



**HAL**  
open science

# Etude de matériaux polymères, organiques et organo-minéraux, dopés par des colorants organiques : Application à la réalisation de sources laser intégrées

Hélène Goudket

## ► To cite this version:

Hélène Goudket. Etude de matériaux polymères, organiques et organo-minéraux, dopés par des colorants organiques : Application à la réalisation de sources laser intégrées. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. Français. NNT : . tel-00006577

**HAL Id: tel-00006577**

**<https://pastel.hal.science/tel-00006577>**

Submitted on 27 Jul 2004

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

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

N° d'ordre : **7566**

<p style="text-align: center;"><b>UNIVERSITÉ PARIS XI</b> <b>UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY</b></p>
---

**THÈSE**

Présentée

Pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR ÈS SCIENCES**

**DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY**

**PAR**

**Hélène GOUDKET**

**Étude de matériaux polymères, organiques et organo-minéraux,**

**dopés par des colorants organiques :**

**Application à la réalisation de sources laser intégrées.**

**Soutenue le 2 juillet 2004, devant la commission d'examen :**

M. Patrice BALDECK	(Examineur)
M. Michael CANVA	(Directeur de thèse)
M. Frédéric CHAPUT	(Examineur)
M. Patrice GADENNE	(Rapporteur)
M. Jean-Michel JONATHAN	(Président du jury)
M. Jean-Michel NUNZI	(Rapporteur)



*"The task is not so much to see what none has seen yet,  
but to think what nobody has thought yet about what everybody sees"*

A. Schopenhauer.



# Remerciements

Je remercie en premier lieu les rapporteurs, Jean-Michel Nunzi et Patrice Gadenne, qui ont accepté de lire mon tapuscrit dans un si bref délai, et tous les membres du jury, dont Jean-Michel Jonathan et Patrice Baldeck.

Je remercie sincèrement mon directeur de thèse, Michael Canva, pour être tout d'abord un ami, qui m'a guidé avec enthousiasme, compréhension et gentillesse, à travers toutes mes phases de dépression et d'euphorie ... et Gisèle Roger bien sûr, toujours prête à m'écouter et me conseiller, pour tous les réglages optiques, pour m'aider à bricoler tous les montages, pour ses idées astucieuses, pour toutes les mesures de spectres et autres qu'elle a faites ...

Merci à Frédéric Chaput pour son efficacité et sa rapidité pour la synthèse d'échantillons sol-gels, et pour avoir accepté de faire partie de mon jury, et à Jean-Pierre Boilot pour m'accueillir au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique à tout moment, et pour tous ses conseils.

Un grand merci à Buntha Ea-Kim, pour son amitié et tous ses conseils en salle blanche, pour toutes les mesures et analyses qu'elle a faites ... et pour brancher la pompe de la tournette au local technique à chaque fois que je l'ai oubliée et pour me mettre des petits mots pour que je me souvienne de l'éteindre en sortant!... et à Anthony Machu qui m'a initiée aux joies de la salle blanche ...

Merci à Nhung Tran du VAST de Hanoï, Vietnam pour tous nos travaux en collaboration, pour sa gentillesse et son poulet à la citronnelle! ... et pour me proposer de venir faire un post-doc à Hanoï ... et merci à Cédric Glière, le stagiaire idéal : sympathique et très efficace!!

Je souhaite remercier Yves Lévy pour sa bonne humeur charmeuse et pour son aide sur tout ce qui est onde guidée ... peut-être saurais-je enfin comment passer des dB aux  $\text{cm}^{-1}$ !

Je voudrais aussi remercier Éric Bourillot du Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne à Dijon, pour avoir gravé des réseaux DFB dans l'épaisseur de substrats, qui m'ont permis de compléter mon étude laser.

Sincères remerciements à Gérard Roger pour son aide précieuse pour adapter le miroir de Lloyd à mes manip, pour l'aide à la maintenance de mon laser et pour avoir pris beaucoup de temps pour remplacer le radiateur mort de mon laser qui arbore maintenant un beau radiateur de  $4 \times 4$ !!... à Alain Aide qui l'a aidé et qui a gentiment pris le temps de m'expliquer comment marche la perceuse du petit atelier de mécanique ... et à Alain Bellemain pour m'avoir aidée à faire marcher le GPIB.

Merci à tout l'Atelier d'Optique : Gilles Colas, Yann Lechantre, Jean-Yves Clotaire et Cyril Bazin pour leur efficacité et rapidité, que ce soit pour les substrats de silice, des bijoux sous-utilisés, que pour le polissage des bords des couches minces et pour les mesures de rugosités au Zygo ... et au Service Technique : Jacky Robin pour avoir couru après les fuites de phase qui faisaient sauter régulièrement mon laser pendant un moment ... et toute l'équipe maintenance en général.

Merci aussi à Licinio Rocha pour ses conseils en matière de DFB, Franck Sobel pour ses précieux renseignements sur les solutions de PMMA, et Martijn Schellenkens, élève de Sup'Optique à l'époque, pour avoir penser à prendre des photos MEB de guides rubans réalisés en TP en salle blanche.

et merci à Fatima Pereira pour tenir une si belle cafèt à heure régulière, pour qu'on puisse bien décompresser ...

Last but not least, tous les thésards (ou non) qui ont partagé ces rudes épreuves :

Florence Grappin et Sylvie Yiou pour leur amitié et le soutien mutuel en temps incertains, pour les pauses thé, et surtout les pauses chocolat. Si je les remerciais pour tout ce qu'elles m'ont apporté, il me faudrait deux fois plus de pages que dans ce manuscrit de thèse,

Emmanuel Maillart, pour les pauses café de 10h et pour être toujours prêt à prêter sa force pour déserrer une vis récalcitrante, sa mémoire pour retrouver des pièces mécaniques et des lentilles, et sa culture scientifique pour régler un petit détail de calcul optique ...

Nathalie Bassil, pour être elle-même, drôle, rafraîchissante et naturelle, et pour toute sa gentillesse,

Pierre Lecaruyer, pour me tenir compagnie en cette troisième année de thèse et pour toujours trouver quelque chose qui va me faire rire quand je broie du noir,

Jorge Alejandro Reyes, pour m'avoir appris que même certains mexicains ne savent pas rouler les "r", pour son amitié et sa bonne humeur ...

J'aimerais aussi remercier Antoine Godard, l'un des représentants des doctorants, pour avoir eu la bonne idée et l'énergie pour organiser le premier repas des doctorants de l'Institut. C'est quelque chose à perpétuer car ça permet à tous les doctorants de se rencontrer, ce qui n'est pas le cas habituellement car nos vies sont concentrées dans nos groupes de recherche respectifs ...

Et je remercie aussi tout ceux que j'ai oubliés et dont je me souviendrais le lendemain de l'impression des manuscrits ...

et bien sûr, à mes parents et à mon frère, pour leur soutien sans faille, et surtout à Alexandre, pour m'avoir supportée et soutenue tous les jours, tout au long de ces années ...

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>I Étude et structuration des matériaux</b>	<b>13</b>
I.1 Les matériaux . . . . .	15
I.1.a Les colorants . . . . .	16
I.1.a.1 Descriptif des colorants . . . . .	16
I.1.a.2 Les colorants utilisés . . . . .	24
I.1.b Les matrices hôtes . . . . .	29
I.1.b.1 Les polymères organiques . . . . .	29
I.1.b.2 Les matrices sol-gel : matériaux à base minérale . . . . .	31
I.1.b.3 Préparation des solutions de polymères dopés . . . . .	36
I.1.c Quelques propriétés physiques des matériaux . . . . .	37
I.1.c.1 Concentration . . . . .	37
I.1.c.2 Indice de réfraction . . . . .	41
I.1.c.3 Transparence . . . . .	46
I.2 Mise en forme des matériaux . . . . .	51
I.2.a Dépôt des couches minces . . . . .	51
I.2.a.1 Nettoyage de substrats . . . . .	51
I.2.a.2 Dépôt des matériaux . . . . .	53
I.2.b Fabrication des guides d'onde rubans . . . . .	56
I.2.b.1 Technique de photolithographie . . . . .	56
I.2.b.2 Gravure par ions réactifs . . . . .	60
<b>II Caractérisation des matériaux</b>	<b>67</b>
II.1 Analyses spectrales – absorption et fluorescence . . . . .	69
II.1.a Les méthodes de mesure . . . . .	69
II.1.b Effet de matrice . . . . .	70
II.1.b.1 Comparaison de la réponse d'un colorant inséré dans des matrices différentes . . . . .	70
II.1.b.2 Absorptions résiduelles dans les matrices . . . . .	75
II.1.c Effet de concentration et d'épaisseur . . . . .	81
II.1.c.1 Concentration . . . . .	81

II.1.c.2	Épaisseur . . . . .	83
II.1.d	Évolution en fonction de l'âge et du temps de séchage . . . . .	86
II.1.d.1	Évolution en fonction du temps . . . . .	86
II.1.d.2	Temps de séchage . . . . .	92
II.1.e	Mélanges de colorants . . . . .	94
II.1.e.1	Échantillons massifs . . . . .	95
II.1.e.2	Couches minces . . . . .	98
II.2	Photodégradation . . . . .	100
II.2.a	Principe de la mesure de photodégradation . . . . .	100
II.2.b	Montage expérimental . . . . .	102
II.2.c	Résultats . . . . .	105
<b>III</b>	<b>Applications aux lasers</b>	<b>111</b>
III.1	Effet laser par guidage par le gain . . . . .	114
III.1.a	Montage . . . . .	115
III.1.b	Performances laser . . . . .	118
III.1.b.1	Spectre d'émission, rendement et seuil . . . . .	118
III.1.b.2	Durée de vie . . . . .	123
III.2	Effet de rétroaction distribuée (DFB) . . . . .	130
III.2.a	Principe de l'effet de rétroaction distribuée . . . . .	130
III.2.b	Effet de rétroaction distribuée dynamique . . . . .	131
III.2.b.1	Montage du miroir de Lloyd . . . . .	132
III.2.b.2	Spectres d'émission obtenus avec le miroir de Lloyd . . . . .	134
III.2.c	Effet de rétroaction distribuée statique par réseau de substrat . . . . .	138
III.2.c.1	Préparation du réseau permanent . . . . .	138
III.2.c.2	Résultats . . . . .	139
III.2.d	Mélanges de colorants . . . . .	142
III.2.d.1	Échantillons massifs . . . . .	142
III.2.d.2	Couches minces . . . . .	145
III.3	Applications aux guides à confinement bidimensionnel . . . . .	148
III.4	Corrélation caractérisation et performances laser . . . . .	149
III.4.a	Spectres et émission laser . . . . .	149
III.4.b	Absorption résiduelle et efficacité laser . . . . .	153
III.4.c	Photodégradation et durée de vie laser . . . . .	159
<b>Conclusion</b>		<b>167</b>
<b>Annexes</b>		<b>175</b>
<b>A</b>	<b>Tableaux récapitulatifs des mesures de caractérisation spectrale</b>	<b>175</b>
A.1	Données spectrales des colorants dans l'éthanol . . . . .	176

A.2	Concentration des échantillons . . . . .	176
A.3	Mesures spectrales . . . . .	178
A.3.a	Paramètres des spectres d'absorption et de fluorescence . . . . .	178
A.3.a.1	Rhodamine B . . . . .	178
A.3.a.2	Rhodamine 6G . . . . .	180
A.3.a.3	Pyrrométhène 597 . . . . .	182
A.3.a.4	DCM . . . . .	184
A.3.a.5	Pérylènes Red et Modifié . . . . .	185
A.3.b	Logarithme de l'absorption . . . . .	186
A.3.b.1	Rhodamine B . . . . .	186
A.3.b.2	Rhodamine 6G . . . . .	189
A.3.b.3	Pyrrométhène 597 . . . . .	191
A.3.b.4	DCM et Pérylène Red . . . . .	193
A.4	Mélanges de colorants . . . . .	194
A.4.a	Massifs . . . . .	194
A.4.a.1	Rhodamine B / Pérylène Red . . . . .	194
A.4.a.2	PM567 / PM597 . . . . .	196
A.4.b	Couches minces . . . . .	198
A.4.b.1	RhB / Péry Red . . . . .	198
<b>B</b>	<b>Tableaux récapitulatifs des mesures de durée de vie laser</b>	<b>199</b>
B.1	Rhodamine B . . . . .	200
B.1.a	Matrices sol-gels . . . . .	200
B.1.b	Matrices organiques . . . . .	205
B.2	Rhodamine 6G . . . . .	207
B.2.a	Matrices sol-gels . . . . .	207
B.3	Pyrrométhène 597 . . . . .	209
B.3.a	Matrices sol-gels . . . . .	209
B.4	DCM . . . . .	210
B.4.a	Matrices organiques . . . . .	210
<b>C</b>	<b>Gravure des réseaux DFB dans le substrat</b>	<b>211</b>
<b>D</b>	<b>Calcul théorique des modes d'un guide plan asymétrique</b>	<b>213</b>
D.1	Guide plan asymétrique . . . . .	214
D.2	Analyse électromagnétique et conditions de guidage du guide plan . . . . .	214
D.2.a	L'équation d'onde . . . . .	215
D.2.b	Solutions générales de l'équation d'onde dans le cas TE . . . . .	217
D.2.c	Conditions de guidage . . . . .	218
D.3	Modes d'un guide plan . . . . .	220
D.3.a	Équation caractéristique des modes . . . . .	220
D.3.b	Résolution graphique de l'équation caractéristique des modes . . . . .	222

<b>E Théorie des modes couplés appliquée aux lasers DFB</b>	<b>225</b>
E.1 Modèle linéaire des ondes couplées . . . . .	226
E.2 Les solutions de l'équation des ondes couplées . . . . .	229
E.3 Approximations . . . . .	231
E.3.a Approximation fort gain . . . . .	231
E.3.b Approximation faible gain . . . . .	232
<b>Liste des tableaux</b>	<b>234</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>238</b>
<b>Références</b>	<b>244</b>

# Introduction

Cette thèse est consacrée à l'étude de couches minces de matériaux polymères organiques et organominéraux dopés par des molécules de colorants et en particulier, à leur utilisation en tant que sources laser intégrées. Ces travaux ont été menés à l'interface de la physique-chimie des matériaux et de la physique optique. Ce manuscrit s'adresse donc aux membres des deux communautés scientifiques.

L'émission stimulée a été découverte par Einstein de manière théorique en 1917, mais la validation pratique de cet effet n'a été obtenue que quelques décennies plus tard avec la réalisation du premier laser à rubis en 1960 par T. Maiman (acronyme L. A. S. E. R. voulant dire Light Amplified Stimulated Emission Radiation en anglais) [Maiman, 1960]. La mise au point de lasers de plus en plus performants et variés n'a depuis cessé d'être étudiée.

Les colorants bouleversèrent la recherche des lasers. Ils ne furent pas un simple ajout à la longue liste de matériaux déjà connus, mais une révolution. En effet, les colorants, avec leur large spectre de fluorescence, permettent de réaliser des sources laser facilement accordables sur une large plage spectrale. Les colorants peuvent être utilisés sous forme solide ou liquide et leur concentration, et donc leur absorption et leur gain, est facilement contrôlée.

Les premières recherches sur les composés organiques pour des applications laser en 1961 anticipèrent correctement le rôle des niveaux de vibration de molécules électroniquement excitées. Il fallut attendre 1964 pour la réalisation de la première expérience pratique par Stockman *et al* cités dans [Schäfer, 1990]. Du Pérylène dissous dans du benzène fut placé dans une cuve à l'intérieur d'une cavité laser et pompé par lampe flash, mais cette solution ne donna qu'un faible gain. Le Pérylène est une molécule aromatique qui engendre beaucoup de pertes par absorption triplet-triplet et par absorption du premier niveau singulet excité vers des niveaux singulets supérieurs. Si un colorant de la famille des Xanthènes avait été utilisé, les lasers à colorants seraient nés deux ans plus tôt.

En effet, en 1966, Sorokin et Lankard obtiennent la première émission stimulée à partir de chloro-alumino-phthalocyanine pompé par un laser à rubis à impulsion géante [Sorokin and Lankard, 1966]. Ce colorant est un organométallique, mais l'émission provenait clairement de la partie organique de la molécule. Simultanément, et de manière complètement décorrélée, Schäfer obtient un effet laser avec des colorants de cyanine pompés également par un laser à rubis à impulsion géante. Ces expériences ont permis d'accorder l'émission laser sur 60 nm en changeant la concentration du colorant dans la solution et la réflectivité des miroirs de cavité.

En 1967, de nouvelles familles de colorants (dont les Xanthènes) et de nouveaux lasers de pompe (Nd, rubis) furent testés [McFarland, 1967]. Le pompage par lampe flash, une source incohérente, fut aussi obtenu [Sorokin and Lankard, 1967, Snavelly et al., 1967].

Dès 1967, une accordabilité continue sur 45 nm des lasers à colorants en solution fut obtenue en remplaçant le miroir de sortie de la cavité laser par un réseau de diffraction [Soffer and McFarland, 1967]. L'émission se retrouve affinée à 0.06 nm sachant qu'habituellement la largeur du spectre d'un laser à colorant est d'environ 6 nm.

L'émission laser continue des colorants paraissait impossible à cause des pertes associées à l'accumulation de l'énergie dans les états triplets des colorants, mais l'addition d'oxygène dans la solution permit de diminuer la population des états triplets et Snavelly et Schäfer obtinrent un rayonnement laser continu avec une solution de Rhodamine 6G dans du méthanol. Tout le potentiel des colorants en fonctionnement continu fut démontré par Peterson *et al.* en 1970 avec une solution de Rhodamine 6G dans un mélange d'eau et de détergent [Peterson et al., 1970].

