

Le 24 mars 2007

## **LES DÉBUTS DE L'OPTIQUE NON-LINÉAIRE AU CNET\***

**DANS LES ANNÉES 1960**

par Maurice BERNARD

Le but de ce texte est de retracer, à partir de mes souvenirs et de quelques archives dont je dispose, les débuts de l'Optique non-linéaire au CNET\*, dans les années 1960, et de montrer le rôle très important qu'y a joué Jean Jerphagnon. Cette période correspond à la partie proprement scientifique de sa carrière.

### **Au commencement était le MASER.**

La découverte de l'effet MASER( Molecular Amplification by Stimulated Emitted Radiation), au début des années 50, aux Etats-unis[1] et en URSS[2] avait montré que les propriétés quantiques de certains systèmes matériels pouvaient conduire à l'amplification d'ondes électromagnétiques dans le domaine des fréquences micro-ondes et à la réalisation, à ces fréquences, d'amplificateurs et d'oscillateurs, reposant sur des concepts complètement différents de ceux mis en œuvre en électronique traditionnelle.

Dans un MASER, la fréquence de l'onde électromagnétique est en résonance avec la transition optique reliant deux niveaux d'énergie d'une entité microscopique, atome ou molécule. Le milieu actif est constitué d'un ensemble de ces atomes ou molécules en faible interaction. A l'équilibre thermodynamique, la population du niveau supérieur est inférieure à la population du niveau inférieur. Si, grâce à un mécanisme auxiliaire, par exemple une excitation externe adéquate, la population du niveau supérieur est rendue supérieure à celle du niveau inférieur, c'est à dire s'il y a inversion de population, alors, en traversant ce milieu, une onde électromagnétique dont la fréquence correspond à cette transition est amplifiée par le mécanisme de l'émission induite ou stimulée. Ce mécanisme d'émission avait été prédit par A.Einstein en 1917[3].

Cette avancée scientifique des années 50 était familière aux physiciens étudiant les interactions entre la matière et les ondes électromagnétiques et à quelques ingénieurs proches de la recherche scientifique. Au CNET nous connaissions l'existence et le principe du MASER, mais aucune recherche n'avait été lancée sur le sujet.

### **Les interactions paramétriques.**

Un autre développement avait au CNET retenu l'attention de quelques uns d'entre nous, celui des interactions paramétriques étudiées par J.M.MANLEY et H.E.ROWE. Je me souviens d'en avoir discuté avec Jean VOGÉ, mon aîné de près de dix ans, un esprit curieux et subtil.

En 1956[4], MANLEY et ROWE avaient analysé la conversion de fréquences prenant place dans un réseau électrique non-linéaire et montré que les puissances échangées en régime permanent avec des sources et des récepteurs extérieurs étaient liées par des relations très simples. Ces relations, connues depuis comme les relations de MANLEY et ROWE, sont très générales et vraies à toutes fréquences. Elles montraient la possibilité théorique de réaliser, grâce

\* Le CNET, Centre national d'études des télécommunications, organisme interministériel créé en 1944, validé en 1945, est devenu le centre de recherche et de développement de France Telecom

à des interactions non-linéaires entre ondes électromagnétiques, des amplificateurs à très faible bruit et par conséquent des oscillateurs.

Considérons un circuit électrique sans pertes, comportant des éléments non-linéaires, et soient  $\omega_1$  et  $\omega_2$  les pulsations de deux signaux. Les non-linéarités engendrent des signaux à toutes les pulsations  $\omega_{mn}$ , où  $\omega_{mn} = m\omega_1 + n\omega_2$ . Si l'on désigne par  $P_{mn}$  la puissance entrante à la pulsation  $\omega_{mn}$ , Manley et Rowe ont établi les relations :

$$\sum_{mn} mP_{mn}/\omega_{mn} = 0$$

$$\sum_{mn} nP_{mn}/\omega_{mn} = 0$$

Ce travail publié dans une revue d'électronique, les Proceedings des IRE, n'avait pas reçu, dans un premier temps, beaucoup d'attention. Il apparaissait comme une application, somme toute assez triviale, de l'analyse de Fourier appliquée au signal parcourant un élément non-linéaire et non-dissipatif d'un circuit électrique. On pouvait aussi regarder ces interactions comme des additions ou des soustractions de quanta. Quelques années plus tard des amplificateurs paramétriques voient le jour dans le domaine micro-onde. Ils concurrenceront les dispositifs comportant un MASER pour l'amplification à très faible bruit et commenceront à intéresser en France les ingénieurs du Département Transmissions du CNET et ceux de certains laboratoires industriels.

