropageants polarisés linéairement selon la verticale et l'horizontale.

B.2.2 Faisceaux orthogonaux : $\theta = \pi/4$

Le champ électrique au niveau de l'intersection des faisceaux est donné par :

$$E_{\text{VH}} = \frac{\sqrt{2}}{2} A_0 \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \exp \left[i \left(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} \right) \right] \end{pmatrix}. \quad (\text{B.10})$$

La forme canonique peut être mise en évidence en effectuant une rotation de 45° le long de l'axe z .

$$E_{\text{VH}} = \frac{\sqrt{2}}{2} A_0 \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} \cos \frac{\pi}{4} & \sin \frac{\pi}{4} & 0 \\ -\sin \frac{\pi}{4} & \cos \frac{\pi}{4} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \exp \left[i \left(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} \right) \right] \end{pmatrix};$$

ce qui donne :

$$E_{\text{VH}} = A_0 \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \cos \left(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} \right) - i \sin \left(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} \right) \end{pmatrix}; \quad (\text{B.11})$$

qui est exactement égal à l'équation B.9 décrivant le champ lorsque les faisceaux étaient quasi copropageants. Il ne faut cependant pas oublier que le repère est, cette fois, tourné de 45° par rapport à l'axe z . La figure d'interférence présentée à la figure B.3 reste donc valable à condition d'effectuer une rotation des polarisations de 45° autour de l'axe z .

B.3 Configuration HH

Dans la configuration où les deux faisceaux sont polarisés linéairement de façon horizontale, c'est-à-dire dans le plan d'incidence, les matrices de Jones représentant le champ électrique sont les suivantes :

$$E_1 = A_{01} \exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}') \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (\text{B.12a})$$

$$E_2 = A_{02} \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}'') \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (\text{B.12b})$$

La simplification du système de matrices nous donne :

$$E_{\text{HH}} = A_0 \begin{pmatrix} \cos \theta \left[\exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}') + \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}'') \right] \\ \sin \theta \left[-\exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}') + \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}'') \right] \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.13})$$

En utilisant la formulation **B.2** de la somme d'exponentielles imaginaires ainsi que l'équation **B.14** donnant leur différence :

$$\exp(ia) - \exp(ib) = -2i \sin \frac{a-b}{2} \exp\left(i \frac{a+b}{2}\right), \quad (\text{B.14})$$

nous trouvons une formulation élégante pour exprimer le champ électrique dans la zone d'interférence :

$$E_{\text{HH}} = 2A_0 \exp\left(i \frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} + \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right) \begin{pmatrix} \cos \theta \cos\left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right) \\ i \sin \theta \sin\left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.15})$$

Sur base de cette dernière équation, nous pouvons calculer la figure d'intensité $I = E^* \cdot E$ comme étant :

$$I_{\text{HH}} = 4A_0^2 \left[\cos^2 \theta \cos^2\left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right) + \sin^2 \theta \sin^2\left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right) \right]. \quad (\text{B.16})$$

Les équations du champ (**B.15**) et de l'intensité (**B.16**) exprimées en toutes généralités sont assez difficiles à interpréter. Nous allons donc traiter deux cas « extrêmes » d'angle d'incidence afin de faire ressortir les caractéristiques principales de la figure d'interférence.

B.3.1 Faisceaux quasi copropageants : $\theta \ll$

Lorsque l'angle d'incidence des faisceaux approche zéro degré, il est possible de réaliser une simplification des équations **B.15** et **B.16** en supprimant les termes en $\sin \theta$. Nous obtenons alors :

$$E_{\text{HH}} = 2A_0 \exp\left(i \frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} + \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right) \cos\left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (\text{B.17})$$

et

$$I_{\text{HH}} = 4A_0^2 \cos^2\left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right). \quad (\text{B.18})$$

Hormis l'orientation de la polarisation qui, ici, est selon l'axe x ; les équations **B.17** et **B.18** sont tout à fait semblables aux équations **B.3** et **B.5** que nous avons obtenues pour la configuration **VV**. Nous avons donc dans ce cas précis une modulation en intensité et une polarisation du champ électrique suivant l'horizontale.

La représentation schématique de la figure d'interférence dans cette configuration **HH** copropageante est présentée à la figure **B.4**.