Dans le cadre des lasers impulsionnels, les colorants sont de bons candidats pour obtenir des impulsions ultracourtes, vu que leur bande spectrale est très large. Dès 1968, Soffer et Linn obtiennent des impulsions de 10 ps avec un laser à colorants (Rhodamine 6G dans de l'éthyl alcool) et démontrent une accordabilité sur quelques nanomètres [Soffer and Linn, 1968]. En 1970, Bradley *et al.* obtinrent une durée d'impulsion de 2 ps, et en 1974, Ippen et Shank obtinrent des impulsions inférieures à la picoseconde. Dès 1981, un laser à colorant femtoseconde fut développé par Fork *et al.* [Fork et al., 1981].

Les lasers à colorants liquides se sont donc rapidement développés. Ils ont l'avantage d'être de bonne qualité optique, de pouvoir être facilement refroidis par circulation, et sont auto-renouvelables dans une certaine mesure par circulation de la solution devant l'excitation de pompe. En effet, comme les colorants organiques ont une stabilité au flux lumineux et à la température relativement faible, le milieu liquide est plus facilement utilisable : la circulation de la solution de colorant permet de renouveler le milieu à gain et de disperser la chaleur au cours du temps, et donc de rallonger la durée de vie du laser. Par contre, les solvants des colorants étant souvent toxiques, le stockage des produits et leur manipulation engendrent des difficultés d'utilisation. De plus, l'encombrement du système de circulation et la maintenance nécessaire ne simplifient en rien l'utilisation des lasers à colorants sous forme liquide.

Les lasers à colorants liquides furent d'abord développés et utilisés à grande échelle dans les laboratoires et les hôpitaux en tant que sources laser largement accordables dans le visible et à impulsions ultra-courtes. Mais l'avènement du laser solide Saphire dopé Titane, a détrôné les lasers à colorants qui ne sont plus les seules sources laser accordables sur le marché.

Les conditions d'utilisation trop contraignantes des lasers à colorants liquides ont dirigé la recherche vers l'utilisation des colorants en phase solide, la compacité du milieu et la simplification de l'équipement étant un atout majeur. Un autre atout des colorants organiques est leur faible coût par rapport aux autres types de matériaux laser.

Le premier laser à colorants solide pompé par un laser (Rhodamine 6G dans poly(méthyl-

methacrylate) pompé par un laser Nd doublé) a été obtenu par Soffer et McFarland en 1967 [Soffer and McFarland, 1967]. Le premier laser à colorants solide pompé par lampe flash a été réalisé par Peterson et Snavely en 1968 [Peterson and Snavely, 1968]. Les lasers à colorants solides, par contre, subissent des dégâts en général permanents.

La recherche sur les lasers à colorants solides n'a avancé qu'à petits pas pendant de nombreuses années car les matériaux n'étaient pas de qualité suffisante pour s'appliquer à ce domaine. Une des causes principales est le problème d'inhomogénéité et de diffusion dans les matrices, mais une autre est la dégradation rapide des colorants sous flux lumineux. Contrairement aux lasers à colorants liquides, les molécules dégradées ne se dispersent pas dans le milieu à gain. Les dégâts sont permanents et surtout localisés. De nouveaux matériaux polymères organiques ont été développés et ont permis d'augmenter les performances des lasers à colorants solides. En 1984, Avnir *et al.* réussissent à doper des molécules organiques optiquement actives dans une matrice polymère à base silicatée, synthétisée par procédé sol-gel [Avnir et al., 1984]. Le dopage dans la solution initiale permet d'obtenir un dopage homogène du matériau. L'utilisation en tant que milieu laser n'est devenue possible que quelques années plus tard à cause des difficultés liées à l'obtention d'une matrice transparente et non-diffusante dont les faces soient polissables [Kobayashi et al., 1988, Reisfeld et al., 1989, Salin et al., 1989]. De plus, les étapes de synthèse ne doivent pas contrarier les propriétés optiques des colorants. Une nouvelle génération de matériaux polymères pour la réalisation de sources laser à colorants est née et vient concurrencer les matrices polymères organiques.

Au même moment, une nouvelle famille de colorants, les Pyrrométhènes [Pavlopoulos et al., 1988], est apparue, et leurs performances laser, en terme d'efficacité d'émission et de durée de vie en régime laser, supplantèrent rapidement les Xanthènes [Pavlopoulos et al., 1989]. Une quarantaine de colorants de la famille des Pyrrométhènes sont utilisables en tant que colorants laser [Allik et al., 1994]. Avec ces découvertes, la recherche sur les lasers à colorants solides trouva un nouvel élan au début des années 1990.

Depuis, les travaux sur les lasers à colorants solides sont principalement axés vers l'amélioration de la stabilité des colorants en régime laser. Cette photostabilité dépend des interactions inter- et intra-moléculaires avec l'environnement des molécules, c'est-à-dire la matrice hôte, les autres molécules de colorant, des molécules d'oxygène absorbée dans le matériau ... [Singh et al., 2003].

Les matériaux solides utilisés pour la réalisation de sources laser à colorants peuvent être trouvés sous la forme d'échantillons massifs, c'est-à-dire dont l'épaisseur est supérieure à une centaine de microns, mais peuvent aussi être déposés en couches minces d'une centaine de nanomètres à quelques dizaines de microns. Le développement de ces matériaux en couches minces ouvre la voie vers l'optique laser intégrée.

Le phénomène qui lança l'optique laser intégrée fut d'abord observé par Kogelnik et Shank en 1971 : la première oscillation laser dans des structures périodiques inscrites dans des couches de gélatine dopées par de la Rhodamine 6G [Kogelnik and Shank, 1971, Shank et al., 1971]. Une rétroaction distribuée ("Distributed Feedback" ou DFB en anglais) par diffusion de Bragg sur la structure périodique permet l'affinement du spectre d'émission

et l'accordabilité de la longueur d'onde. La structure périodique peut être formée par une variation d'indice ou d'épaisseur dans le matériau, de densité de courant dans les matériaux semiconducteurs, de gain en modulant le faisceau de pompe ...

Début 1972, Fork *et al.* annoncent la réalisation d'un deuxième laser DFB par inscription d'un réseau holographique réversible dans un matériau solide de polymère photosensible dopé par de la Rhodamine 6G [Fork et al., 1972]. En mai 1972, Kogelnik et Shank publient une théorie des modes couplés appliquée aux lasers DFB [Kogelnik and Shank, 1972]. Cette théorie, retranscrite en annexe E de ce manuscrit, reste la référence en matière de théorie de l'effet de rétroaction distribuée.

Dès lors, de nombreuses équipes se consacrèrent à l'étude des lasers à colorants DFB en milieu liquide. Certains utilisèrent une cuve de solution très étroite avec un bord gravé de périodicités spatiales dans son épaisseur et font varier l'épaisseur de solution dans la cuve pour accorder en longueur d'onde [Aoyagi and Namba, 1974, Aoyagi et al., 1975]. D'autres mettent en place un système DFB par le gain en faisant interférer un faisceau dans un prisme dont un côté correspond au bord de la cuve de solution de colorants [Bakos and Sörlei, 1977, Ketskemety et al., 1977] et regardent l'influence d'un miroir externe dans cette configuration [Bor et al., 1978]. Comme la longueur d'onde d'émission dépend de l'indice du milieu à gain, une variation d'indice de la solution par température ou par pression en exploitant l'effet piézo-optique permet d'accorder le laser en longueur d'onde de manière continue [Bor, 1979]. Enfin, d'autres observent que le nombre de modes DFB varie avec l'épaisseur du milieu à gain [Arutunyan et al., 1984] et que l'effet de rétroaction distribuée permet d'obtenir des impulsions laser ultra-courtes [Bor et al., 1983, Rubinov and Efendiev, 1985]. En 1981, Bor compare trois types de lasers accordables : un laser en configuration Littrow, un dont la cavité contient un réseau et un laser DFB par réseau de gain réalisé par les interférences de deux faisceaux pompe générés par un réseau holographique. Cette dernière configuration donne les meilleurs résultats en terme d'efficacité et d'accordabilité ( $\approx 50$  nm par rapport à 30 nm et 15 nm respectivement), ce qui démontre la puissance du phénomène de rétroaction distribuée par diffusion de Bragg sur une structure périodique. En 2000, Rubinov *et al.* émettent une nouvelle idée pour accorder continûment un laser DFB dont la structure périodique est inscrite sur le bord de la cuve de solution dopée. Au lieu d'utiliser deux faisceaux cohérents qui interfèrent, ce qui oblige la mise en place d'un système optique précis, Rubinov propose l'utilisation d'un réseau holographique en forme d'éventail. L'accordabilité en pas et donc en longueur d'onde peut alors s'effectuer continûment en faisant varier la position du trait de pompe sur le réseau.

L'étude de l'effet de rétroaction distribuée dans les milieux solides s'est rapidement développée dans les milieux semiconducteurs pour la réalisation de diodes laser depuis son obtention dans une couche de gélatine dopée par Kogelnik et Shank en 1971. Le premier laser semiconducteur à utiliser l'effet de rétroaction distribuée a été développé en 1973 par Nakamura *et al.* [Nakamura et al., 1973]. Depuis les diodes laser DFB sont commercialisées à grande échelle.

Le développement des sources laser intégrées DFB à base de matériaux polymères dopés par des colorants organiques, a explosé en 2000, avec la publication de très nombreux articles sur les lasers DFB en couches minces de polymères dopés par des colorants. Avant cette date, le domaine reste très restreint à cause de la mauvaise qualité des matériaux.

Pourtant dès le début, dans les années 1970, la recherche sur les lasers DFB s'effectuent aussi en milieu solide. Par exemple, Matsuda et Iizima fabriquent en 1977 un laser DFB dans une couche mince de polyurethane dopé par de la Rhodamine 6G, déposée sur un substrat de verre [Matsuda and Iizima, 1977]. Grâce à un système interférométrique ingénieux avec des miroirs inclinables, des franges inclinées en forme d'éventail illuminent une photorésine. Après développement chimique, la photorésine forme un masque en relief de ces franges, qui est dupliqué dans le substrat par gravure ionique réactive. Avec ce système, ils ont obtenu des émissions laser étroites, signature d'un effet de rétroaction distribuée, et accordables en balayant la zone d'excitation le long du réseau en éventail.

En 1997, Maeda *et al.* dupliquent la génération d'impulsions ultracourtes par effet DFB de Bor *et al.* [Bor et al., 1983] dans une couche mince plastique [Maeda et al., 1997].

En 1999, Wadsworth *et al.* publient les résultats d'un effet DFB dynamique dans un laser à colorant solide massif, un plastique poly(méthylmethacrylate) (PMMA) dopé par du Pérylène Red pompé par un laser Nd :YAG doublé [Wadsworth et al., 1999]. Une large plage d'accordabilité continue a été obtenue entre 604 et 649 nm avec un spectre d'émission très étroit (entre 0.01 et 0.04 nm).

Zhu et Lo en 2000 réalisent un laser DFB accordable dans le proche ultraviolet à partir d'un matériau sol-gel à base de silice dopé d'un colorant UV : Exalite 377E [Zhu and Lo, 2000]. Leur système de pompe est un laser Nd :YAG doublé dont le faisceau est séparé par un réseau holographique et crée des interférences à la surface du matériau massif. Un pic DFB est alors observé, accordable entre 367 et 383 nm et large typiquement de 80 pm pour une énergie de pompe égale à plusieurs fois le seuil. En 2001, cette même équipe étudie l'émission laser DFB d'un sol-gel de silice et d'un plastique, le PMMA, dopés par de la Rhodamine 6G. Plutôt que de changer le pas d'interférences, Zhu et Lo accordent le laser en longueur d'onde en faisant varier la température du matériau, c'est-à-dire son indice, et en déduisent que l'effet DFB est une bonne méthode pour déterminer le coefficient thermique de l'indice de réfraction.

Oki *et al.* étudient les différences de diverses méthodes de fabrication de sources laser DFB en couches minces polymères dopées [Oki et al., 2002d]. Par ailleurs, ils réalisent des lasers DFB dans des guides à confinement bidimensionnels qui couvrent une large étendue spectrale (550-950 nm) en dopant des polymères organiques par différents colorants ou mélange de colorants. Ils ont utilisé ces lasers pour fabriquer un spectromètre miniature à l'aide d'un ensemble de lasers utilisables simultanément et émettant chacun à une longueur d'onde différente [Oki et al., 2002b].

En parallèle, principalement deux équipes françaises publient leurs travaux sur les lasers à colorants solides sous forme de couches minces en régime DFB.

L'équipe dirigée par le Professeur J. Zyss du Laboratoire de Physique Quantique Moléculaire de l'École Normale Supérieure de Cachan s'intéresse plutôt à l'aspect composant et structure. En 2001, Kranzelbinder *et al.* étudient l'effet laser par effet de rétroaction distribuée par pompage interférométrique à l'aide du miroir de Lloyd dans une couche mince de polymère dopé [Kranzelbinder et al., 2001]. En particulier, ils montrent que l'intensité d'émission dépend de la polarisation du faisceau pompe : en polarisation "s", le signal est maximal, en polarisation "p", il est nul. En 2002, ils étudient une source DFB obtenue par le même système, mais dans un polymère semiconducteur conjugué [Kranzelbinder et al., 2002]. Ils effectuent des calculs d'indices effectifs et vérifient que les modes transverses électriques DFB émis correspondent aux modes qui peuvent se propager dans le guide plan asymétrique correspondant à la couche mince. En 2003, l'étude d'émission DFB par un réseau d'indice photoinscrit dans un polymère dopé sensible aux UV met en évidence l'émission de modes transverses électriques et transverses magnétiques lorsque la polarisation du faisceau pompe est "s" [Kranzelbinder et al., 2003].

Tout récemment, l'étude de la dépendance de l'émission DFB de réseaux d'épaisseur sur la polarisation incidente a été complétée [Wright et al., 2004a]. Le seuil d'émission laser est le plus faible lorsque la polarisation du faisceau pompe est perpendiculaire à la direction de propagation des ondes dans le réseau. Ils ont de plus mis en évidence l'anisotropie de la distribution d'orientation des colorants dans des couches minces de polymères dopés d'épaisseur jusqu'à 420 nm : les chaînes polymères, linéaires, sont principalement orientées dans le plan du substrat et forcent les colorants dans ce plan. L'orientation des colorants dans le plan est par contre isotrope.

La sélectivité d'émission selon la polarisation du faisceau pompe leur a permis de fabriquer un composant formé par trois réseaux DFB de directions et de pas différents superposés [Wright et al., 2004b]. En faisant tourner la polarisation du faisceau pompe, une accordabilité rapide en longueur d'onde peut être effectuée.

La deuxième équipe française est celle dirigée par J.-M. Nunzi au Laboratoire Propriétés Optiques des Matériaux et Applications de l'Université d'Angers qui travaille en étroite collaboration avec le CEA de Saclay (C. Fiorini). Ils s'intéressent tout particulièrement à la théorie et aux mécanismes de couplage et de dynamique de l'effet de rétroaction distribuée. Dès 2000, des travaux sur l'effet laser par effet de rétroaction distribuée dans différents matériaux sont publiés [Dumarcher et al., 2000, Kretsch et al., 2000]. Sont mis en évidence, l'influence de la structure du composant (si le confinement de l'émission dans la couche active diminue, le seuil d'émission laser augmente), et l'influence de l'épaisseur sur le nombre de modes DFB émis (plus la couche est épaisse, plus il y a de modes qui peuvent être émis). En 2001, Sobel soutient une thèse intitulée "Effet laser à contre-réaction répartie (DFB) excité par voie optique dans les films minces polymères" [Sobel, 2001]. Il s'est intéressé aux mécanismes de couplage et aux propriétés de l'émission DFB. Rocha *et al.* utilisent une nouvelle méthode pour fabriquer des réseaux DFB d'indice [Rocha et al., 2001]. Ils utilisent la propriété particulière des colorants azobenzènes qui, sous illumination périodique, migrent des zones de forte intensité lumineuse vers les zones de faibles intensités lumineuses. Un

réseau d'épaisseur se forme alors par transport de masse dans une couche polymère dopée par des azobenzènes. Une couche polymère, dopée par un colorant laser, déposée sur cette couche modulée possède donc une modulation périodique d'indice qui permet une émission laser DFB. En 2002, un pas de réseau de 200 nm a été obtenu [Rocha et al., 2002]. Les travaux de Sobel *et al.* sur l'influence de l'épaisseur sur le nombre de modes DFB émis par une couche polymère dopée sont publiés en 2004 [Sobel et al., 2004]. La corrélation entre les modes transverses électriques qui peuvent se propager dans la couche mince et les modes DFB émis est vérifiée.

Dans ce contexte d'étude de composants et des mécanismes dynamiques DFB, mon travail de thèse s'inscrit dans la détermination des caractéristiques matériaux et systèmes qui sont nécessaires pour obtenir de bons couples colorant-matrice candidats à la réalisation de sources laser intégrées. Le but est de garder la spécificité de l'étude des matériaux pour déterminer le meilleur couple colorant-matrice, pour rester complémentaire aux recherches menées au LPQM de l'ENS Cachan, au POMA d'Angers et au CEA de Saclay.