### **Et la lumière fut!**

Très vite, dès l'apparition du maser en 1954, s'était posée la question de savoir si le phénomène mis en jeu dans les masers, c'est à dire l'interaction entre une onde électromagnétique et un système comportant des niveaux quantiques entre lesquels une inversion de population était entretenue, pouvait être observé à des fréquences très élevées, notamment aux fréquences optiques, par exemple celles du domaine infrarouge ou visible?

Il appartenait à Arthur SCHALLOW et Charles TOWNES de montrer, dans une publication de 1958 restée fameuse [5], que l'effet MASER doit pouvoir s'observer à des fréquences bien supérieures à celles des masers, à condition de choisir des niveaux d'énergie dont la différence corresponde à des fréquences optiques et à condition aussi que puisse être établie entre deux niveaux une inversion de population significative. L'article en question proposait plusieurs systèmes comme candidats possibles pour réaliser un maser optique. Il préconisait aussi d'utiliser comme cavité résonnante optique, avec un coefficient de surtension élevé, c'est à dire de faibles pertes, un résonateur de Pérot et Fabry.

Deux ans plus tard Theodore MAIMAN de Hughes Aircraft [6], réalise le premier maser optique, vite baptisé LASER (Light Emission by Stimulated Radiation). En illuminant un cristal de rubis taillé en barreau avec un flash de grande intensité il obtient un éclair lumineux à la longueur d'onde de 0,6943 micron qui présente des caractéristiques exceptionnelles : rayonnement monochromatique, directif et cohérent. La lumière de la lampe flash "pompe" les niveaux d'énergie des ions  $Cr^{+++}$  du rubis\*, c'est à dire peuple transitoirement certains états

\* le chrome est dans le cristal de corindon,  $Al_2O_3$ , l'impureté responsable de la couleur caractéristique du rubis ainsi que de ses propriétés de luminescence.

excités supérieurs, produisant une inversion de population entre les niveaux de la transition responsable de l'émission laser. Les extrémités du barreau, soigneusement polies, sont les miroirs de l'interféromètre de Pérot et Fabry constituant la cavité résonnante

Peu après Ali JAVAN et ses collaborateurs des Laboratoires Bell[7], obtiennent l'effet laser dans un mélange gazeux d'He et de Ne, excité par une décharge électrique. Le système fonctionne en régime permanent et fournit un rayonnement de quelques milliwatt de lumière IR, à la longueur d'onde de 1,153 micron. Là encore le rayonnement est monochromatique, unidirectionnel et cohérent.

Rapidement l'effet LASER cesse d'être une curiosité de laboratoire : il est mis en évidence dans de nombreux systèmes. Par exemple, dans des mélanges gazeux, dans des cristaux dopés avec des ions de terres rares, dans des liquides à base de colorants, et, à partir de 1962, dans des cristaux semi-conducteurs.

L'article de 1958 prédisant les masers optiques puis l'apparition en 1960 des premières réalisations expérimentales nous ouvraient un monde nouveau, merveilleusement excitant. La lumière produite par un laser, quelle que soit la longueur d'onde d'émission, IR, visible ou UV, diffère complètement des rayonnements auxquels étaient habitués les physiciens de l'optique traditionnelle. Ceux-ci manipulaient depuis le XIXe siècle des rayonnements peu directs, occupant toujours une certaine portion du spectre des fréquences. L'emploi de filtres pour obtenir une bande spectrale étroite ou de collimateurs pour obtenir un rayonnement directif se traduisait inévitablement par une diminution corrélative de l'intensité.

Au contraire le rayonnement laser a cette particularité d'être intense, unidirectionnel et de n'occuper qu'une portion extrêmement étroite du spectre des fréquences. La brillance est la grandeur physique qui traduit quantitativement cette différence : la lumière laser a une brillance sans comparaison avec celle des sources classiques de lumière, même les plus puissantes. En fait ces caractéristiques étaient moins surprenantes pour les ingénieurs que pour les physiciens de l'optique ou de la spectroscopie car le laser était l'équivalent, dans le domaine des fréquences optiques, de ce que l'oscillateur était dans le domaine des fréquences radioélectriques ou micro-ondes. L'arrivée du laser signifiait, pour les ingénieurs et les physiciens que nous étions que, désormais, les signaux de la radioélectricité, contrôlables et modulables, étaient concevables à des fréquences 100 à 1000 fois supérieures aux fréquences des micro-ondes. On pouvait envisager des bandes passantes elles aussi 100 à 1000 fois plus grandes! Une *Opto-électronique* aux performances fabuleuses allait peut-être voir le jour. C'était pour beaucoup d'entre nous un rêve puis peu à peu un espoir.