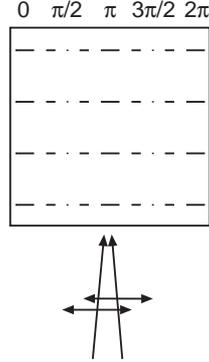


FIG. B.4 – *Figure d'interférence formée lors de l'intersection de deux faisceaux quasi copropageants, polarisés horizontalement.*

B.3.2 Faisceaux orthogonaux : $\theta = \pi/4$

Lorsque les faisceaux arrivent dans la zone d'interférence en formant un angle droit, leur polarisation devient orthogonale. La figure d'interférence est donc totalement différente du cas précédent et se rapproche de celui que nous avons étudié à la section B.2 (configuration VH). Les équations du champ (B.15) et de la figure d'intensité (B.16) deviennent :

$$E_{\text{HH}} = A_0 \exp \left(i \frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} + \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2} \right) \begin{pmatrix} \cos \left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2} \right) \\ i \sin \left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2} \right) \\ 0 \end{pmatrix}; \quad (\text{B.19})$$

$$I_{\text{HH}} = 2A_0^2. \quad (\text{B.20})$$

La dernière équation décrivant la figure d'intensité nous apprend que celle-ci est homogène sur toute la zone d'interférence, il n'y a pas de modulation. Par contre, la polarisation varie. Cette dernière passe d'un état linéaire orienté selon l'axe x lorsque $\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} = 0$ à une polarisation circulaire droite lorsque $\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} = \pi/4$ puis à nouveau à une polarisation linéaire orientée cette fois selon y pour $\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} = \pi/2$ et, enfin, lorsque $\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r} = \pi$ la polarisation est circulaire gauche. Nous avons tenté de représenter cette configuration à la figure B.5.

B.4 Configuration DD

La figure d'interférence est obtenue en polarisant les faisceaux circulairement dans le même sens. Pour le développement mathématique, nous avons choisi arbitrairement le sens droit. Les matrices définissant le champ

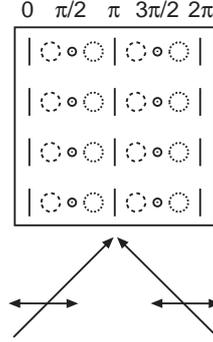


FIG. B.5 – Figure d'interférence formée par l'intersection de deux faisceaux orthogonaux polarisés horizontalement.

électrique de chacun des faisceaux sont les suivantes :

$$E_1 = A_{01} \exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ i \end{pmatrix}; \quad (\text{B.21a})$$

$$E_2 = A_{02} \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ i \end{pmatrix}. \quad (\text{B.21b})$$

La matrice de rotation, quant à elle, reste inchangée (équation B.1c).

En tenant compte du fait que l'intensité des faisceaux est identique, le calcul du champ électrique nous donne :

$$E_{\text{DD}} = A_0 \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) + \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \right] \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \\ i \end{pmatrix};$$

que nous pouvons simplifier grâce à la formule B.2 de sommation de deux exponentielles imaginaires.

$$E_{\text{DD}} = \frac{2}{\sqrt{2}} A_0 \cos\left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_1 \cdot \vec{r}}{2}\right) \exp\left(i \frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} + \vec{k}_1 \cdot \vec{r}}{2}\right) \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \\ i \end{pmatrix}. \quad (\text{B.22})$$

L'intensité est alors :

$$I_{\text{DD}} = 4A_0^2 \cos^2\left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_1 \cdot \vec{r}}{2}\right). \quad (\text{B.23})$$

Nous pouvons déjà remarquer que l'intensité est modulée, et cela, quel que soit l'angle d'incidence des faisceaux d'écriture puisque le paramètre θ n'apparaît pas dans l'équation B.23.

L'analyse de la polarisation peut se faire en traitant deux cas extrêmes d'angle d'incidence.

B.4.1 Faisceaux quasi copropageants : $\theta \ll$

Lorsque l'angle θ approche de zéro, nous pouvons négliger le $\sin \theta$ apparaissant dans l'équation B.22. Cette dernière devient :

$$E_{\text{DD}} = \frac{2}{\sqrt{2}} A_0 \cos \left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_1 \cdot \vec{r}}{2} \right) \exp \left(i \frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} + \vec{k}_1 \cdot \vec{r}}{2} \right) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ i \end{pmatrix}; \quad (\text{B.24})$$

où nous voyons apparaître la matrice de polarisation circulaire droite.

La représentation graphique de la figure d'interférence est donnée à la figure B.6.

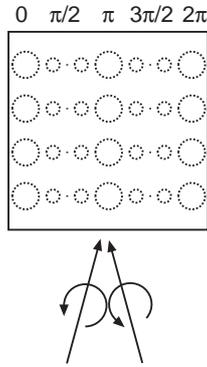


FIG. B.6 – Figure d'interférence formée par l'intersection de deux faisceaux polarisés circulairement dans le même sens et quasi copropageants.