Dans un premier chapitre, les propriétés générales des matériaux utilisés au cours de ces travaux et leur mise en forme seront décrites. Tout d'abord, une description générale des propriétés des colorants, puis une description spécifique des colorants étudiés dans ces travaux, seront effectuées. De même, les matrices solides choisies comme hôte seront décrites : les polymères organiques et les polymères hybrides organo-minéraux de type sol-gel, dont la synthèse sera détaillée. Quelques propriétés physiques des matériaux seront alors discutées.

Ensuite, les protocoles de dépôt et de structuration des couches minces et des guides d'onde bidimensionnels, étapes effectuées en salle blanche en environnement contrôlé, seront décrits.

Dans un deuxième chapitre, la caractérisation des matériaux sera décrite. Dans un premier temps, les caractéristiques spectrales des couples colorant-matrice seront étudiées, en particulier l'influence de l'environnement des molécules de colorant (la matrice), des conditions de préparation des échantillons (épaisseur, concentration), de la durée de séchage des échantillons et de leur âge, sur les propriétés des matériaux.

Dans un deuxième temps, la stabilité des couples colorant-matrice sous flux continu de photons sera quantifiée. Le nombre moyen de cycles excitation-désexcitation que les molécules de colorants peuvent subir avant de se dégrader sera déterminé.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des systèmes laser intégrés à base de matériaux polymères dopés par des colorants organiques. Tout d'abord, les performances spectrales, énergétiques et dans le temps des échantillons sous pompage transverse seront énumérées et discutées. Les performances spectrales des échantillons sous effet de rétroaction distribuée par la périodicité, soit de la zone de pompe optique, soit de l'indice effectif du milieu à gain, permettront de déterminer l'accordabilité de l'émission de chaque couple colorant-matrice. Ensuite, une étude rapide de guides à confinement bidimensionnel sera décrite.

Enfin, les études laser et les caractérisations matériau seront confrontées pour tisser le lien entre ces deux aspects. Les propriétés spectrales déterminent la position de l'émission

laser et jouent un rôle sur l'efficacité laser, et la stabilité des couples colorant-matrice sous flux continu de photons renseigne sur la durée de vie des matériaux en régime laser.

# Chapitre I

## Étude et structuration des matériaux

### Table des matières

---

<b>I.1</b>	<b>Les matériaux</b>	<b>15</b>
I.1.a	Les colorants	16
I.1.a.1	Descriptif des colorants	16
I.1.a.2	Les colorants utilisés	24
I.1.b	Les matrices hôtes	29
I.1.b.1	Les polymères organiques	29
I.1.b.2	Les matrices sol-gel : matériaux à base minérale	31
I.1.b.3	Préparation des solutions de polymères dopés	36
I.1.c	Quelques propriétés physiques des matériaux	37
I.1.c.1	Concentration	37
I.1.c.2	Indice de réfraction	41
I.1.c.3	Transparence	46
<b>I.2</b>	<b>Mise en forme des matériaux</b>	<b>51</b>
I.2.a	Dépôt des couches minces	51
I.2.a.1	Nettoyage de substrats	51
I.2.a.2	Dépôt des matériaux	53
I.2.b	Fabrication des guides d'onde rubans	56
I.2.b.1	Technique de photolithographie	56
I.2.b.2	Gravure par ions réactifs	60

---

Une description des propriétés générales des colorants et leur utilisation en tant que source laser est développée, suivie du détail des colorants utilisés au cours de ces travaux : les Rhodamines B et 6G, les Pyrrométhènes 567 et 597, le DCM et les Pérylènes Red et Modifié. Les matrices utilisées comme hôtes des colorants sont des polymères soit organiques (PMMA, PVK), soit organominéraux de type sol-gel (MTEOS, VTEOS, PhiTEOS, TCPTEOS).

Quelques propriétés physiques des matériaux et leur importance sont développées : la concentration des colorants, l'indice de réfraction et la transparence du matériau.

La technique de mise en forme des matériaux sous la forme des couches minces et la structuration en guides d'onde sont ensuite décrites.



# Introduction

La recherche sur les sources laser intégrées s'est penchée sur les matériaux polymères organiques ou hybrides organiques/inorganiques de type sol-gel, dopés par des colorants organiques. Ces matériaux présentent des avantages de simplicité de synthèse et de mise en forme, ainsi qu'une grande versatilité de propriétés, qui permettent d'envisager l'utilisation de ce type de matériaux dans une multitude d'applications dans les domaines optique et électro-optique (laser, modulateurs électro-optiques, filtres, fibres, mémoires optiques, guides d'onde, capteurs, diodes électro-luminescentes, cellules solaires ...) Le travail développé dans ce manuscrit ne considère que les matériaux pour le développement de sources laser intégrées, mais les compromis étudiés peuvent s'appliquer à des champs plus larges.

La première partie de ce chapitre sera consacrée aux matériaux qui ont été utilisés au cours de ces travaux de thèse. Tout d'abord, après un descriptif général des colorants organiques, nous regarderons les structures chimiques et les qualités préalablement connues des colorants organiques que nous avons étudiés. Leurs différents hôtes polymères, organiques et sol-gels, seront ensuite décrits. Finalement, nous discuterons de quelques propriétés comme la concentration des colorants qui agit sur les propriétés spectrales, l'indice de réfraction, important pour obtenir des structures guidantes, et la transparence du matériau.

En deuxième partie, nous traiterons des méthodes de structuration du matériau polymère dopé. Le principe de dépôt des couches minces sera développé, puis les étapes nécessaires à la fabrication de guides d'onde à confinement bidimensionnel seront décrites. Cette partie du travail a fait appel à la microtechnologie en salle blanche, nécessaire à l'obtention de structures de taille micrométrique.

## I.1 Les matériaux

Les matériaux utilisés dans notre étude sur les sources laser intégrées sont des matériaux à base de composés organiques. Les composés actifs sont des molécules organiques, des colorants, qui possèdent, entre autres, des propriétés spectrales importantes, comme une forte densité optique et une restitution de cette énergie absorbée par radiation de fluorescence. Leurs bandes d'absorption et de fluorescence sont larges, ce qui offre une grande possibilité de longueurs d'onde d'excitation et d'émission laser.

Les matrices hôtes de ces composés actifs ne doivent en aucun cas perturber les bonnes propriétés des colorants et, si possible, amplifier leurs propriétés intéressantes. Les matrices utilisées au cours de ces travaux sont de nature polymère de deux types différents. Le premier type étudié est tout organique : les matrices organiques (ou plastiques) à base de chaînes carbonées, sont étudiées comme hôtes des colorants. Le deuxième type est hybride organique/inorganique : des matériaux à base silicatée, mais contenant en proportion variable des chaînes organiques, sont fabriqués par synthèse sol-gel, une polymérisation inorganique.

Dans cette partie, se trouve, dans un premier temps, un descriptif des colorants organiques et de leurs propriétés optiques dont beaucoup d'informations ont été tirées du chapitre écrit

par Schäfer du livre "Topics in Applied Physics : Dye Lasers" édité par lui-même [Schäfer, 1990]. Les structures chimiques et les propriétés des colorants que nous utilisons au cours de ces travaux sont ensuite développées. Dans un deuxième temps, les structures chimiques des matrices hôtes et leur structure macroscopique sont énoncées, pour les organiques et pour les matériaux de type sol-gel, dont le principe de la synthèse sera décrit. Enfin, nous discuterons de quelques propriétés physiques de ces matériaux nécessaires à leur utilisation en tant que milieu à gain efficace et guidant : la concentration des colorants, l'indice de réfraction et la transparence du matériau.

## I.1.a Les colorants

### I.1.a.1 Descriptif des colorants

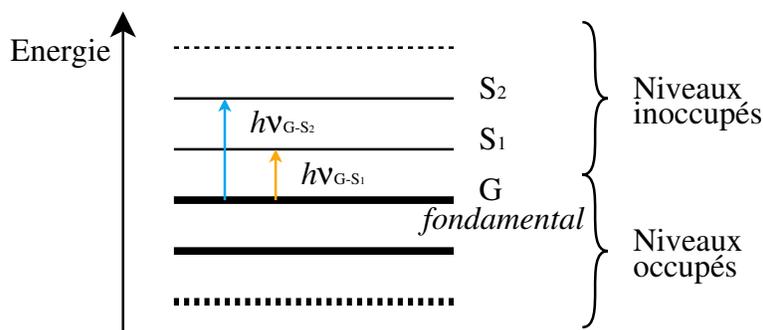
Une molécule organique est composée d'atomes de carbone C, d'azote N, d'oxygène O et d'hydrogène H. Les molécules organiques peuvent être divisées en deux groupes : les molécules saturées et insaturées. Les molécules organiques insaturées possèdent au moins une liaison double ( $-C = C-$ ) ou triple ( $-C \equiv C-$ ). En plus d'une liaison  $\sigma$  entre deux atomes, il y a une (ou deux dans le cas d'une liaison triple) liaison(s) de type  $\pi$ . Une liaison  $\sigma$  permet une symétrie de rotation autour de l'axe de liaison, mais l'adjonction d'une liaison  $\pi$  force une rigidité planaire du squelette de la molécule. De plus, les liaisons multiples engendrent une délocalisation des électrons au sein de la molécule. En effet, les électrons ont une probabilité plus forte de se trouver au niveau des liaisons  $\pi$  (ce qui permet de les matérialiser), mais ils forment un nuage électronique tout autour de la molécule, qui peut être déformé sous l'action d'un champ électrique extérieur. Ils augmentent ainsi la réactivité de la molécule. Les molécules organiques saturées, quant à elles, ne possèdent que des liaisons simples  $\sigma$  entre les atomes qui les composent ( $-C - C-$ ). Elles absorbent en général à une longueur d'onde inférieure à 160 nm. Or, l'énergie correspondante est supérieure aux énergies de liaison de la molécule, donc une décomposition photochimique est la conclusion la plus probable à l'absorption de lumière par un composé organique saturé.

La présence d'électrons de type  $\pi$  augmente considérablement la réactivité de la molécule organique. De plus, le spectre d'absorption de telles molécules insaturées se retrouve décalé vers de plus grandes longueurs d'onde, supérieures à 200 nm. Cet effet est d'autant plus important que la molécule possède des liaisons multiples. Les molécules organiques qui vont montrer une forte absorption dans le proche ultra-violet, le visible ou le proche infra-rouge, possèdent des liaisons doubles conjuguées, *ie* séparées par une liaison simple au plus ( $-C = C - C = C-$ ). Ces molécules sont alors appelées "chromophores" ou "colorants", ce dernier terme étant utilisé exclusivement dans la suite de ce manuscrit.

### Absorption et fluorescence des colorants

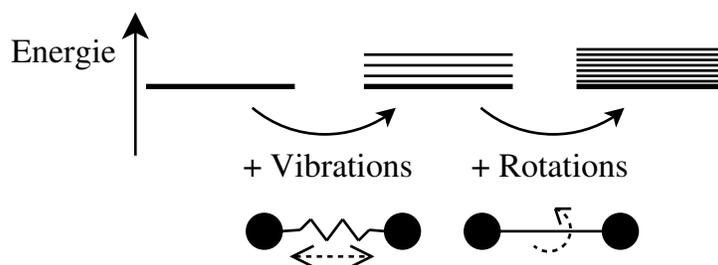
L'absorption de la lumière par un colorant organique peut être qualitativement expliquée en regardant ce qui se passe en terme de niveaux d'énergie (voir figure I.1). En effet, d'après les postulats de Bohr (1913), l'énergie totale d'une particule (molécule, atome ...) ne peut

prendre que certaines valeurs discrètes et qu'elle ne peut changer que lors de "sauts quantiques". Les électrons de la molécule se répartissent dans des niveaux d'énergie en partant de la plus basse énergie vers la plus élevée. L'absorption d'un photon correspond au passage d'un électron d'un niveau occupé vers un niveau plus élevé inoccupé. La plus grande longueur d'onde que la molécule peut absorber correspond à la transition d'un électron du niveau occupé le plus élevé, que nous appellerons l'état fondamental G, vers le niveau inoccupé le plus bas, le premier état singulet électronique excité,  $S_1$ .



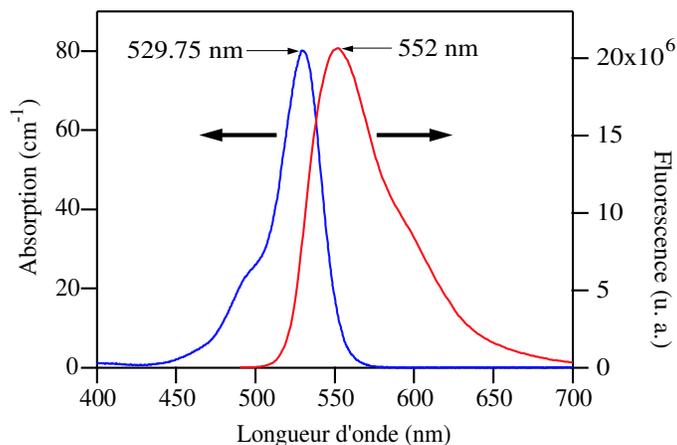
**Figure I.1.** Schéma des niveaux d'énergie occupés et inoccupés. Les transitions  $G-S_1$  d'énergie  $h\nu_{G-S_1}$  et  $G-S_2$  d'énergie  $h\nu_{G-S_2}$ , sont représentées.  $\nu_{G-S_1} < \nu_{G-S_2}$ .

Contrairement aux atomes et aux ions, le spectre d'absorption d'un colorant est très large, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. En effet, un colorant typique est composé d'une cinquantaine d'atomes ou plus, ce qui engendre au moins 150 modes de vibrations du squelette moléculaire [Schäfer, 1990]. Or, ces vibrations couvrent le spectre de manière dense. La plupart d'entre elles sont étroitement liées aux transitions électroniques de la molécule car au niveau des liaisons conjuguées, la densité d'électrons est variable. Les niveaux électroniques sont alors démultipliés en un grand nombre de niveaux vibrationnels (voir figure I.2). De plus, les perturbations collisionnelles et électrostatiques engendrées par l'environnement des molécules dédoublent encore chacun des niveaux vibrationnels. Les niveaux d'énergie rotationnels correspondant aux rotations de chaque liaison de la molécule s'ajoutent aux niveaux vibrationnels. Un quasi-continuum de niveaux d'énergie se superpose à chaque niveau électronique. Il est alors possible d'absorber un continuum de longueurs d'onde sur une grande plage spectrale.



**Figure I.2.** Démultiplication des niveaux d'énergie par effet vibrationnel et rotationnel entre atomes d'une même molécule.

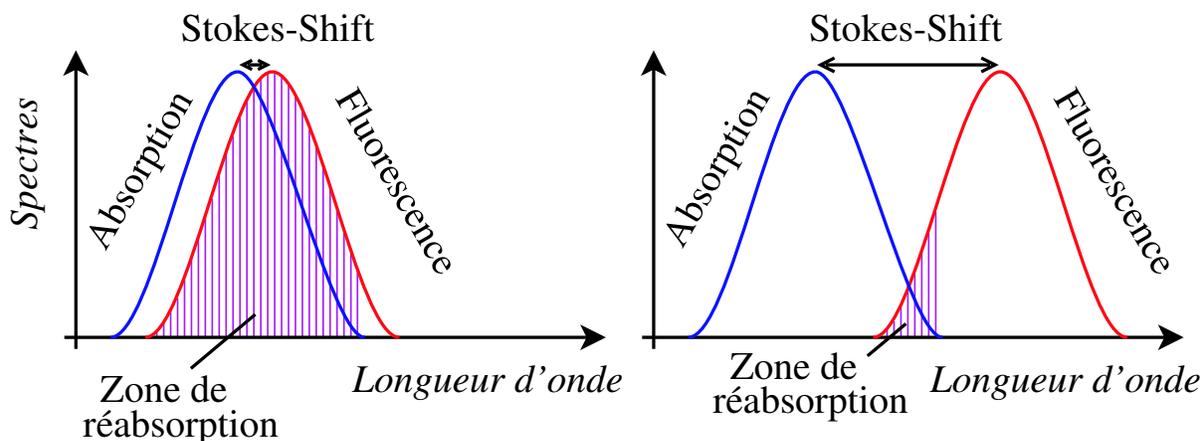
Un exemple de spectre d'absorption est illustré sur la figure I.3. Nous appellerons par la suite tous les niveaux dues aux vibrations et aux rotations, des niveaux d'énergie vibrationnels.



**Figure I.3.** Spectres d'absorption et de fluorescence de la Rhodamine 6G diluée dans de l'éthanol. Données provenant du site internet <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/> (2002).

Le même discours permet de comprendre le spectre de fluorescence des colorants. La fluorescence correspond à la transition du premier état électronique excité (le premier niveau inoccupé) vers l'état fondamental (le dernier niveau occupé). Le spectre de fluorescence est une image quasi-miroir du spectre d'absorption, légèrement décalée en longueur d'onde vers le rouge (figure I.3). Ce décalage entre la position des pics de fluorescence et d'absorption s'appelle le Stokes-Shift ou décalage de Stokes. Dans la suite du manuscrit nous utiliserons toujours la nomenclature anglaise, Stokes-Shift. Ce paramètre est très important pour les applications laser. En effet, si le Stokes-Shift est faible, le rendement quantique de conversion entre l'absorption et la fluorescence du colorant (le rapport de l'énergie d'un photon émis sur l'énergie d'un photon absorbé) est proche de 1, mais les spectres d'absorption et de fluorescence sont largement superposés, et les photons émis par fluorescence ont une grande probabilité d'être réabsorbés dans le matériau (figure I.4). Par contre, si le Stokes-Shift est grand, les probabilités de pertes par réabsorption sont largement diminuées, mais le rendement quantique d'énergie entre l'énergie absorbée et l'énergie émise par fluorescence est plus faible. De plus, les pertes par réabsorption dépendent de la pente du flanc rouge des spectres d'absorption. Plus la pente est raide, moins il y aura d'absorption résiduelle aux grandes longueurs d'onde. Des compromis sont nécessaires pour le choix de colorants organiques en tant que source laser.