#### **A nous la liberté.**

Emmanuel FRANKE avait été recruté par le CNET, dès après la guerre[8] pour développer la synthèse du quartz. Dans les années 1950 l'activité de son groupe s'oriente de plus en plus vers la préparation et l'étude physique des matériaux semi-conducteurs et vers la recherche de nouveaux composants solides. Ce groupe dont j'assume la responsabilité à la fin des années 1960, après le départ d'E.FRANKE en 1965 puis celui de Jacques LANTIERI en 1969, entretiendra de bons rapports avec de nombreuses autres équipes, en France et à l'étranger, en particulier avec le groupe de Pierre AIGRAIN à l'Ecole normale supérieure et avec les Laboratoires Bell aux EU.

A l'automne 1953, arrivant au CNET dans ce groupe, je m'étais très vite intéressé à l'optique. Dans le laboratoire de Pierre AIGRAIN, Claude BENOIT A LA GUILLAUME, menait de belles expériences sur la lumière de recombinaison des électrons et des trous dans le Ge, le Si et d'autres semi-conducteurs. Vers la fin des années 50 le laboratoire infra rouge que le Ministère de la défense avait conservé dans une section particulière du CNET avait été dissous. Otto DEUTSCHBEIN, excellent physicien de spectroscopie atomique, d'origine allemande, qui le dirigeait, rejoint le groupe du Dr FRANKE, contribuant à développer nos compétences en optique.

Le choix de nos sujets de recherche était très libre. Le Directeur du CNET, Pierre MARZIN, puis ses successeurs, avaient compris que les semi-conducteurs étaient non seulement un sujet scientifique nouveau et passionnant mais aussi la source potentielle du développement de nouveaux composants et même plus tard de nouveaux systèmes[9]. Cette conviction ne reposait sur aucune certitude, ni même sur l'évaluation d'une probabilité raisonnable de succès, mais sur un pari dont l'esprit s'accordait avec l'air du temps, celui des "Trente Glorieuses". Bien sûr le dialogue avec la Direction ne fut pas toujours aisé. Cependant, de la fin des années 40 au milieu des années 70, date à laquelle, je rejoignis Jean-Pierre SOUVIRON et Gérard THERY à la Direction générale des télécommunications, je peux témoigner que, successivement, Emmanuel FRANKE, Jacques LANTIERI puis moi-même, nous eûmes une grande liberté dans la direction scientifique des équipes que nous animions.

Au CNET, au Groupement PCM (Physique, chimie, métallurgie), nous étions quelques uns à suivre ces développements théoriques et expérimentaux avec intérêt, passion même. Je me souviens d'avoir, en 1958, discuté à plusieurs reprises avec Pierre AIGRAIN de la nature du rayonnement émis par les lasers. Le phénomène était-il limité à des assemblées d'atomes ou de molécules en faible interaction? Pouvait-il se produire dans les milieux condensés comme les semi-conducteurs qui eux aussi, convenablement excités, émettent de la lumière? Dès 1958, à la conférence de Bruxelles, Pierre AIGRAIN avait proposé une idée originale pour obtenir l'effet laser dans les semi-conducteurs [10]. C'est à partir de cette idée qu'avec Georges DURAFFOURG nous établîrions en 1960 quelle condition doit nécessairement être satisfaite pour qu'un semi-conducteur émette un rayonnement laser. Cette condition est l'exact équivalent de l'inversion de population nécessaire pour que, dans une assemblée d'atomes et de molécules en faible interaction, l'émission stimulée l'emporte sur l'absorption [11].

Avec Pierre AIGRAIN nous nous interrogeons sur la définition précise de la cohérence de la lumière laser. La capacité à donner des franges d'interférence après qu'une différence de chemin optique considérable ait été établie entre deux fractions d'un faisceau laser était-elle le critère pertinent? L'étroitesse du spectre ne pouvait-elle en être un autre? On sentait intuitivement qu'assujettir, par exemple la fréquence d'émission de l'oscillateur laser à changer selon une loi connue ne devait pas faire disparaître l'idée de cohérence, alors que le critère des franges d'interférence et celui de la largeur spectrale étaient mis à mal dès que la fréquence de l'oscillateur était variable au cours du temps. Pierre AIGRAIN m'avait signalé un article d'Henri VILLA, un mathématicien peu orthodoxe, qui avait écrit avant la guerre un article qui pouvait être intéressant en relation avec ce sujet. Je rencontrai Henri VILLA sans beaucoup avancer sur ce