B.4.2 Faisceaux contro-propageants : $\theta = \pi/2$

L'équation B.22 représentant le champ électrique devient :

$$E_{\text{DD}} = \frac{2}{\sqrt{2}} A_0 \cos \left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_1 \cdot \vec{r}}{2} \right) \exp \left(i \frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} + \vec{k}_1 \cdot \vec{r}}{2} \right) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ i \end{pmatrix}. \quad (\text{B.25})$$

Nous avons à nouveau une polarisation circulaire mais contenue dans le plan yz .

Le schéma de la figure d'interférence est présenté à la figure B.7.

B.5 Configuration DG

La dernière configuration que nous traiterons sera celle où les faisceaux seront polarisés circulairement dans des sens opposés. Ce cas, comme nous

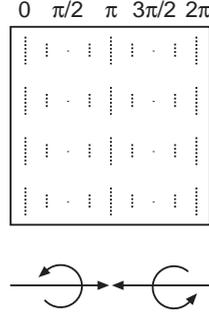


FIG. B.7 – *Figure d'interférence formée par l'intersection de deux faisceaux contro-propageants, polarisés circulairement dans le même sens.*

le verrons par la suite, est particulièrement intéressant pour l'étude du processus d'enregistrement dans les polymères dopés. Voici donc l'expression des champs électriques des deux faisceaux :

$$E_1 = A_{01} \exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ i \end{pmatrix}; \quad (\text{B.26a})$$

$$E_2 = A_{02} \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -i \end{pmatrix}. \quad (\text{B.26b})$$

Le calcul de la figure d'interférence est le suivant :

$$\begin{aligned} E_{\text{DG}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} A_{01} \exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ i \end{pmatrix} \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2}} A_{02} \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -i \end{pmatrix}; \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} A_{01} \exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \\ i \end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}} A_{02} \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ -i \end{pmatrix}; \end{aligned}$$

qui, si l'on suppose l'égalité des intensités incidentes se réduit à :

$$E_{\text{DG}} = \frac{1}{\sqrt{2}} A_0 \begin{pmatrix} \cos \theta \left[\exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) + \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \right] \\ \sin \theta \left[-\exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) + \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \right] \\ i \left[\exp(i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}) - \exp(i \vec{k}_2 \cdot \vec{r}) \right] \end{pmatrix}.$$

Cette équation peut être développée à l'aide des expressions B.2 et B.14. Nous obtenons alors :

$$E_{\text{DG}} = \frac{2}{\sqrt{2}} A_0 \exp \left[i \left(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} + \vec{k}_2 \cdot \vec{r} \right) \right] \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2} \right) \\ i \sin \theta \sin \left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2} \right) \\ \sin \left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2} \right) \end{pmatrix}; \quad (\text{B.27})$$

ce qui donne, pour la figure d'intensité :

$$I_{\text{DG}} = 2A_0^2 \left[\cos^2 \theta \cos^2 \left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2} \right) + \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2} \right) + \sin^2 \left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2} \right) \right]. \quad (\text{B.28})$$

Les équations du champ (B.27) et de l'intensité (B.28) n'étant pas aisées à analyser en toutes généralités, nous allons, une fois de plus, envisager des cas extrêmes d'angle d'incidence.

B.5.1 Faisceaux quasi copropageants : $\theta \ll$

L'expression du champ électrique se simplifie de la manière suivante :

$$E_{\text{DG}} = \frac{2}{\sqrt{2}} A_0 \exp \left[i \left(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} + \vec{k}_2 \cdot \vec{r} \right) \right] \begin{pmatrix} \cos \left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2} \right) \\ 0 \\ \sin \left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2} \right) \end{pmatrix}; \quad (\text{B.29})$$

ce qui n'est autre que l'expression d'une polarisation linéaire dont la direction est donnée par $(\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r})/2$. Cette direction est donc fonction du déphasage entre les faisceaux.

Dans ce cas de figure, l'intensité est donnée par l'équation B.30 qui est une constante pour toute la figure d'interférence. Nous obtenons donc une teinte homogène.

$$I_{\text{DG}} = 2A_0^2. \quad (\text{B.30})$$

Le schéma de la figure d'interférence est présenté à la figure B.8.