Des paramètres qui influencent les formes des spectres sont la température et la concentration des colorants, mais aussi leur environnement, en fonction de leur polarité et de leur encombrement stérique. La température agit sur le peuplement des niveaux vibrationnels des états électroniques. Plus la température est élevée, plus les niveaux vibrationnels supérieurs de chaque état électronique S sont peuplés. Dans le cas d'une absorption, l'électron pour-



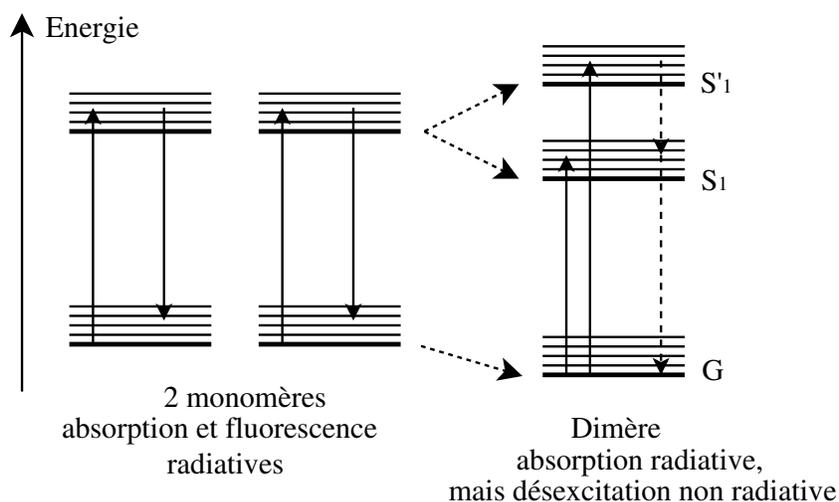
**Figure I.4.** Superposition des spectres d'absorption et de fluorescence en fonction du Stokes-Shift. Plus le Stokes-Shift est faible, plus les spectres se superposent et plus il y a de risque de réabsorption des longueurs d'onde émises par fluorescence.

rait partir non de l'état fondamental G, mais d'un niveau vibrationnel associé à cet état. Le spectre d'absorption est alors élargi, et la superposition de tant de niveaux masque la structure vibrationnelle fine de la molécule. Au contraire, si la température est diminuée, les niveaux vibrationnels sont de plus en plus dépeuplés. Le spectre devient plus étroit et la structure fine de la molécule peut apparaître [Hausser et al., 1935].

La concentration des colorants joue sur les caractéristiques spectrales d'un milieu à gain. Si la concentration du colorant est trop élevée, deux colorants peuvent se relier et former des dimères. La configuration des niveaux d'énergie est alors modifiée (figure I.5). Les dimères sont des molécules qui fluorescent tellement lentement que ce processus entre en compétition avec d'autres mécanismes non-radiatifs. De plus, leur spectre d'absorption est très élargi par rapport à celui des monomères. Les dimères absorbent alors dans la bande de fluorescence des monomères et peuvent annihiler totalement la fluorescence des monomères encore présents dans le milieu. Les dimères représentent aussi une perte d'absorption de la puissance de pompe dans les applications laser et doivent être évités à tout prix. Si plus de colorants interagissent, des agrégats peuvent se former, qui sont tout aussi néfastes aux propriétés spectrales. Il a cependant été montré que les dimères pouvaient être relargués dans le milieu en tant que monomère au fur et à mesure d'une baisse de la concentration, ce qui augmente alors la durée de vie d'un matériau.

Certains colorants sont ioniques, ce qui peut provoquer des réactions avec certains environnements chargés. Les propriétés spectrales peuvent alors être modifiées. De plus, la polarité du milieu environnant peut agir sur la délocalisation  $\pi$ -électronique de colorants polaires ou non, ce qui peut avoir pour conséquence de diminuer les performances d'absorption et de fluorescence [Drexhage, 1990].

La viscosité de l'environnement joue sur la mobilité des molécules de colorant. La rigidité et la planéité des molécules augmentent généralement l'intensité de fluorescence. La viscosité de l'environnement peut bloquer la rotation de certains groupements de la molécule et donc



**Figure I.5.** Structure des niveaux d'énergie de deux monomères formant un dimère. Les flèches pleines sont des transitions radiatives, les flèches pointillées des transitions non radiatives. Le spectre d'absorption du dimère est élargi dans les grandes (niveaux G et  $S_1$  sont rapprochés) et les petites longueurs d'onde (transition G- $S'_1$ ).

augmenter la fluorescence du colorant par rapport à un environnement peu visqueux [Drexhage, 1990].

Les transitions d'absorption et de fluorescence mettent en jeu les niveaux d'énergie fondamental et singulets, et leurs niveaux vibrationnels associés, mais il existe un autre type d'état électronique, les états triplets. Les états triplets proviennent du fait qu'au lieu d'avoir deux électrons antiparallèles qui peuplent le dernier niveau d'énergie, les deux électrons sont de spin parallèle et peuplent alors chacun un niveau d'énergie différent : les deux niveaux d'énergie les plus élevés. Ces états triplets sont d'énergie légèrement inférieure à leur niveau électronique excité singulet associé (figure I.6). Les états triplets peuvent ainsi piéger les électrons qui se désexcitent et empêcher la fluorescence des colorants.

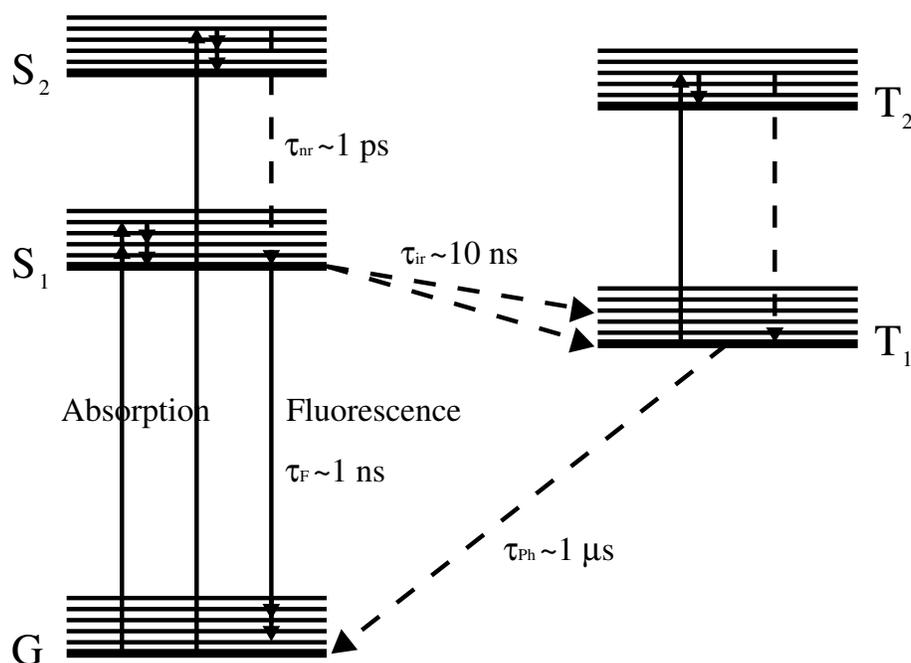
### Chemins de désactivation des colorants excités

Différents mécanismes, directs ou indirects, permettent à une molécule de colorant excitée de se désexciter en retournant à l'état fondamental (figure I.6).

Le mécanisme utilisé directement dans le cadre d'une application laser est le mécanisme de fluorescence qui correspond à la transition de l'état vibrationnel le plus bas du premier niveau électronique singulet excité  $S_1$  à l'état fondamental G (ou un de ses niveaux vibrationnels). Le temps de fluorescence  $\tau_F$  est de l'ordre de quelques nanosecondes.

Les relaxations vibrationnelles des molécules, d'un niveau vibrationnel élevé vers le niveau vibrationnel le plus bas de l'état électronique considéré sont extrêmement rapides, de l'ordre de quelques picosecondes. Ces relaxations sont alors négligeables par rapport au temps de fluorescence. La désexcitation vibrationnelle est une transition non-radiative.

Une autre transition non-radiative qui peut avoir lieu dans une molécule de colorant excitée est la conversion interne d'un état électronique singulet excité vers un état électronique



**Figure I.6.** Transitions entre niveaux d'énergie d'un colorant organique typique. Les flèches pleines représentent des transitions radiatives, et les flèches tiretées des transitions non-radiatives.  $\tau_F$ ,  $\tau_{Ph}$ ,  $\tau_{ir}$  et  $\tau_{nr}$  sont respectivement les temps typiques de fluorescence, de phosphorescence, de désexcitation singulet-triplet et de désexcitation singulet-singulet d'un colorant organique.

singulet excité inférieur, par exemple la transition de S<sub>2</sub> à S<sub>1</sub>. Cette transition a un temps de relaxation de l'ordre d'une dizaine de picosecondes. Ceci explique que le spectre de fluorescence ne dépend pratiquement pas de la longueur d'onde d'excitation. La fluorescence aura toujours lieu autour de la transition S<sub>1</sub>–G. Une transition d'absorption d'un état singulet vers un état singulet supérieur représente par contre une perte, soit dans l'énergie de pompe, soit dans l'énergie d'émission par réabsorption, tout dépend de la longueur d'onde associée à cette transition.

Un mécanisme supplémentaire de désexcitation d'une molécule excitée correspond à la transition non-radiative d'un état électronique singulet excité S<sub>i</sub> vers son état triplet T<sub>i</sub> associé. Cette transition peut être engendrée par des perturbations internes ou externes (collisions avec d'autres molécules). Cette transition est une perte sèche sur le rendement de fluorescence car celle-ci n'est plus possible lorsque la molécule passe dans cet état. De plus, la durée de vie de l'état triplet est longue, de l'ordre de quelques microsecondes à quelques secondes ! La désexcitation de l'état triplet se fait par un mécanisme radiatif très lent, la phosphorescence. La molécule excitée dans un état triplet peut aussi être sujette à une absorption vers un état triplet plus élevé. Il peut s'agir d'une perte dans l'énergie de pompe, ou d'une perte par réabsorption de la fluorescence.

D'autres mécanismes, réversibles ou irréversibles de désexcitation d'un colorant correspondent à des réactions photochimiques [Popov, 1998a]. Dans le cas d'une conversion irréversible, la molécule est dégradée et ne peut plus émettre de photons. On dit que ce colorant est blanchi. Pour le nombre quasi-infini des structures chimiques de colorants possibles,

les propriétés de stabilité sont très variables.

Finalement, un dernier mécanisme de désexcitation d'une molécule de colorant excitée dans un état électronique singulet se traduit par un transfert d'énergie radiatif ou non, vers un autre colorant [Singh et al., 1990, Raju and Varadarajan, 1993]. Dans ce cas, il faut que le colorant "accepteur" ait une bande d'absorption qui se superpose partiellement à la bande de fluorescence du colorant "donneur". La distance d'interaction peut être de l'ordre d'une dizaine de nanomètres dans le cas d'une transition S-S. Ce mécanisme offre des possibilités d'augmentation de l'accordabilité d'un milieu laser en augmentant sa bande de fluorescence par la présence en son sein d'un mélange de colorants, mais peut aussi permettre à un colorant dont la bande d'absorption ne correspond pas à la longueur d'onde de pompe du milieu laser, d'être tout de même pompé, indirectement, et donc d'émettre.

Le rendement quantique de fluorescence est défini par le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés, ce qui correspond au rapport des temps de transitions radiatives sur les temps de transitions non-radiatives.

### **Applications des colorants aux lasers**

La fluorescence d'une molécule de colorant correspond à l'émission spontanée d'un photon d'énergie correspondante à la transition radiative. Lorsque ce photon rencontre une molécule excitée, il peut forcer la désexcitation de la molécule sur cette même transition. Il s'agit alors de l'émission stimulée, phénomène prévu par Einstein en 1917 et mis en évidence expérimentalement par T. Maiman en 1960, par la réalisation du premier laser [Maiman, 1960].

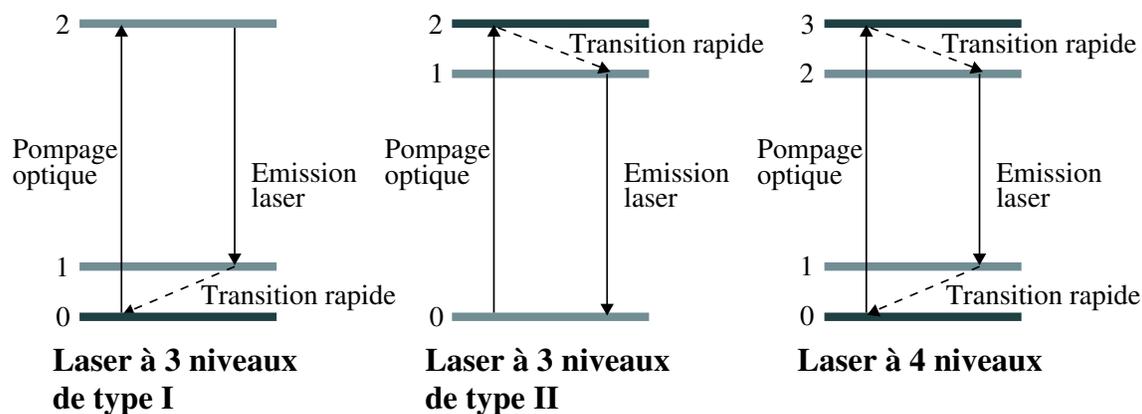
Pour atteindre un régime laser grâce à l'émission stimulée, il faut que la population de molécules excitées dans le milieu soit supérieure à celle des molécules dans l'état inférieur de la transition radiative. De plus, il faut qu'une émission spontanée initie le processus d'amplification. Dans le cas des colorants laser, l'inversion de population peut se faire par pompage laser ou par impulsions de lampes flash.

La transition d'énergie mise en jeu pour l'émission stimulée, est la transition du niveau vibrationnel inférieur du premier état électronique singulet  $S_1$  excité vers un niveau vibrationnel élevé de l'état fondamental G. Cette transition présente un fort gain, même si les colorants sont peu concentrés dans le milieu. Le rendement quantique de fluorescence des colorants pourrait être très proche de l'unité, mais la présence de l'état triplet  $T_1$  légèrement plus bas que  $S_1$  le diminue parfois de manière significative. Le taux de remplissage du niveau  $T_1$  reste assez élevé dans la plupart des colorants organiques ce qui réduit la population de  $S_1$  et donc le gain, et augmente les pertes par absorption triplet-triplet.

Dans le cadre d'un pompage par laser, qui est celui utilisé au cours de ces travaux de thèse, l'impulsion de pompe a un temps de montée tellement rapide que nous pouvons négliger tous les effets triplets, mais si le pompage est plus lent (par lampes flash par exemple), l'état triplet se peuple et perturbe l'émission laser.

Nous nous restreignons à une discussion sur les états singulets car le pompage des colorants que nous allons utiliser par la suite est effectué avec un laser nanoseconde. L'absorption

de la pompe de longueur d'onde  $\lambda_p$  avec une section efficace d'absorption  $\sigma_p$ , fait passer la molécule de l'état fondamental vers un niveau vibrationnel de l'état électronique singulet  $S_1$  (ou  $S_2$ ). La désactivation non-radiative de la molécule vers l'état stable  $S_1$  (le niveau vibrationnel le plus bas de  $S_1$ ) est tellement rapide devant les impulsions sondes et émises, que l'on peut ne considérer que la population de ce niveau. Il peut alors y avoir une émission stimulée entre le niveau stable  $S_1$  et un des niveaux vibrationnels élevés de  $G$ . Ce dernier se dépeuple tout aussi rapidement. Un milieu laser à colorant se comporte alors comme un laser à 4 niveaux. Les différents types de laser sont représentés dans la figure I.7.



**Figure I.7.** Les différents types de diagrammes d'énergie de lasers. Le niveau 0 correspond à l'état stable du niveau fondamental  $G$ . Les niveaux 1, 2 et 3 sont les états excités, qu'ils soient vibrationnels du niveau fondamental ou des niveaux singulets excités. Les flèches pleines correspondent à des transitions radiatives et les flèches en pointillés correspondent à des transitions non radiatives. Les désexcitations non radiatives sont très rapides par rapport aux désexcitations radiatives. L'émission laser a lieu lorsque il y a inversion de population ( $\text{population des molécules excitées} > \text{population des molécules non-excitées}$ ).

Le premier intérêt des colorants organiques est leur propriété de fluorescence. Un bon rendement quantique de fluorescence sur une large bande spectrale est essentiel pour obtenir des émissions laser intenses et accordables sur une grande plage de longueurs d'onde. Les qualités de fluorescence des colorants vont dépendre de leur environnement immédiat et des interactions avec cet environnement. Les stabilités photochimique et thermique des colorants sont aussi des caractéristiques importantes pour l'utilisation de colorants pour des applications laser. En effet, si la population de molécules actives (non blanchies) diminue, le gain du matériau diminue jusqu'à être annulé.