problème. J'en avais aussi discuté avec Louis MICHEL qui enseignait comme moi dans les petites classes de physique à l'X et qui y avait fondé le Centre de physique théorique, ainsi qu'avec Jean LASCOUX qui lui avait succédé. Tous deux s'étaient montré intéressés. A Stanford, où je me trouvais en 1962, j'ai continué à réfléchir à la cohérence du rayonnement laser que je pensais pouvoir relier au nombre de photons par mode. Bien que cette piste fût intéressante je n'arrivais pas à grand chose. Il appartenait à GLAUBER en 1963[13] de donner à la notion de cohérence en optique quantique la définition rigoureuse qui manquait et de développer le formalisme associé.

Dès l'annonce, fin 1960, de la réalisation du premier maser optique (l'appellation de laser viendra un peu plus tard) nous décidons de lancer des recherches expérimentales dans ce domaine. Le projet se précise en 1961 et nos premiers lasers voient le jour en 1962, comme dans plusieurs autres laboratoires industriels français. En ces temps-là, la DGRST, la Direction générale de la recherche scientifique et technique, encourageait efficacement les laboratoires français publics et privés à mener des recherches exploratoires.

#### **ARMSTRONG, BLOEMBERGEN, DUCUING et PERSHAN**

A cette même époque, en 1961, FRANKEN et ses collaborateurs [14] montrent expérimentalement que la lumière d'un laser à rubis peut être doublée en traversant un cristal de quartz, réalisant ainsi l'addition de deux photons. Les relations de MANLEY et ROWE qui pouvaient aussi s'interpréter comme l'addition ou la soustraction de photons prennent à nos yeux un nouvel intérêt. Peu après apparaît l'article fondateur de l'Optique non-linéaire [15].

En 1962 BLOEMBERGEN et ses collaborateurs d'Harvard publient un article théorique, connu sous le nom d'article ABDP, qui décrit comment des interactions non linéaires entre ondes lumineuses se produisent dans un milieu matériel non-dissipatif et comment elles sont reliées aux caractéristiques quantiques de ce milieu. Même si les calculs effectifs semblent difficiles à expliciter, les bases théoriques des interactions non linéaires du rayonnement électromagnétique avec un système matériel sont désormais en place.

Nicolaas BLOEMBERGEN, un des grands scientifiques du XXe siècle, était un physicien très actif dans le domaine de l'optique, de la spectroscopie, de l'émission stimulée, etc. Un de ses élèves français, Jacques DUCUING, polytechnicien de la promotion 1954, passera plusieurs années à Harvard avec lui et sera un des signataires de l'article ABDP. Jacques DUCUING, développera à Palaiseau dans les années 70 un laboratoire d'optique non linéaire avec qui Jean JERPHAGNON et ses élèves entretiendront de bonnes relations.

En 1962, Pierre MARZIN, Directeur du CNET m'avait autorisé à répondre positivement à l'Université de Stanford qui m'invitait pour un an comme "visiting associate professor". En raison de mes charges d'enseignement à l'X et de la responsabilité de mon laboratoire du CNET je limitais mon séjour à Stanford à six mois, d'avril à septembre 1962.

#### **La thèse de Jean JERPHAGNON.**

En octobre 1962 j'avais de bonnes raisons de reprendre le chemin d'Issy-les-Moulineaux. Jean JERPHAGNON, un de mes élèves de l'Ecole polytechnique, promotion 1957, rentré d'Algérie depuis quelques mois, avait terminé en juillet le DEA de Physique des solides d'Orsay et commençait la thèse de doctorat d'Etat qu'il devait soutenir dans les 4 ou 5 années à venir, afin

d'honorer son contrat de "polytechnicien-botte recherche".

Je lui avais proposé d'étudier l'absorption optique dans le silicium. La fréquence d'émission du laser He-Ne est très proche de l'énergie de la transition optique bande de valence-bande de conduction du silicium. Nous préparions au laboratoire, par tirage à partir du bain, selon la méthode CZOCHRALSKI, d'excellentes jonctions p-n. Les composants obtenus par cette technique n'avaient guère d'intérêt technologique mais étaient le modèle presque parfait d'une jonction p-n en Si. Nous fabriquions aussi des lasers à gaz, He-Ne. L'idée était d'étudier la réponse photoélectrique d'une telle jonction lorsqu'elle est éclairée par une lumière monochromatique dont la longueur d'onde d'émission varierait de manière à balayer la courbe d'absorption du silicium. Comme la fréquence du laser est au contraire parfaitement bien définie et fixe, ne pouvait-on faire varier la largeur de la bande interdite? Par exemple en changeant la température de l'échantillon de Silicium? En refroidissant la jonction, de la température ordinaire à la température de l'Azote liquide ou à celle de l'Hélium liquide, la bande interdite augmente : d'abord inférieure à l'énergie des photons du laser, elle lui devient égale puis supérieure.