Comme nous l'avons dit précédemment, cette configuration est des plus importantes pour l'étude du mécanisme d'enregistrement holographique dans les polymères dopés. En effet, vu qu'il n'y a pas de modulation en intensité, et que la polarisation reste linéaire quel que soit le déphasage entre les faisceaux, seule l'orientation moléculaire photo-induite intervient pour réaliser la modulation d'indice.

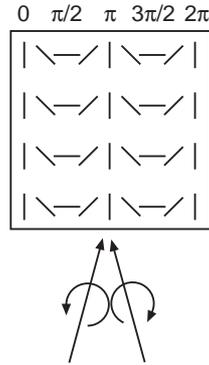


FIG. B.8 – *Figure d'interférence obtenue par l'intersection de deux faisceaux quasi copropageants de polarisation circulaire droite et gauche.*

B.5.2 Faisceaux contro-propageants : $\theta = \pi/2$

L'équation B.27 se simplifie pour devenir :

$$E_{DG} = \frac{2}{\sqrt{2}} A_0 \exp\left(i \frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} + \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right) \sin\left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right) \begin{pmatrix} 0 \\ i \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.31})$$

Il s'agit donc d'une polarisation circulaire contenue dans le plan yz qui, comme en témoigne l'équation B.32, est modulée en intensité.

$$I_{DG} = 4A_0^2 \sin^2\left(\frac{\vec{k}_1 \cdot \vec{r} - \vec{k}_2 \cdot \vec{r}}{2}\right). \quad (\text{B.32})$$

Une telle figure d'interférence est représentée à la figure B.9.

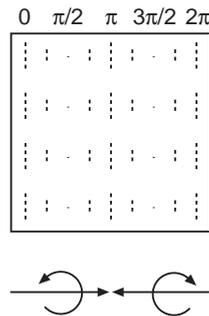


FIG. B.9 – *Figure d'interférence obtenue par l'intersection de deux faisceaux contro-propageants, polarisés circulairement en directions opposées.*

B.6 Synoptique

Afin d'avoir une représentation claire de la figure d'interférence obtenue dans chacun des cas, nous avons repris à la figure B.10, l'ensemble des schémas précédemment introduits afin d'établir un tableau synoptique reprenant les différentes configurations de polarisation incidentes envisagées ainsi que les figures d'interférence qui leur sont associées.

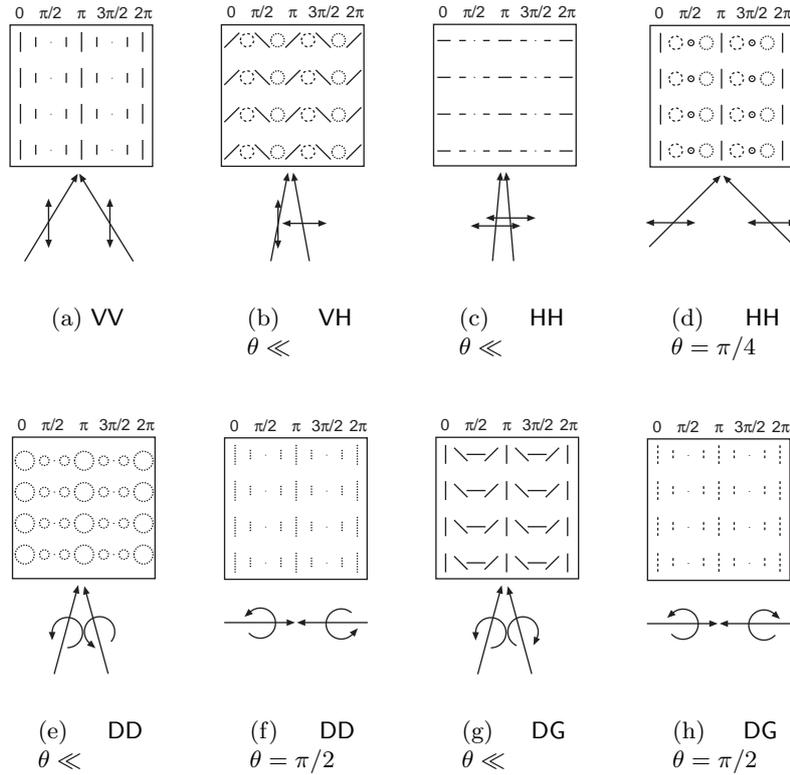


FIG. B.10 – Représentation graphique des figures d'interférence obtenues pour différentes configurations de polarisation et d'angles d'incidence des faisceaux d'écriture. Légende : polarisation linéaire : symbole plein, polarisation circulaire droite : pointillés, polarisation circulaire gauche : traits interrompus. La taille du symbole indique l'intensité.