Les colorants sont potentiellement utilisables en phase solide ou liquide et même gazeuse [Stoilov, 1984]. Historiquement, les laser à colorants furent d'abord largement développés sous forme liquide, mais pour éviter les problèmes d'encombrement, de stockage et de recyclage des solvants souvent toxiques des colorants, la forme solide présente un vif intérêt.

Sous forme solide, les propriétés des colorants peuvent être modifiées. En effet, la plupart des molécules peuvent former des cristaux simples, mais leur coefficient d'extinction est élevé ce qui empêche la pénétration d'une excitation lumineuse à plus de quelques microns

sous la surface. De plus, les colorants interagissent et leur fluorescence est annihilée pour des distances intermoléculaires inférieures à 10 nm, ce qui est le cas pour des structures cristallines (il y a bien sûr des exceptions qui confirment la règle). Par contre, l'utilisation des colorants en phase solide est possible en les insérant dans un hôte solide à un taux volumique de 1/100 à 1/10000 : les molécules ainsi dispersées sont alors suffisamment éloignées les unes des autres pour éviter toute interaction néfaste à la fluorescence. Par contre, si le taux de dopage est trop faible, le matériau n'aura plus assez de gain pour engendrer une émission laser. Beaucoup de solutions solides peuvent ainsi être dopées avec des colorants organiques comme les matériaux semi-rigides (gélatine), les verres organiques (verre de sucrose), les verres inorganiques (verre d'acide borique), les verres hybrides organiques/inorganiques synthétisés par polymérisation inorganique (matériaux sol-gels) et les polymères organiques (poly(méthylmethacrylate)) [Schäfer, 1990].

### I.1.a.2 Les colorants utilisés

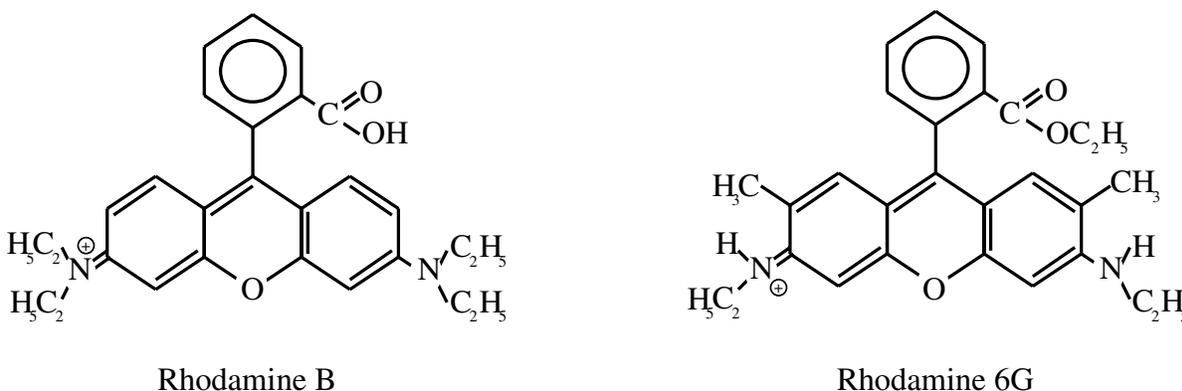
L'équipe Matériaux pour l'Optique Intégrée et Capteurs du groupe Optique Non-Linéaire du Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique a un long passé de recherche sur les lasers à colorants solides (thèse de M. Canva en 1992, thèse de M. Faloss en 1997, collaboration franco-vietnamienne CNRS-CNST avec N. Tran depuis 2000 et de nombreux stages). Le choix des colorants à étudier en couches minces a donc été influencé par le savoir-faire et les connaissances qui ont été développées [Faloss et al., 1997].

Dans notre étude, les colorants que nous avons utilisés pour réaliser des sources laser intégrées à base de polymères organiques et hybrides organiques/inorganiques sont énumérés ci-dessous :

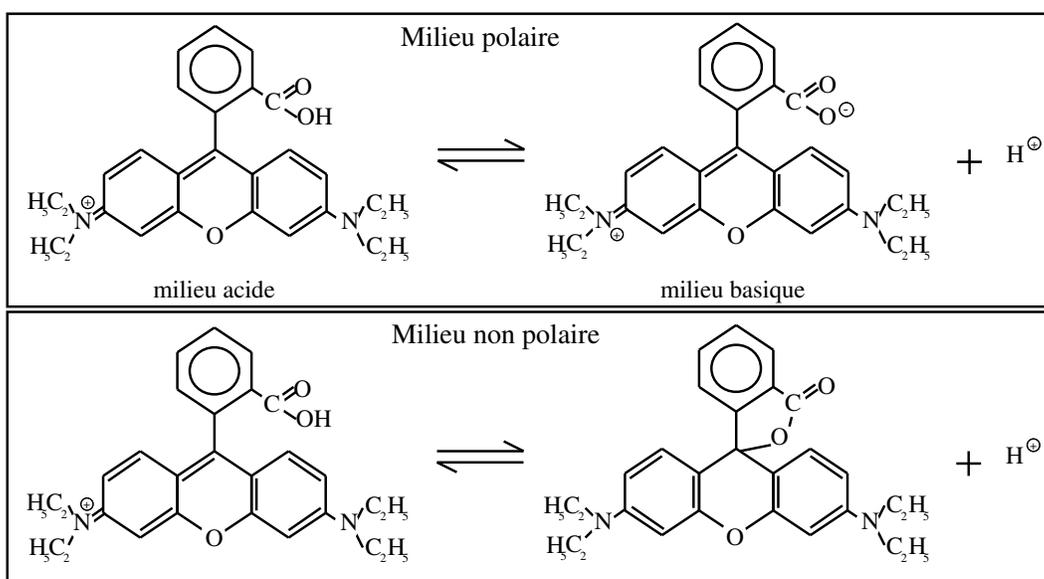
- famille des Rhodamines (xanthènes) (*les nomenclatures dépendent des fournisseurs*) :
  - Rhodamine B ou Rhodamine 610 (*ci-après notée RhB*)
  - Rhodamine 6G ou Rhodamine 590 (*ci-après notée Rh6G*)
- famille des Pyrrométhènes :
  - Pyrrométhène 567 (*ci-après noté PM567*)
  - Pyrrométhène 597 (*ci-après noté PM597*)
- famille des Pérylènes :
  - Pérylène Red (*ci-après noté Péry Red*)
  - Pérylène Modifié (*ci-après noté Péry Mod*)
- famille des Stilbènes :
  - 4-dicyanométhylène-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostyryl)-4*H*-pyran connu sous le nom de DCM (*ci-après noté DCM*)

La famille des **Rhodamines** est la famille de colorants la plus étudiée. Les Rhodamines possèdent un bon rendement énergétique et leur bande spectrale utile s'étire de 550 à 750 nm [Drexhage, 1990, Rahn and King, 1999, Oki et al., 2002c]. Elles sont relativement photostables : elles peuvent effectuer  $10^7$  cycles d'excitation-déexcitation radiative en moyenne, ce qui correspond à une petite douzaine de jours à une fréquence de 10 Hz, lorsqu'elles sont insérées dans des matrices sol-gels sous forme massive [Dubois et al., 1996a]. Par contre, la

température de thermodégradation de ces colorants est relativement faible, autour de 110°C. La structure chimique des Rhodamines B et 6G étudiées au cours de ces travaux de thèse est représentée figure I.8.



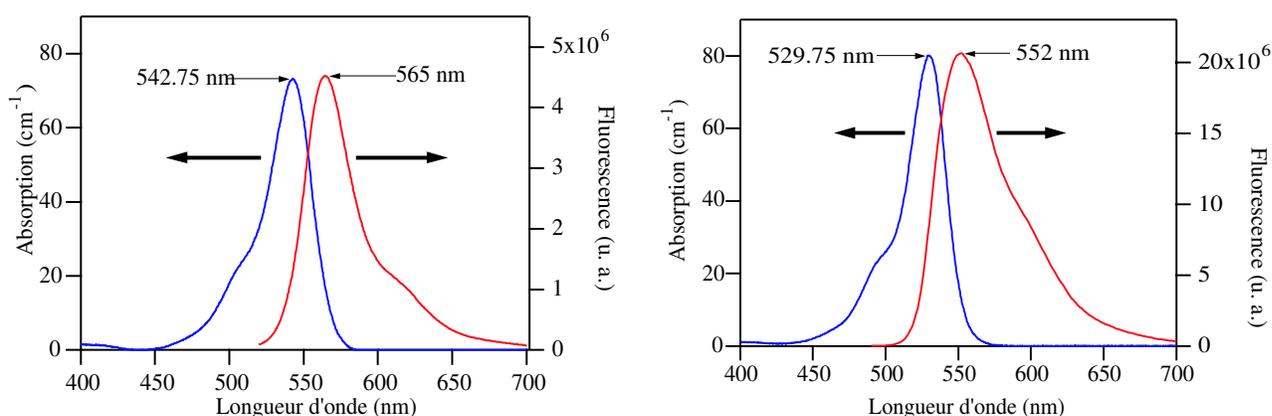
**Figure I.8.** Structure chimique des colorants utilisés de la famille des Rhodamines.



**Figure I.9.** Les différentes formes de la Rhodamine B selon la polarité du solvant.

La Rhodamine B fut choisie au départ car elle possède la fonction chimique carboxyl ( $\text{COOH}$ ) qui permet d'envisager son greffage à une matrice sol-gel. La liaison OH lui donne la possibilité de se greffer sur un atome de Si (voir paragraphe I.1.b.2 sur la synthèse sol-gel). La possibilité de greffage sur la matrice permet d'espérer augmenter la concentration du colorant dans le matériau car les interactions intermoléculaires sont réduites, et moduler les interactions avec la matrice. La RhB est un colorant de charge positive, qui peut participer à l'équilibre acide-base en solution polaire grâce à ses tautomères (voir figure I.9). Ses deux formes tautomériques ont des propriétés spectrales différentes selon l'acidité du solvant [Drexhage, 1990]. Les longueurs d'onde d'absorption maximale sont décalées et le rendement quantique de fluorescence varie :  $\lambda_{Abs} = 554 \text{ nm}$ ,  $\eta_{Fl} = 40\%$  en ethanol acide, et

$\lambda_{Abs} = 543 \text{ nm}$ ,  $\eta_{Fl} = 60\%$  en ethanol basique. L'explication de la variation du rendement quantique de fluorescence est que la charge négative du groupe carboxyl  $\text{COO}^-$  augmente la densité électronique au niveau des groupes amino  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , ce qui réduit leur mobilité. La molécule étant plus rigide, la fluorescence est plus efficace. Dans un solvant non polaire, une lactone se forme, en équilibre avec la molécule RhB habituelle (figure I.9). La délocalisation  $\pi$ -électronique de la lactone est interrompue par la formation d'une liaison supplémentaire. La lactone est donc transparente et diminue les performances spectrales du matériau. Les spectres d'absorption et de fluorescence de la RhB dans de l'ethanol basique sont représentés dans la figure I.10 à gauche. La RhB est étudiée pour les lasers à colorants par beaucoup d'équipes, par exemple [Bor et al., 1978, Sorek et al., 1995, Fukuda and Mito, 2000, Voss et al., 2001, Yang et al., 2002].

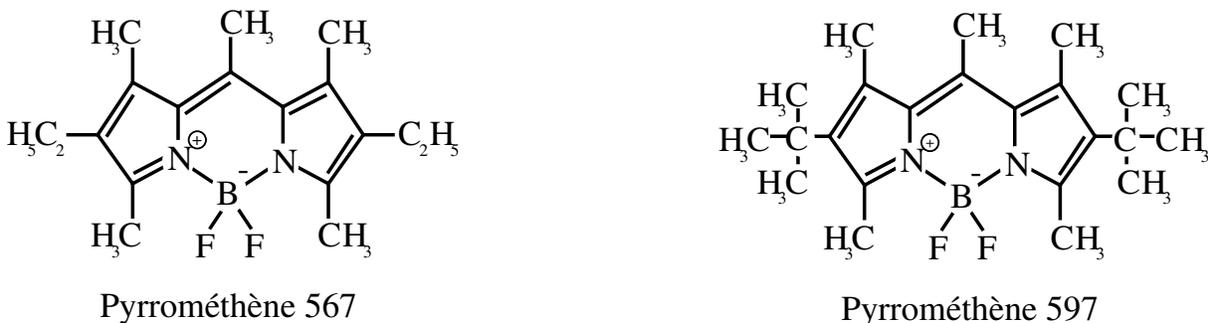


**Figure I.10.** Spectres d'absorption et de fluorescence de la Rhodamine B (à gauche) et de la Rhodamine 6G (à droite) de concentration  $3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  dans de l'ethanol. Les spectres d'absorption sont en  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres de fluorescence sont en unités arbitraires et ont été mesurés avec une excitation à 510 nm (pour RhB) et 480 nm (pour Rh6G). Données provenant du site internet <http://omlc.ogi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/>. (2002)

Le premier colorant laser inséré dans une matrice solide (du poly(méthylméthacrylate)) fut la Rhodamine 6G [Soffer and McFarland, 1967]. Contrairement, à la RhB, la Rh6G n'est pas chargée donc ses propriétés spectrales ne dépendent pas de la polarité de la solution hôte. Les spectres d'absorption et de fluorescence de la Rh6G dans de l'ethanol sont représentés dans la figure I.10 à droite. Beaucoup d'équipes de recherche s'intéressent à cette molécule et l'utilisent comme colorant de référence, entre autres [Matsuda and Iizima, 1977, Maeda et al., 1997, Rocha et al., 2001, Zhu and Lo, 2001].

Les **Pyrrométhènes** sont des molécules plus récentes développées vers la fin des années 1980 [Pavlopoulos et al., 1988]. Elles ont rapidement dépassé les Rhodamines dans la course aux lasers liquides et solides sous forme massive [Pavlopoulos et al., 1989]. Une quarantaine de colorants de la famille des Pyrrométhènes sont utilisables en tant que colorants laser [Allik et al., 1994]. Leur efficacité laser est excellente dans la bande spectrale 550-650 nm [Rahn and King, 1999]. Pourtant, leur nombre moyen de cycles excitation-désexcitation radiative est seulement de  $10^5$  (environ 28 h à 10 Hz), ce qui est de deux ordres inférieurs aux

Rhodamines dans des matrices sol-gels sous forme massive [Dubois et al., 1996a]. La raison pour laquelle leur performance laser est plus élevée en échantillon massif est l'insensibilité des Pyrrométhènes à la température, contrairement aux Rhodamines qui se dégradent sous l'influence de la chaleur. La durée de vie des systèmes laser à base de Pyrrométhènes est alors supérieure dans un régime de forte pompe [Dubois et al., 1996b]. Les structures chimiques des Pyrrométhènes 567 et 597 utilisés lors de ces travaux de thèse sont représentées figure I.11. De nombreuses équipes étudient les Pyrrométhènes comme colorant laser, par exemple [Faloss et al., 1997, Costela et al., 2000, Ahmad et al., 2002, Oki et al., 2002c].



**Figure I.11.** Structure chimique des colorants utilisés de la famille des Pyrrométhènes.

La différence entre les Pyrrométhènes 567 et 597 provient de leurs groupes latéraux différents, ce qui décale la position de leur bande de fluorescence. En solution d'éthanol, pompé par des lampes flash, le PM567 est accordable autour de 567 nm et le PM597 autour de 597 nm.

Les **Pérylènes** ont d'abord été développés par BASF en tant que pigments de peinture ou pour les jouets en plastique. Ce sont des colorants très photostables, et un seau de plage acheté au début de l'été garde toutes ses couleurs jusqu'à la fin des vacances malgré les assauts répétés des rayons solaires. Les Pérylènes ont été développés pour des applications industrielles et ne se vendaient qu'à la tonne ! L'échantillon de poudre qui fut envoyé à notre équipe de recherche il y a une dizaine d'années, a été livré au fond d'un sachet plastique. Les premiers à utiliser des Pérylènes pour la réalisation de sources lasers sont Reisfeld *et al.* en 1989 [Reisfeld et al., 1989]. Ces colorants sont des candidats intéressants dans les applications laser et sont étudiés en tant que tels dans quelques laboratoires de recherche. Différentes équipes étudient les Pérylènes, en particulier les Pérylènes Red et Orange en tant que colorant laser, entre autres [Faloss et al., 1997, Rahn and King, 1998, Wadsworth et al., 1999, Fukuda et al., 2001]. Il a été trouvé que cette famille possède des qualités d'efficacité laser et en particulier de photostabilité, qui les rendent aptes à la réalisation de sources laser solides. Ces colorants peuvent en moyenne subir  $10^9$  cycles excitation-désexcitation radiative (une trentaine d'années à 10 Hz) avant de se dégrader [Dubois et al., 1996a]. À faible flux de photons, les Pérylènes sont de loin les plus endurants. Par contre, à fort flux, la thermodégradation des molécules entre en jeu et les performances des Pérylènes s'effondrent. Leur rendement laser est bien inférieur à celui des autres familles de colorant, mais l'avantage



## I.1.b Les matrices hôtes

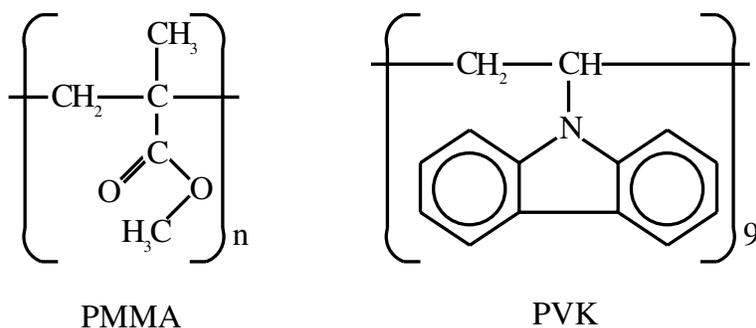
Les matrices polymères hôtes des colorants organiques utilisées au cours de ces travaux sont citées dans cette section. Le système de dopage utilisé est le système hôte-invité. Deux types de matrice polymère sont étudiées, les matrices organiques, et les matrices hybrides organo-minérales de type sol-gel. Les matrices organiques que nous avons utilisés sont commercialement disponibles et beaucoup d'équipes de recherche se penchent sur leur étude. Les matrices hybrides organo-minérales sont plus récentes et moins connues, mais de nombreux laboratoires s'y intéressent pour des raisons de stabilité et de conduction thermique. On peut noter que ces dernières années certaines équipes se sont mises au mélange de matrices polymères organiques et organominérales de type sol-gel [Costela et al., 2004].