A l'automne 1962 aucune difficulté expérimentale sérieuse ne semblait pouvoir empêcher cette expérience de fonctionner. Mais il m'apparut assez vite que les résultats à en attendre seraient vraisemblablement assez banals. Les travaux de Mac FARLANE et al, publiés quelques années auparavant[16] avaient montré clairement que l'absorption bande à bande dans le silicium n'était pas directe mais indirecte, c'est à dire que l'absorption d'un photon s'accompagnait de l'absorption ou de l'émission d'un phonon, de façon à ce que la transition respecte non seulement la conservation de l'énergie, mais aussi la conservation du vecteur d'onde. Le spectre du coefficient d'absorption mesuré par Mac FARLANE et al faisait aussi apparaître la création d'excitons. Les mesures que Jean JERPHAGNON commençait à produire pouvaient au plus apporter une preuve expérimentale supplémentaire, et d'ailleurs indirecte, à un mécanisme connu.

### **Le doublement de fréquence optique**

En 1963 Jean et moi tombons d'accord pour abandonner ce sujet et tenter quelque chose de plus original. Doubler la fréquence d'un rayonnement laser, était une nouveauté excitante. Nous disposions au laboratoire de diverses sortes de lasers : le laser He-Ne qui avait fonctionné au CNET au printemps 1962(On m'avait envoyé un télégramme à Stanford pour me prévenir de la bonne nouvelle!), des lasers à CO<sub>2</sub> étaient en cours de mise au point grâce aux talents de plusieurs ingénieurs et techniciens parmi lesquels je citerai au moins Jean LOUDETTE et Edmond BATIFOL, sans oublier les lasers à rubis et à ions de Terres rares qu'Otto DEUTSCHBEIN réalisait à cette époque.

Additionner des photons dans des matériaux semi-conducteurs nous semblait un défi à notre portée. Quelques travaux avaient déjà été publiés sur les propriétés non-linéaires de certains semi-conducteurs mais le sujet était encore très ouvert. Nous savions qu'il fallait impérativement un matériau transparent aussi bien à la fréquence laser qu'à la fréquence double. Nous savions aussi qu'il fallait un matériau dépourvu d'un centre de symétrie.

Les problèmes de symétrie et de structure dans l'état solide, grâce à Georges TSOUCARIS, un excellent élève d'Hubert CURIEN, avec qui nous collaborions depuis quelques temps, nous devinrent familiers. Un matériau semi-conducteur, le Tellure semblait prometteur. Il avait été étudié par un élève de Pierre AIGRAIN et nous avions commencé à en fabriquer des

monocristaux de belle taille. Jean JERPHAGNON est l'un des premiers à observer le doublement de la fréquence d'un laser à gaz carbonique dans le Tellure et à en mesurer les coefficients de non-linéarité optique. Il étend son travail au Selenium, aux alliages Te Se, au Cinabre(a-SHg) et au chlorure cuivreux, CuCl. Il aborde le problème de la réalisation d'un oscillateur paramétrique utilisant un semi-conducteur non linéaire et pouvant produire un rayonnement IR cohérent et accordable. Un dispositif dont nous rêvions. Jean soutient en 1967 une thèse remarquée[17]. Une de ses élèves, Christiane SCHWARTZ, concevra, quelques années plus tard, un oscillateur paramétrique optique à base de Tellure [18]. Les questions que nous nous posions étaient, à la fois, théoriques et expérimentales. A l'évidence ce champ tout nouveau de l'optique nous suggérait de rechercher quels matériaux présentaient les phénomènes non linéaires les plus intenses, de mesurer leurs coefficients de susceptibilité non-linéaire et d'essayer de les relier à des modèles théoriques.

Sur le plan expérimental il fallait disposer de sources de lumière assez intenses pour que les phénomènes non linéaires apparaissent. Dans le domaine du visible et de l'infrarouge nous disposions de diverses sources laser, fonctionnant en régime continu ou en impulsions. Le laboratoire avait depuis quelques années développé des compétences significatives en science des matériaux, chimie de préparation, méthodes d'analyse, grâce, notamment, à Lyne FERREIRA, Georges PETIT LE DU et Marc MARAIS. Diverses techniques de croissance de cristaux faisaient partie de notre expérience, tout comme les moyens d'investigation physique qui se perfectionnaient sans cesse : méthodes d'analyse par rayons X, microscopie et diffraction électronique, etc. Cette conviction que la plupart des progrès scientifiques et technologiques ne sont pas réellement accessibles sans réunir des compétences variées et complémentaires devenait pour nous un élément essentiel d'une culture dont Jean JERPHAGNON, comme Jean-Pierre NOBLANC et leurs nombreux "descendants" seront durablement imprégnés.

### **Et pour cela préfères l'impair.**

Notre attention s'est tournée tout naturellement vers les matériaux semi-conducteurs ou isolants qui nous étaient le plus familiers. Les questions de symétrie se sont vite montrées essentielles. On savait qu'il fallait exclure tout matériau présentant un centre de symétrie puisque la présence d'un tel centre fait disparaître tous les éléments du tenseur de susceptibilité non linéaire d'ordre deux. Ne subsistent alors que les éléments du tenseur d'ordre trois qui conduisent à des effets beaucoup plus faibles.

Il apparut assez vite aussi que le taux de conversion paramétrique restait très faible si l'on ne réalisait pas un accord de phase, c'est à dire si l'on ne trouvait pas le moyen de faire cheminer à la même vitesse l'onde incidente et l'onde engendrée à la fréquence double. Or ce n'est en général pas le cas, en raison de la dispersion de l'indice de propagation. Une façon élégante d'atteindre cet objectif consiste à disposer d'un matériau biréfringent\*. Les cristaux présentant certains éléments de symétrie sont optiquement isotropes et dépourvus de la biréfringence qui pourrait annuler les effets de la dispersion. Il fallait donc rechercher les matériaux dépourvus de certains éléments de symétrie. Les semi-conducteurs comme le Ge et le Si nous étaient familiers. Ils cristallisent dans la structure de type diamant avec une maille élémentaire formée de deux

\* L'existence d'une biréfringence suffisamment marquée permet de trouver des directions de propagation des faisceaux lumineux pour lesquelles l'accord de phase est réalisé, la biréfringence compensant la dispersion.

atomes identiques. Leur centre de symétrie les disqualifiait, à cette époque, pour l'optique non-linéaire. En remplaçant dans la maille élémentaire deux atomes de Si par un atome d'Arsenic et un atome de Gallium on obtient le semi-conducteur AsGa, l'un de ces composés intermétalliques III-V qu'avait prévus Herbert WELKER pendant la Deuxième guerre mondiale. Au début des années 60 l'arséniure de gallium commençait à être étudié et à faire parler de lui. En 1962 Il avait été le premier matériau semi-conducteur montrant l'effet laser. Hélas, ces composés III-V, de structure tétraédrique, ne sont pas biréfringents car optiquement isotropes. Il fallait trouver un matériau semi-conducteur assez asymétrique, assez "tourmenté", pour ne pas avoir de centre de symétrie et de plus montrer de la biréfringence!

Les bonnes relations qu'entretenait le Dr FRANKE avec les cristallographes français eurent des conséquences inattendues. Le Dr FRANKE connaissait bien le professeur ROSE qui dirigera plus tard le Palais de la Découverte, et surtout Hubert CURIEN, jeune et brillant normalien qui procédait au dépoussiérage de la minéralogie et de la cristallographie françaises. Georges TSOUCARIS, un de ses élèves, ancien élève de l'Ecole polytechnique d'Athènes, était un chimiste organicien, spécialisé dans la détermination des structures cristallines. Georges avait été nommé *conseiller scientifique* du CNET, un statut astucieux et souple que Pierre MARZIN avait créé et que l'administration de cette époque avait admis. Il collabore avec Jean JERPHAGNON, puis avec les jeunes chercheurs qui peu à peu forment l'équipe d'optique non-linéaire du CNET : Daniel CHEMLA, Christiane SCHWARTZ, Jean-Louis OUDAR, Alain CARENCO, Joseph ZYSS, etc.

Une façon de se prémunir contre la présence d'un centre de symétrie dans une structure cristalline et aussi de rendre difficile sinon impossible l'isotropie optique, est d'avoir une maille élémentaire de nature chirale. Les cristaux qui appartiennent à la classe de symétrie 32, comme le Tellure, le Sélénium, le Cinabre, sont précisément dans ce cas. On devait donc s'attendre à ce que ces matériaux, semi-conducteurs ou isolants, soient optiquement non linéaires et biréfringents. A nous de le vérifier et de mesurer leurs coefficients de non linéarité. Jean JERPHAGNON sera l'un des premiers à le faire dans le cadre de sa thèse, comme on l'a dit plus haut.