Nous allons tout d'abord décrire les polymères organiques utilisés au cours de notre étude, puis développer la synthèse des matériaux hybrides sol-gel.

### I.1.b.1 Les polymères organiques

Les polymères organiques ont été tout naturellement les premières matrices solides à être utilisées comme hôte de colorants laser [Soffer and McFarland, 1967]. Ce choix a été largement favorisé par la compatibilité matrice-dopant et par la disponibilité de ces matrices largement utilisées par ailleurs. Les matrices organiques ont été utilisées pour des applications concrètes, par exemple dans la fabrication d'une sonde spectroscopique [Oki et al., 2002b]. Les polymères organiques sont généralement formés de longues chaînes carbonées plus ou moins complexes. Ces polymères sont formés à partir de monomères. Ces unités de base se lient alors entre elles par réaction de polymérisation.

Les matériaux polymères que nous avons utilisés sont le poly(méthylméthacrylate) (*ci-après noté* PMMA) et le poly(9-vinylcarbazole) (*ci-après noté* PVK). Leur structure chimique est illustrée figure I.13.



**Figure I.13.** Structure chimique des polymères organiques utilisés.

Trois longueurs de chaînes de PMMA (PMMA15, PMMA120 et PMMA350) dont les paramètres sont reportés dans le tableau I.1, ont été choisies pour étudier l'influence de la rigidité de l'environnement sur les propriétés du colorant.

Le PMMA est largement utilisé dans la communauté scientifique, par exemple [Wadsworth et al., 1999, Maeda et al., 1997, Voss et al., 2001, Zhu and Lo, 2001, Lam and Damzen,

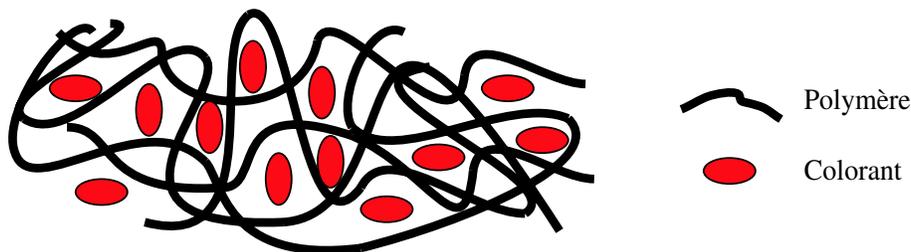
Nom	Chaîne	Masse moléculaire moyenne (g.mol <sup>-1</sup> )	nombre n de monomères approximatif	T <sub>g</sub> (°C)
PMMA15	courte	15×10 <sup>3</sup>	150	100
PMMA120	moyenne	120×10 <sup>3</sup>	1200	114
PMMA350	longue	350×10 <sup>3</sup>	3500	122
PVK	-	1739.22	9	200

**Tableau I.1.** Masses molaires, longueurs de chaîne et température de transition vitreuse T<sub>g</sub> des polymères organiques utilisés pour ces travaux.

2003]. Par contre, les longueurs de chaînes utilisées sont rarement mentionnées, probablement dû au fait que les échantillons de PMMA sont souvent obtenus à partir des monomères MMA, et que le degré de polymérisation n'est pas contrôlé. Or, la température de transition vitreuse dépend de ce paramètre et peut influencer les propriétés de stabilité du matériau [Scheel et al., 2003].

Le PVK est un conducteur de trous efficace qui le rend particulièrement intéressant pour les applications électro-optiques comme les diodes électro-luminescentes [Noh et al., 2003] et les cellules solaires [Brabec et al., 2000], mais a aussi été étudié en tant que matrice hôte de colorants pour des applications laser [Dumarcher et al., 2000].

Les polymères organiques possèdent une température de transition vitreuse, notée T<sub>g</sub>. Au-dessus de cette température, on assiste à une mobilité accrue des chaînes polymères. Les polymères qui nous intéressent ont une T<sub>g</sub> suffisamment élevée pour former une matrice solide à température ambiante. La figure I.14 illustre de façon schématique un système de type hôte-invité constitué à partir d'un polymère organique dopé. Ces polymères ont en outre l'avantage d'être transparents dans le domaine spectral des colorants que nous avons choisis, *ie* le visible.



**Figure I.14.** Polymère organique à chaînes linéaires dopé par des colorants organiques par système hôte-invité.

La littérature mentionne d'autres polymères utilisés en tant que matrice hôte de colorants organiques tels que le polystyrène [Kretsch et al., 2000], le polyuréthane [Matsuda and Iizima, 1977], le polyacideacrylique (PAA) [Rocha et al., 2001], les résines epoxy [Cazeca et al., 1997], les polyimides [Tomíc and Mickelson, 1999] ... Des copolymères, synthétisés par une

polymérisation simultanée de deux monomères différents, par exemple, le méthylméthacrylate (MMA) et le 2-hydroxyéthylméthacrylate (HEMA) qui forment du P(MMA :HEMA), sont par ailleurs utilisés [Abedin et al., 2003].

Il existe aussi d'autres polymères avec des structures plus complexes et qui présentent des propriétés de stabilité thermique et mécanique élevées. Il s'agit par exemple des polymères conjugués qui ont été utilisés comme matrice hôte [Kranzelbinder et al., 2001]. Les chaînes de polymères conjugués possèdent des doubles liaisons conjuguées qui permettent une grande délocalisation de leurs électrons. Ceux-ci peuvent alors former des ponts entre chaînes voisines, ce qui augmente la cohérence de la structure de la matrice. Les chaînes polymères ne peuvent plus glisser les unes sur les autres aussi facilement.

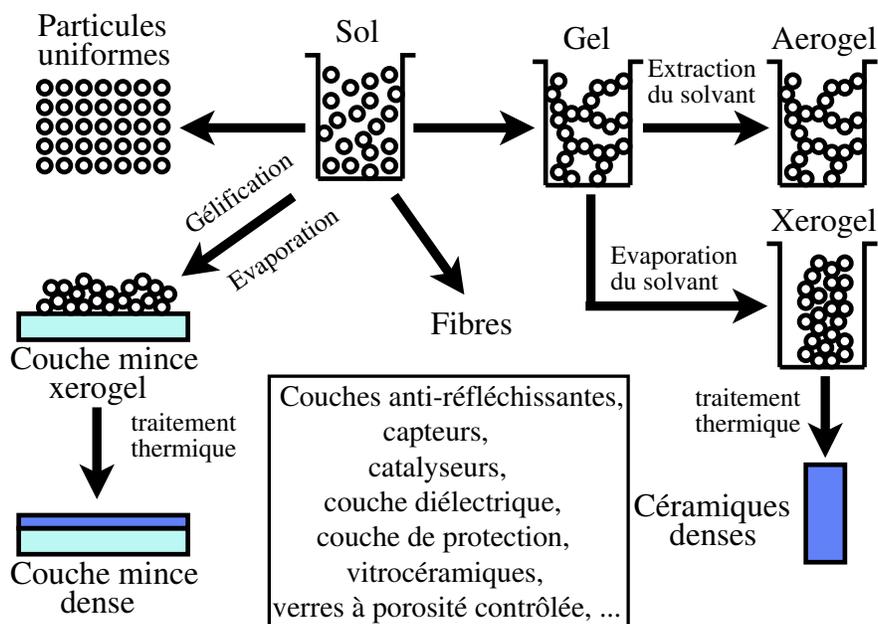
D'autres polymères candidats aux applications laser sont les polymères semiconducteurs luminescents dont les propriétés laser ont été validées en 1996 [McGehee and Heeger, 2000, Holzer et al., 2002, Turnbull et al., 2003]. Il n'est pas nécessaire de doper ces polymères avec des colorants pour que les matériaux aient une activité de fluorescence.

Avec les matrices organiques choisies, nous avons voulu regarder l'influence de la rigidité de la matrice sur les propriétés des matériaux.

### **I.1.b.2 Les matrices sol-gel : matériaux à base minérale**

L'encapsulation d'espèces moléculaires dans des matrices vitreuses minérales transparentes a souvent retenu l'attention des chercheurs dans le but de modéliser les propriétés optiques des verres. Cet intérêt pour les verres comme matrice d'accueil est lié en grande partie à la grande diversité de leurs compositions, à l'isotropie de leurs propriétés et à leur fabrication aisée accompagnée d'une facile mise en forme. Cependant, il est évident de dire que, de part les températures d'élaboration dans beaucoup de cas supérieures à 500°C, les dopants appartiennent essentiellement au monde inorganique. L'ouverture au dopant du monde organique, passe alors par un abaissement important des températures de préparation des matrices vitreuses afin de ne pas dégrader les systèmes invités. L'insertion de molécules organiques dans une matrice inorganique a été rendue possible grâce au développement, plutôt récent même si la chimie a été partiellement connue depuis longtemps, des voies chimiques pour la préparation de matériaux céramiques dont les verres font partie. La méthode sol-gel très en vogue actuellement est une des représentantes de ces techniques. Elle permet de préparer à des températures modérées, sous diverses formes (monolithes, couches minces, fibres, poudres céramiques ...), des matériaux réputés pour être élaborés à hautes températures (figure I.15).

Une très ancienne et fructueuse collaboration avec l'équipe de Jean-Pierre Boilot au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique nous a permis de travailler avec des couches minces de matériaux organo-minéraux de type sol-gel. Depuis qu'Avnir *et al.* ont démontré la possibilité d'introduire des colorants organiques dans une matrice de type sol-gel pour synthétiser des matériaux pour l'optique [Avnir et al., 1984], de



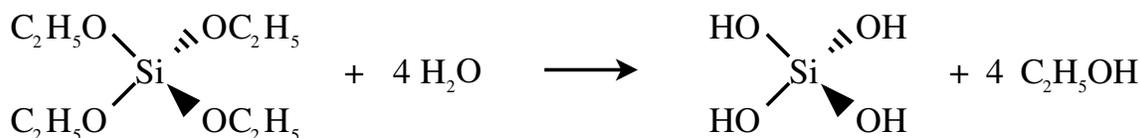
**Figure I.15.** Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme.

nombreux travaux ont été effectués pour optimiser ces matériaux, entre autres en tant que milieu laser, par exemple [Reisfeld et al., 1989, Canva, 1992, Faloss, 1997, Zhu and Lo, 2000].

Le procédé sol-gel permet de fabriquer un polymère inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de l'ambiante (20 à 150°C). La synthèse est effectuée à partir d'alkoxydes de formule  $M(OR)_m$  où M est un métal ou le silicium, et R un groupement organique alkyle  $C_nH_{2n+1}$ . Un des intérêts de cette voie de préparation de matériaux est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides, soit solides. Dans ce dernier cas, ils sont, pour la plupart, solubles dans des solvants usuels. Il est donc possible de préparer des mélanges homogènes des monomères (précurseurs) ou oligomères.

Les réactions chimiques simples à base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse des groupements alkoxy intervient tout d'abord, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système. Nous allons décrire ces deux réactions dans le cas du tetraethoxysilane  $Si(OC_2H_5)_4$  (ou TEOS) qui correspond à un système modèle pour les matériaux qui nous intéressent. Il faut noter que nous avons travaillé uniquement sur des précurseurs de type alcoxysilane.

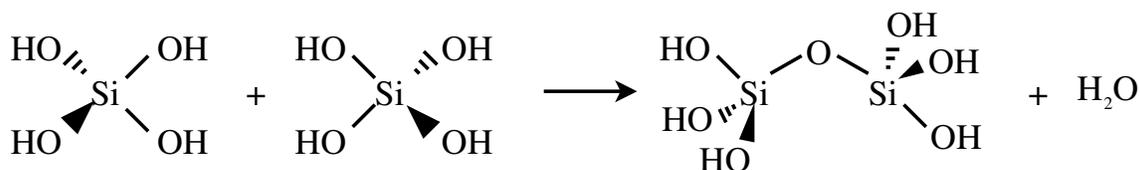
**L'hydrolyse :**



**Figure I.16.** Schéma réactionnel de l'hydrolyse du tetraethoxysilane.

C'est la première réaction sur les groupements alkoxy du précurseur. L'eau introduite dans une solution alcoolique de TEOS hydrolyse les groupements ethoxy en groupements silanol et produit de l'éthanol. Cette réaction est catalysée en milieu basique et en milieu acide, sa vitesse est minimale à pH=7.

**La réaction de condensation :**



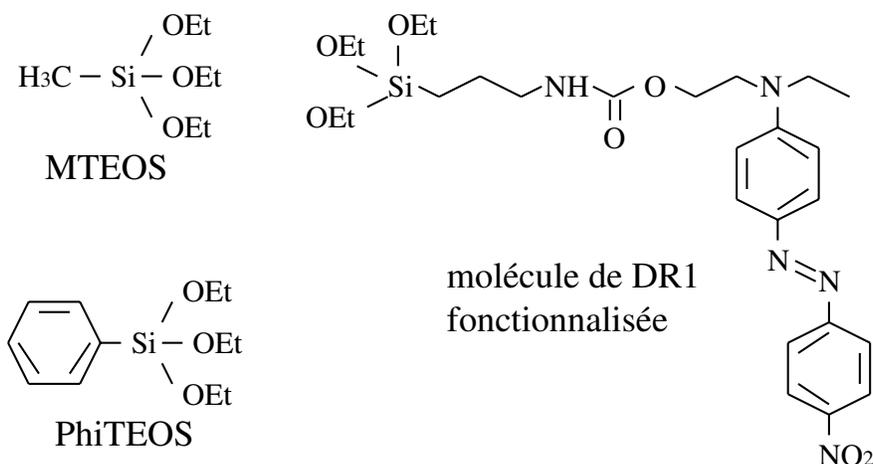
**Figure I.17.** Équation chimique de la réaction de condensation de deux groupements silanol.

Cette réaction forme un pont siloxane et libère une molécule d'eau. Elle peut aussi avoir lieu entre un groupement ethoxy et un groupement silanol pour former un pont siloxane et libérer une molécule d'éthanol. Ces ponts siloxanes sont les unités de base du polymère inorganique. Pour le TEOS, la réaction de condensation présente une vitesse minimale à pH=2-3. Pour des pH élevés, la réversibilité de la réaction peut devenir importante. Pour un précurseur R'-Si(OR)<sub>3</sub> où R' est un groupement organique non hydrolysable, la vitesse minimale de condensation est déplacée vers pH=4.

Considérons l'évolution du système en milieu acide. Dans ce cas, l'hydrolyse est rapide devant la condensation, ce qui libère l'ensemble des monomères de type silanol pour la formation du polymère tridimensionnel. Dans un premier temps, on observe la formation de petites particules (unités polyédriques de quelques dizaines d'atomes) dont la taille ne dépasse pas 1 nanomètre. Ensuite, l'agrégation de ces petites unités conduit à la formation d'amas de faible densité, qui à leur tour s'agrègent. Ces amas restent en suspension sans précipiter, c'est le **sol**. Progressivement, ces amas occupent une fraction volumique croissante, jusqu'à occuper tout le volume. La viscosité devient importante et le liquide se fige : c'est la **transition sol-gel**. Macroscopiquement, le système présente une rigidité et une élasticité de type solide provenant du gel. Le **gel** obtenu est solide et, dans la plupart des cas, transparent. Il est constitué d'un réseau polymérique de silice emprisonnant le solvant et éventuellement des amas encore en solution. L'étape de mise en forme du matériau commence avant l'étape de gélification. En milieu basique, la morphologie des espèces est différente et le mode de croissance engendre des structures compactes.

Dans le procédé sol-gel, les réactions de base s'effectuant autour de la température ambiante, on conçoit rapidement qu'il est possible d'associer des parties organiques (des colorants organiques par exemple) à la partie minérale, sans subir de dégradation thermique ultérieure. Ces parties organiques interviennent alors soit sous forme de molécules invitées, soit sous forme de chaînons liés chimiquement au réseau polymérique (molécules pendantes ou intégrées au réseau minéral). Des matériaux composites, dans lesquels parties organiques

et parties inorganiques cohabitent avec des fonctions bien précises tant au niveau de la matrice que des composés insérés, ont ainsi été développés pour leurs propriétés optiques, par exemple le methyl(triethoxysilane), le phenyl(triethoxysilane) et la molécule électro-optique DR1 fonctionnalisée pour être liée avec le réseau silicaté (molécule greffable), représentés sur la figure I.18. Il est important de préciser que la partie organique peut être amenée par les molécules insérées (liées ou non chimiquement au réseau minéral), les précurseurs de la matrice ou les deux.