En 1964 MILLER[19] avait montré qu'il existe une relation simple entre les coefficients de susceptibilité non-linéaire et le coefficient de susceptibilité linéaire. Alors que les coefficients non-linéaires varient de plusieurs ordres de grandeur d'un matériau à l'autre, l'indice de Miller qui est, en simplifiant, le rapport du coefficient de susceptibilité non-linéaire au cube du coefficient de susceptibilité linéaire, ne varie guère d'un matériau à un autre. En somme plus un milieu est polarisable, plus les non-linéarités associées sont considérables, en vertu de cette règle. A cet égard le choix de travailler sur les propriétés non-linéaires de semi-conducteurs covalents était favorable puisque leurs indices optiques élevés (4 pour le Ge, 3,5 pour le Si, 3,3 pour le GaAs) dénotent une forte polarisabilité diélectrique.

La chiralité n'est pas la seule façon d'éviter l'isotropie. On peut, par exemple, obtenir une biréfringence optique avec des matériaux ternaires dérivés des composés III-V, tels que le GaAs. Par exemple, le composé  $Ga_2GeSe$  dérive de GaAs, qui deviendra célèbre dans les années 70 et 80, en remplaçant un atome d'Arsenic sur deux par un atome de Ge, et un atome d'Arsenic sur deux par un atome de Se. On obtient ainsi un composé ternaire de type III<sub>2</sub>-IV-VI qui respecte les

règles de la valence tétraédrique. De même il existe des composés ternaires, également de structure tétraédrique, de type II-IV-V<sub>2</sub>, tel ZnGeP<sub>2</sub>. On peut aussi penser à des composés ternaires, dérivés des composés binaires de type II-VI. Par exemple, le thiogallate d'Argent, AgGaS<sub>2</sub>. A cette époque nous avons découvert, dans la littérature des minéralogistes et des chimistes, des familles entières de matériaux de structure tétraédrique, fortement covalents, donc très polarisables. Ces matériaux, a priori semi-conducteurs ou isolants, non seulement sont dépourvus de centre de symétrie mais sont en outre biréfringents. Certains sont des minéraux naturels, d'autres ont pu être synthétisés dans les laboratoires de Bagnex, ces nouveaux locaux où nous avons emménagé en 1969. En effet nos équipes, devenues plus importantes, s'installent dans les locaux que le LNR, le Laboratoire national de radioélectricité, fondé à Bagnex par le Général FERRIE, occupe depuis les années 30, et que la direction du CNET a rénové pour nous.

Nous n'étions pas seuls au monde à nous intéresser à ces composés : je pense à l'équipe soviétique de GORYUNOVA. Nous avons établi diverses collaborations, notamment avec l'université de Southampton, dont un des chercheurs, R.C.SMITH, viendra passer un an à Bagnex.

Le sujet des propriétés diélectriques des matériaux à structure tétraédrique, conduira à la thèse de Daniel CHEMLA [20]. Daniel que j'avais eu comme élève à l'Ecole nationale supérieure des Télécommunications, rue Barrault, était passionné par la recherche. Il était arrivé dans mon groupe en 1965 et s'était intégré à l'équipe qui se constitue autour de Jean qui sera pour lui, un guide, un modèle et un ami fidèle.

#### **Peut-on violer la règle de MILLER?**

Parmi les nombreuses questions que cette nouvelle optique suscitait, une nous tenait particulièrement à cœur, celle de savoir comment concevoir l'arrangement microscopique des atomes ou des molécules dans la maille élémentaire d'un cristal pour obtenir les coefficients de non linéarité optique les plus élevés possibles?

Avec Georges TSOUCARIS, Jean JERPHAGNON, Daniel CHEMLA et quelques autres nous cherchions à mieux comprendre l'origine des non-linéarités optiques. Sur quoi reposait la règle de MILLER? Etait-elle valable pour certaines classes de matériaux ou était-elle très générale?