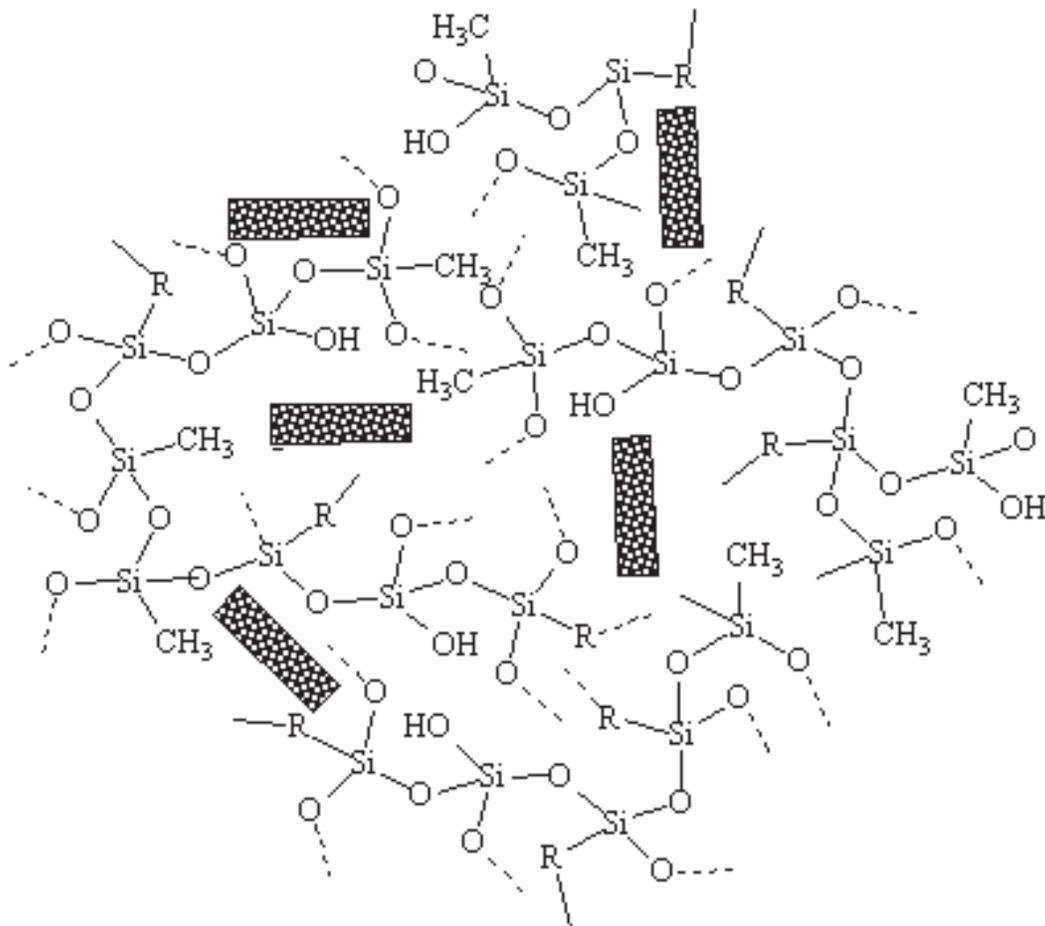


**Figure I.18.** Exemples de précurseurs sol-gels : le methyl(triethoxysilane), le phenyl(triethoxysilane) et la molécule électro-optique DR1 fonctionnalisée pour être liée avec le réseau silicaté (molécule greffable).

Soulignons que l'hydrolyse des précurseurs alcoxysilanes trifonctionnels représentés préserve la liaison Si-C. En conséquence, le groupement organique porté par l'atome de silicium se trouvera piégé dans le réseau silicaté après l'étape de séchage nécessaire après le dépôt des échantillons comme nous allons le voir plus loin (section I.2). Cette étape de séchage des matériaux engendre, en outre, de très fortes contraintes qui la rendent très délicate. Une manière de diminuer ces contraintes est de donner des degrés de liberté supplémentaires au polymère afin qu'il s'accommode plus facilement des forces capillaires. L'utilisation de précurseurs trifonctionnels R'-Si(OR)<sub>3</sub> ou difonctionnels R'R''-Si(OR)<sub>2</sub> (avec R' et R'' des groupements organiques non hydrolysables) donne de la souplesse au réseau et permet ainsi la relaxation des contraintes.

D'un point de vue pratique, les entités dopantes sont introduites dans le sol réalisé par catalyse acide (libération de tous les monomères hydrolysés) et neutralisé par ajout d'une base. La neutralisation du sol favorise les réactions de condensation et permet la protection chimique de la molécule dopante. Le sol ainsi synthétisé peut ensuite être mis en forme. Il faut remarquer que le sol doit être utilisé rapidement car la réaction de condensation continue et est irréversible. Au bout d'une semaine stockés au réfrigérateur, les sols sont trop denses pour être déposés.

Dans le cas du système hôte-invité (figure I.19), du choix de l'alkoxyde dépendent les interactions entre la matrice et la molécule invitée, et donc les propriétés du matériau final. En effet, l'utilisation d'un précurseur tetrafonctionnel (TEOS par exemple) conduit à présenter à la molécule invitée un environnement plutôt inorganique (groupements silanol), pouvant favoriser les liaisons hydrogène entre le polymère inorganique et le dopant organique. En revanche, l'utilisation d'un précurseur trifonctionnel ou difonctionnel conduit à présenter à la molécule invitée un environnement plutôt organique affaiblissant ainsi au maximum le couplage molécule-matrice. La surface des pores se trouve tapissée avec des groupements organiques, qui limitent les interactions chimiques à des liaisons faibles de type Van der Waals.



**Figure I.19.** Schéma d'une matrice sol-gel dopée par système hôte-invité. R représente le groupement organique non hydrolysable et les rectangles tachetés, les molécules invitées.

Cette approche est dans le principe simple, mais présente cependant l'inconvénient de limiter le taux de dopage à de faibles valeurs compte tenu de la modeste solubilité de certaines molécules dans les matrices sol-gels. Au-delà d'une solubilité limite, des séparations de phases, conduisant à une détérioration de la qualité optique des couches minces, sont mises en évidence.

Les matrices sol-gels que nous avons étudiées ont été préparées à partir de dérivés de silicium du type  $R'-Si(OEt)_3$ , où  $R'$  est un groupement organique. Les différentes matrices sol-gels sont rassemblées dans le tableau I.2 avec leur groupement  $R'$  non hydrolysable associé.

Abréviation	Nom chimique	$R'$
MTEOS	methyl(triethoxysilane)	$CH_3-$
VTEOS	vinyl(triethoxysilane)	$CH_2 = CH-$
PhiTEOS	phenyl(triethoxysilane)	$C_6H_5-$
TCPTEOS	thiocyanatopropyl(triethoxysilane)	$N \equiv C - S - (CH_2)_3-$

**Tableau I.2.** Noms abrégés et chimiques des précurseurs sol-gel  $R'-Si(OEt)_3$ .

Avec les matrices sol-gels, nous avons voulu regarder l'influence de la rigidité et de la composition de la matrice sur les propriétés du matériau.

### I.1.b.3 Préparation des solutions de polymères dopés

Tous les polymères organiques ont été préparés au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, tandis que tous les matériaux polymères organo-minéraux l'ont été au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'École Polytechnique par Frédéric Chaput.

Pour utiliser ces matériaux polymères organiques, j'ai dû mettre en place un espace de chimie et développer la compétence du dépôt de couches minces de polymères organiques à partir de poudres commerciales. Le protocole de dépôt lui-même sera développé dans la section I.2, mais il faut d'abord préparer la solution de polymère dopé qui pourra ensuite être déposée.

Le protocole utilisé est le suivant :

1. Dans un flacon propre, peser une quantité de poudre de polymère déterminée.
2. Dans le même flacon, ajouter la poudre de colorant d'une quantité telle que la concentration souhaitée entre le colorant et le polymère soit obtenue (typiquement le taux massique de colorant choisi est autour de 1%). *NB : cette étape est bien sûr inutile pour la préparation de couches minces de polymère non-dopé.*
3. Ajouter dans ce flacon le volume de solvant. Celui-ci doit être assez grand pour que la concentration de chaque composé dépasse son seuil de solubilité.
4. Agiter la solution avec un agitateur magnétique. Les poudres prennent une demi-journée pour totalement se dissoudre dans le solvant.
5. Filtrer la solution avec un filtre de  $0,2 \mu m$  pour enlever les éventuels agrégats et impuretés.

La solution est alors fin prête pour être déposée ou peut être conservée.

En effet, les solutions de PMMA sont très stables dans le temps. Un échantillon de DCM/PMMA120 déposé 11 mois après la mise en solution est aussi efficace qu'un échantillon

déposé le lendemain. Par contre, une solution de DCM/PVK n'a pas donné d'échantillons efficaces 10 mois après la mise en solution.

Un exemple : pour l'obtention d'un PMMA de masse moléculaire moyenne 120.000 dopé avec de la RhB à un taux massique de  $1,6 \times 10^{-2}$ , les proportions sont :

- 1,2 g de PMMA120,
- 19,2 mg de RhB,
- 8 mL de dichloro-1,2-ethane ( $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ).

### I.1.c Quelques propriétés physiques des matériaux

Les échantillons préparés doivent vérifier quelques propriétés physiques importantes pour être utilisables, en particulier la concentration des colorants, l'indice de réfraction et la transparence du matériau.

#### I.1.c.1 Concentration

La concentration volumique des colorants dans leur environnement est un aspect primordial de la spectroscopie des colorants. En effet, le cahier des charges de nos matériaux nécessite un coefficient d'absorption transverse  $Abs$  (ie avec la lumière traversant dans l'épaisseur de l'échantillon) à la longueur d'onde  $\lambda$ , spécifique, qui peut être déterminée à partir du coefficient molaire d'absorption des colorants  $\epsilon(\lambda)$  et de l'épaisseur  $e$  de l'échantillon. Le coefficient d'absorption s'écrivant :

$$Abs(\lambda) = \epsilon(\lambda)eC, \quad (\text{I.1})$$

il dépend de la concentration volumique  $C$  de colorants, seule variable du problème. L'ajustement de la concentration permet donc de contrôler le coefficient d'absorption des échantillons.

Des problèmes tout de même se présentent lorsque la concentration dépasse une fourchette de valeurs. Lorsque la concentration est très élevée, la proximité des molécules de colorant augmente leur énergie d'interaction dipôle-dipôle. Les colorants monomères très proches peuvent alors former des dimères dont la bande d'absorption est élargie. La fluorescence de ces dimères est extrêmement atténuée. La présence de dimères diminue aussi l'absorption de la pompe des colorants laser, ce qu'il faut éviter dans des applications laser. Si plus de molécules sont concernées, des agrégats peuvent se former qui, de même, perturbent les propriétés spectrales du matériau. Lorsque les colorants ne sont pas assez concentrés, il n'y aura, par contre, pas assez de gain dans le matériau pour obtenir une oscillation laser.

L'insertion des colorants dans la solution polymère organique ou sol-gel, nécessite l'utilisation d'un solvant commun. Or, la solubilité du colorant dans ce solvant peut être limitée ou nulle. La concentration maximale du colorant dans le matériau peut alors être inférieure à la concentration optimale pour des applications laser. C'est le cas notamment du PM597

dans les matériaux sol-gels, et du DCM qui doit être greffé aux matrices sol-gel car il n'est pas soluble dans le sol.

Pour augmenter la concentration de colorants dans une matrice, il est possible de modifier le colorant, avec des réactions chimiques complexes, de manière à obtenir une fonction qui permettra son greffage sur les précurseurs (pour les sol-gels) ou les monomères (pour les polymères organiques) avant polymérisation. Pour limiter l'interaction entre les colorants greffés, il est possible de greffer un autre type de molécules organiques, comme les carbazoles, ou des monomères organiques plus légers que la structure principale, qui vont uniquement servir de tampon entre les colorants. La concentration des colorants peut être alors plus élevée que les limites de solubilité et d'interaction ne prévoient en l'absence de ces groupements tampons.

Le calcul de la concentration des colorants dans les différentes matrices hôtes peut être effectué de deux manières distinctes. Une première méthode est de déterminer la concentration des colorants en utilisant les masses de colorant et de matrice utilisées pour la réalisation d'un volume précis de solution. La deuxième méthode consiste à comparer les spectres d'absorption des matériaux à un abaque regroupant les données d'absorption de colorants en solution, de concentration connue. Chaque méthode nécessite l'utilisation d'approximations qui font que la concentration obtenue n'est pas exacte. Pour certains matériaux, les deux méthodes ont été utilisées pour les comparer et vérifier qu'elles donnent toutes les deux le même ordre de grandeur.

### Méthode des masses

Cette méthode de détermination de la concentration des colorants dans le matériau se base sur les masses des poudres de colorant et de matrice utilisées pour la synthèse de la solution à déposer. On calcule le volume  $V_T$  associé à la somme des masses de colorant  $m_{colorant}$  et de matrice  $m_{matrice}$  pour un matériau de densité  $d$ , donc

$$V_T = \frac{m_{colorant} + m_{matrice}}{d}. \quad (I.2)$$

On peut ensuite déterminer la concentration  $C_{colorant}$  du colorant dans le matériau avec la formule suivante :

$$C_{colorant} = \frac{m_{colorant}}{M_{colorant}} \times \frac{1}{V_T}, \quad (I.3)$$

où  $M_{colorant}$  est la masse molaire du colorant. Pour effectuer ce calcul, il faut faire quelques approximations :

- on approxime la densité  $d$  du matériau solide à environ 1 kg/L,
- on néglige les pertes de matière éventuelles au cours du filtrage de la solution dans le protocole de préparation.

**A. N. :** Concentration de Rhodamine B dans du PMMA120  
masse de RhB = 19.2 mg

masse de PMMA120 = 1.2 g  
masse molaire de RhB = 479.02 g/mol  
→  $C_{RhB} = 3.3 \times 10^{-2}$  mol/L.

### Méthode des spectres

La deuxième méthode pour déterminer la concentration des colorants dans le matériau solide se base sur le spectre d'absorption de l'échantillon et la valeur du coefficient molaire d'absorption  $\epsilon$  trouvée dans le catalogue LambdaPhysik de colorants et répertoriée dans le tableau A.1 de l'annexe A. L'utilisation du coefficient  $\epsilon$  pour un environnement des colorants autre que l'éthanol induit une approximation dans le calcul de la concentration car celui-ci peut varier en fonction de l'environnement. L'absorption maximale  $Abs_{max}$  relevée sur le spectre d'absorption d'un échantillon, avec son épaisseur  $e$  et le paramètre  $\epsilon$ , permet de remonter à la concentration  $C_{colorant}$  du colorant dans le matériau par la formule suivante :

$$C_{colorant} = \frac{Abs_{max}}{\epsilon e}. \quad (I.4)$$

L'absorption maximale du colorant est directement proportionnelle à la concentration du colorant dans le matériau.

### Les concentrations obtenues

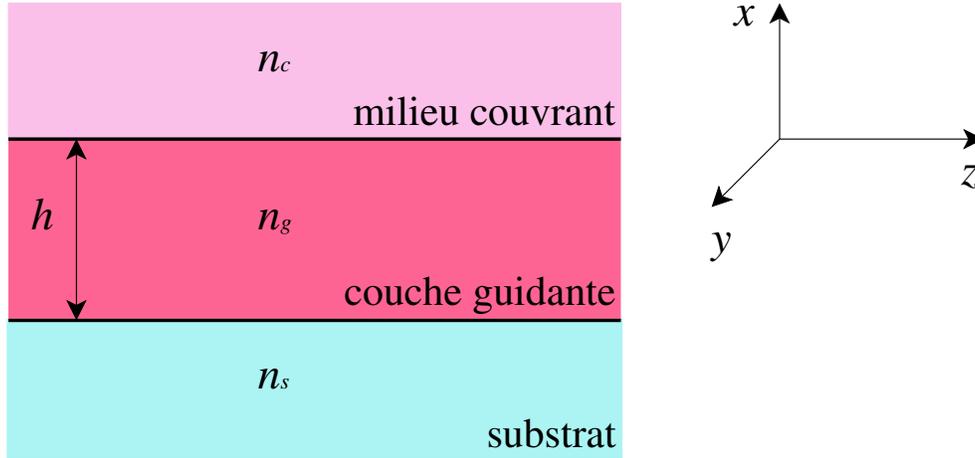
Le tableau I.3 regroupe les concentrations des compositions utilisées, calculées par les deux méthodes distinctes (calcul par les masses et calcul par les spectres d'absorption). Le rapport des concentrations obtenues avec les deux méthodes est proche de 1, donc les deux méthodes, totalement indépendantes, nous donnent une approximation de la concentration des colorants dans le matériau solide.