L'article fondateur, ABDP, comme on avait pris l'habitude de s'y référer, ne permettait pas de calculer ces coefficients ab initio. Jean dans sa thèse avait montré que des calculs sur certains modèles simples donnaient des ordres de grandeur qui se comparaient raisonnablement avec les mesures. Pourtant il nous semblait intuitif que des configurations de nuages électroniques, suffisamment "torturés", devraient conduire à des non-linéarités importantes. Mais comment formaliser la torture? De plus on savait bien que deux structures microscopiques fortement asymétriques peuvent se disposer dans la maille élémentaire de telle manière à faire apparaître un centre de symétrie. Comment formaliser ce jeu de construction? En d'autres termes, comment relier les symétries microscopiques aux symétries macroscopiques? La théorie des groupes s'imposa rapidement comme l'outil conceptuel adéquat pour traiter ce problème. A la fin des années 60, Georges TSOUCARIS, Jean-Claude TOLEDANO, Georges DURAFFOURG organisent à Bagnex des cours de théorie des groupes orientée vers la compréhension de ces problèmes de structures et de symétries.

D'une part la maîtrise de la théorie des groupes permettra d'apporter des réponses claires à ces problèmes qui nous paraissaient embrouillés. D'autre part l'apport de la chimie organique grâce aux idées de Georges TSOUCARIS montrera qu'en effet les cristaux organiques permettent souvent de violer la règle de Miller. La contribution de Jean JERPHAGNON à ce problème sera décisive. C'est ce que la contribution qui suit, due à Georges TSOUCARIS et à Jean-Claude TOLEDANO, montre clairement.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.P.Gordon, H.J.Ziegler et C.H.Townes, *Phys. Rev.*95, 282(1954).
- [2] N.G.Basov et A.M Prokhorov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 27,431(1954)
- [3] The Feynman Lectures on Physics, Vol 1, p 42-9, Addison-Wesley Publishing Company, 1963.
- [4] J.M.Manley et H.E.Rowe, *Proc. I.R.E.E.* 44, 904(1956),
- [5] A. L.Schallow et C. H.Townes, Infrared and optical masers, *Phys.Rev.*112, 1940(1958).
- [6] Theodore H.Maiman fait fonctionner le premier laser, le 16 mai 1960 dans les laboratoires de Hughes Aircraft. Son manuscrit est refusé par *Physical Review Lett* mais une courte note est publiée dans *Nature* le 6 août suivant, comme cela est rapporté par Jeff Hecht dans *Lasers Pioneers*, Academic Press, 1992.
- [7] Ali Javan, W.R.Bennett jr and D.R.Herriott, *Phys. Rev. Lett*, 6, 106(1961)
- [8] Le début des recherches au CNET a été abordé par plusieurs auteurs; voir par exemple *Histoire, recherche, télécommunications, des recherches au CNET*, 1940-1965, sous la direction de Michel Atten, Réseaux, 1996.
- [9] Maurice Bernard, journée d'hommage à Jean-Pierre Noblanc, juillet 2004, <http://colidre-ft.asso.fr>
- [10] A Bruxelles, en 1958, au Congrès international sur la physique de l'état solide et ses applications à l'électronique et aux télécommunications, Pierre AIGRAIN, dans une communication orale, non publiée, avait suggéré que la lumière de recombinaison avec émission de phonons, comme dans le Ge ou le Si, pouvait être favorable à l'émission induite.
- [11] Maurice Bernard et Georges Duraffourg, *J. Phys.Radium*, 22, N° 12, p 836-837(1961) et *Phys. Status Solidi*, 1, 669(1961)
- [12] Henri Villa, communication privée.
- [13] R.J.Glauber, *Phys.Rev.*130,2529(1963) et 131, 2766(1963).
- [14] P.A.Franken, A.E. Hill, C.W. Peters and G. Weinreich, Generation of optical harmonics, *Phys. Rev. Lett*, 7, 118(1961)
- [15] J.A.Armstrong, N.Bloembergen, J.Ducuing and P.S.Pershan, Interaction between light waves in a non linear dielectric, *Phys. Rev.*, 127, 1918(1962).
- [16] G.G.Mc Farlane, T.P.Mc Lean, J.E.Quarrington, V.Roberts, Exciton and phonon effects in the absorption spectra of germanium and silicon, *J.Phys.Chem.Solids*, 8, 388(1959).
- [17] Jean Jerphagnon, Contribution à l'étude de certains phénomènes d'optique non linéaire, Thèse soutenue le 14 novembre 1967, Paris.

- [18] Christiane Schwartz, Détermination des conditions d'oscillation paramétrique dans le tellure par l'étude du doublement résonnant, thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Paris-Sud
- [19] R.C.Miller, *Appl. Phys. Lett* 5, 17(1964).
- [20] Daniel Chemla, Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des cristaux à structure tétrédrique, thèse soutenue le 18 mars 1972, Paris.