Colorant	Matrice	Date de dépôt	$m_c$ (mg)	$m_m$ (mg)	$C_c^m$ ( $10^{-2}$ mol/L)	$e$ ( $\mu\text{m}$ )	Abs max	$C_c^s$ ( $10^{-2}$ mol/L)	Rap- port $\frac{C_c^m}{C_c^s}$
RhB	PMMA15	15-09-03	9.8	600.0	3.4	1.4	0.15	0.99	3.4
	PMMA120	15-09-03	9.5	600.2	3.3	2.7	0.53	1.9	1.7
	PMMA120	16-10-03	28.7	603.4	9.5	2.6	1.7	6.1	1.5
	PMMA350	16-10-03	9.5	600.8	3.2	2.1	0.24	1.0	3.1
	TCPTEOS	06-02-03 10-02-03 17-06-03	-	-	2.2 (FC)	1.7	0.79	4.4	0.5
	PhiTEOS	06-02-03 10-02-03 17-06-03	-	-	2.2 (FC)	1.6	0.81	4.4	0.5
Rh6G	PMMA120	04-11-03	9.6	600.7	3.3	2.3	-	-	-
	TCPTEOS	10-02-03 20-06-03	-	-	0.24 (FC)	2.5	0.16	0.61	0.39
	PhiTEOS	10-02-03 20-06-03	-	-	0.24 (FC)	2.4	0.12	0.47	0.51
PM597	PMMA120	04-11-03 16-03-04	7.9 -	600.2 -	3.5 4.5	2.4 2.8	- -	- -	- -
	TCPTEOS	10-02-03 20-06-03	-	-	0.2 (FC)	7.0	0.26	0.55	0.36
	DCM	PMMA120	09-04-03	73.4	1200	19	3.1	2.68	20
Péry Red	PMMA120	04-11-03	21.4	600.0	3.2	2.5	-	-	-
Péry Mod	PMMA120	04-11-03	18.9	600.5	3.3	2.6	-	-	-

**Tableau I.3.** Concentrations des échantillons calculées par la méthode des masses ( $m_c$ , masse de colorant mis en solution,  $m_m$ , masse de la matrice et  $C_c^m$ , concentration de colorant) et des spectres d'absorption ( $e$ , épaisseur de l'échantillon, Abs max, valeur de l'absorption maximale et  $C_c^s$ , concentration de colorant). Le rapport correspond au quotient des concentrations calculées par les deux méthodes. FC correspond aux concentrations des sol-gels, calculées par Frédéric Chaput.

### I.1.c.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction du matériau final doit être contrôlé car il est important pour toute application en optique intégrée. En effet, il est nécessaire de confiner la lumière dans le milieu à gain, le matériau dopé, pour avoir une amplification et un guidage de la lumière. Le milieu à gain se retrouve donc en sandwich entre deux milieux, le milieu couvrant et le substrat (figure I.20). Les calculs détaillés relatifs aux conditions de guidage et aux propriétés des ondes qui peuvent se propager dans un guide plan asymétrique sont explicités à la fin de ce manuscrit en Annexe D.



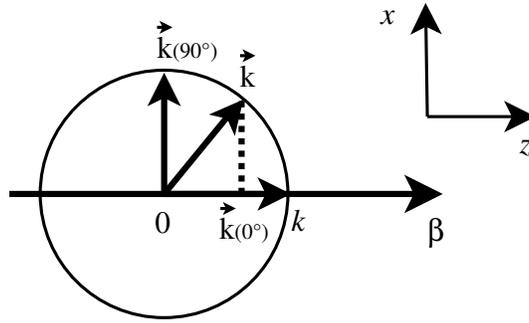
**Figure I.20.** Schéma d'un guide plan, où  $n_c$  est l'indice de réfraction du milieu couvrant,  $n_g$ , celui du guide et  $n_s$ , celui du substrat. La couche centrale est guidante si  $n_g > n_s$  et  $n_g > n_c$ .

L'expression des ondes planes transverses électriques pouvant se propager selon la direction  $z$  dans le milieu d'indice  $n_i$  est obtenue en résolvant l'équation d'onde correspondante. Les solutions générales de l'équation d'onde s'écrivent :

$$\begin{aligned} E_y(x) &= E_0 e^{\pm \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_i^2} x} && \text{pour } \beta > k_0 n_i \\ E_y(x) &= E_0 e^{\pm j \sqrt{k_0^2 n_i^2 - \beta^2} x} && \text{pour } \beta < k_0 n_i \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

où  $k_0 n_i$  est la norme du vecteur d'onde  $\vec{k}$  dans le milieu d'indice  $n_i$ , vecteur marquant la direction de propagation de l'onde et sa fréquence ( $k = k_0 n_i = \omega/c$ ), et  $\beta$  est le coefficient de propagation de l'onde selon l'axe  $z$ , c'est-à-dire la projection de  $\vec{k}$  sur l'axe  $z$  (voir figure I.21).

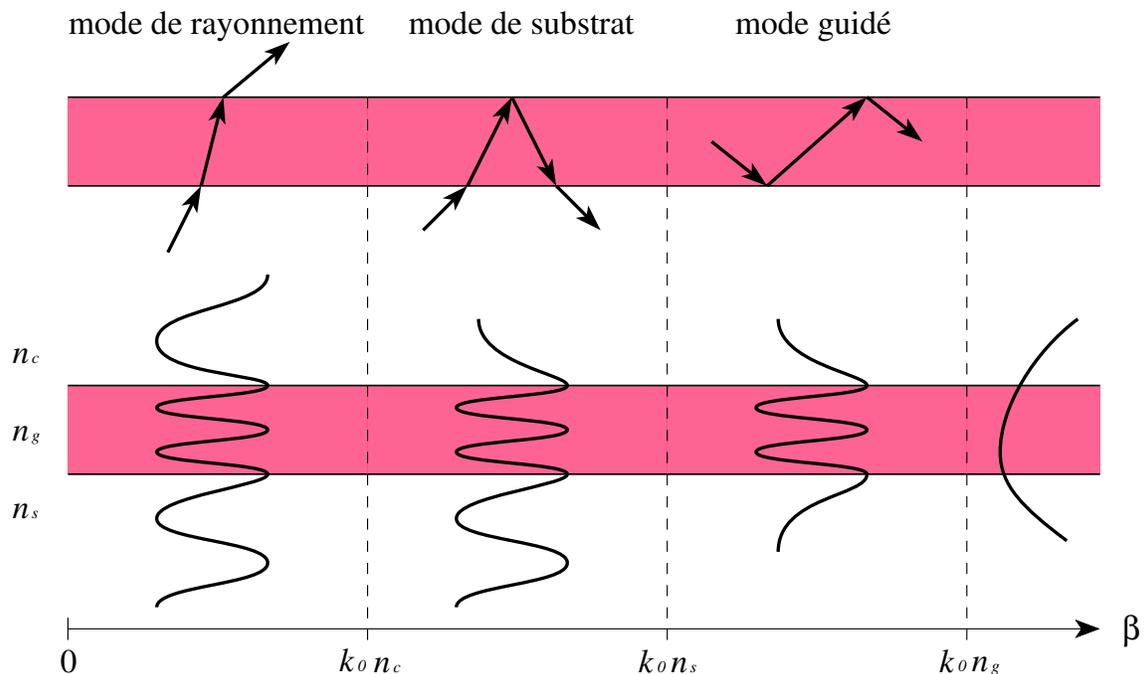
La condition de guidage est quand l'indice de réfraction du milieu à gain est supérieur à ceux des milieux qui l'entourent, *ie* le substrat, le milieu couvrant (ou "cladding") en anglais, et les flancs dans le cas de guides d'onde à confinement bidimensionnel (voir figure I.20). On considère que l'indice du milieu couvrant est toujours inférieur à celui du substrat,  $n_c < n_s$ . Selon les valeurs relatives de  $k_0 n_i$  et  $\beta$ , les différents modes de propagation des ondes peuvent être déterminés. Les valeurs de  $k_0 n_i$  et  $\beta$ , dépendantes de l'angle du vecteur d'onde  $\vec{k}$  par rapport à l'axe de propagation, peuvent être représentées par l'amplitude de sa



**Figure I.21.** Dépendance de  $\beta$  sur l'angle du vecteur d'onde  $\vec{k}$ .

projection  $\beta$  sur l'axe de propagation  $z$  comme le montre la figure I.21. Les différents modes de propagation possibles sont illustrés dans la figure I.22 en fonction de la valeur de  $\beta$ , tracée sur l'axe horizontal.

Si  $\beta < k_0 n_c$ , l'onde peut se propager dans le substrat, à travers le milieu guidant, puis le milieu couvrant : on parle de mode de rayonnement. Si  $k_0 n_c < \beta < k_0 n_s$ , l'onde se propage dans le substrat et le milieu guidant, mais subit une réflexion totale à l'interface avec le milieu couvrant, dans lequel elle prend la forme d'une onde évanescente : on parle de mode de substrat. Si  $k_0 n_s < \beta < k_0 n_g$ , l'onde peut se propager dans le milieu guidant et subit des réflexions totales aux interfaces avec le substrat et le milieu couvrant. L'onde reste confinée dans le guide, on parle alors de mode guidé. Si  $\beta$  dépasse la valeur limite de  $k_0 n_g$ , ce qui est physiquement difficilement envisageable, on obtient des champs exponentiels croissants dans tous les milieux, ce qui nécessiterait une énergie infinie, ce qui est physiquement impossible.



**Figure I.22.** Différents modes de propagation dans une structure guidante en fonction de l'amplitude  $\beta$  de la projection du vecteur d'onde selon l'axe de propagation.

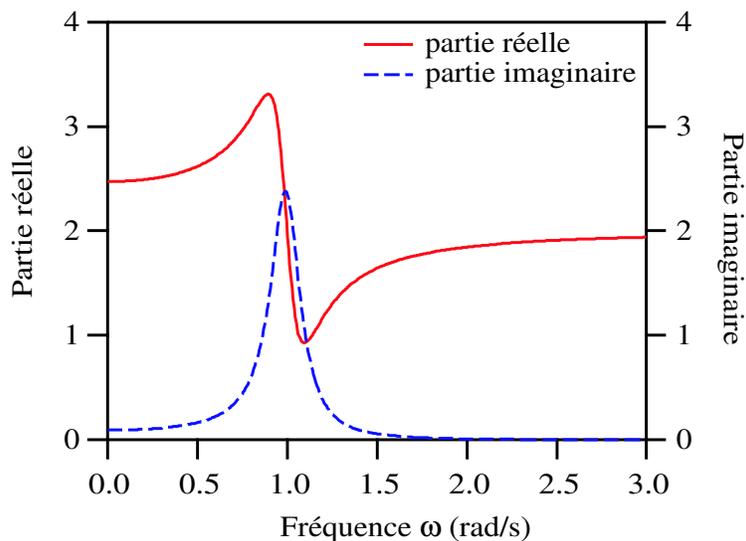
L'indice de réfraction du matériau dopé est augmenté grâce à la présence de colorants, et plus la concentration (*ie* l'absorption) des colorants est grande, plus l'indice est élevé. Pour le vérifier, il faut considérer l'indice de réfraction sous forme complexe,

$$n = n' + in'' \tag{I.6}$$

où  $n'$  est la partie réelle et  $n''$  la partie imaginaire de l'indice de réfraction. L'expression d'une onde plane de pulsation  $\omega$  se propageant selon  $z$  dans le milieu d'indice  $n$  s'écrit alors :

$$\begin{aligned} E(z) &= E_0 e^{i(k_0 n z - \omega t)} \\ E(z) &= E_0 e^{-n'' k_0 z} e^{i(k_0 n' z - \omega t)}. \end{aligned} \tag{I.7}$$

L'onde décroît exponentiellement au cours de sa propagation selon le coefficient  $n''$  que l'on peut attribuer à l'absorption du milieu. D'après les relations de Kramers-Krönig, les parties réelle et imaginaire de l'indice sont reliées par une transformation mathématique simple. Au voisinage d'une résonance, la partie imaginaire a un comportement Lorentzien, tandis que la partie réelle a la forme d'une courbe de dispersion, comme illustré dans la figure I.23. La partie réelle est "nulle" au maximum de la partie imaginaire, au sommet de la résonance. Elle est en revanche importante quand la partie imaginaire varie rapidement, dans les ailes de la résonance. Ainsi, lorsque le coefficient d'absorption varie rapidement, l'indice de réfraction d'optique géométrique (la partie réelle de l'indice) est élevé au voisinage de la bande d'absorption d'un matériau, son indice de réfraction est augmenté.



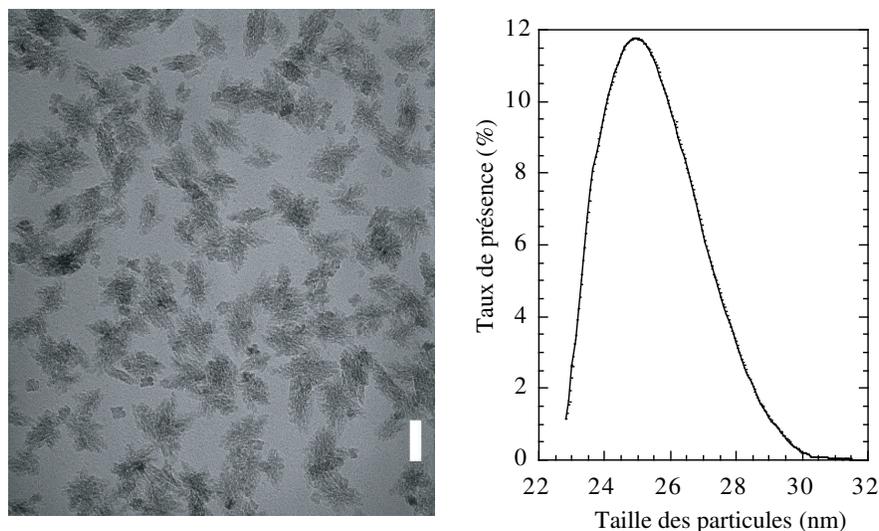
**Figure I.23.** Allure des parties réelles et imaginaires de l'indice en fonction de la fréquence  $\omega$  d'après les relations de Kramers-Krönig.

Ce phénomène permet d'expliquer l'accroissement de l'indice, du côté des fréquences faibles, du matériau dopé par des colorants par rapport à la matrice nue. Il permet aussi d'expliquer les indices des différentes matrices sol-gels. Plus le groupement organique et la

densité électronique sont importants, plus il y a d'absorption, et plus l'indice de la matrice est élevée. Ceci explique que l'indice du MTEOS (liaison  $\sigma$ ) soit plus faible que celui du PhiTEOS (liaisons  $\pi$ ) (tableau I.4).

Certaines matrices, comme le MTEOS ont un indice très faible. Pour tenter d'utiliser le MTEOS, nous avons augmenté son indice de réfraction en le dopant avec des oxydes métalliques, comme l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  ou la zirconie  $\text{ZrO}_2$ . Nous nous sommes intéressés au dopage par la zirconie. Ce travail a été conduit en collaboration avec Vincent Racht en stage de troisième année de l'École de Physique et Chimie Industrielle de Paris, au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique et au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à l'École Polytechnique. Ces travaux ont été présentés en conférence oral à SPIE, San Diego, USA (2001) et ont été retranscrits dans un proceedings [Canva et al., 2001].

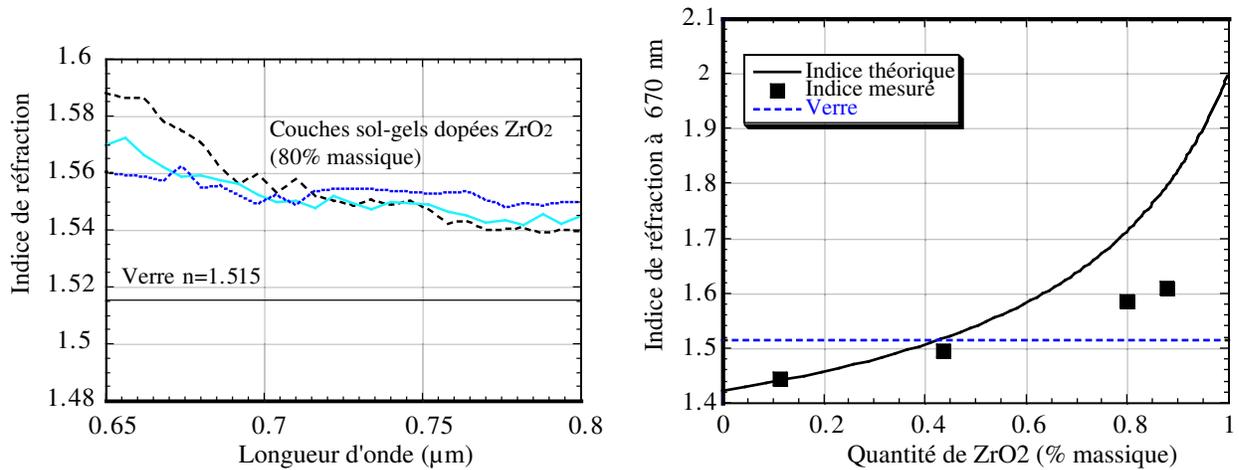
Dans notre cas nous avons synthétisé des nanoparticules de  $\text{ZrO}_2$ . Sur la figure I.24 se trouvent, à gauche, une image au microscope électronique à transmission de colloïdes de zirconie obtenus par hydrolyse d'oxychlorure de zirconium, et à droite, la répartition en taille des particules de zirconie.



**Figure I.24.** Image au microscope électronique (à gauche), la barre blanche mesure 32 nm, et répartition en taille (à droite) de colloïdes de  $\text{ZrO}_2$ .

Pour éviter au maximum les interactions de ces nanoparticules avec les colorants, la zirconie doit être complexée : une enveloppe de molécules organiques doit l'isoler des colorants. Les premiers essais de matrices sol-gels dopées avec la zirconie ont permis une nette augmentation d'indice, mais les nanoparticules de  $\text{ZrO}_2$  étant poreuses, l'augmentation d'indice est plus faible que prévue par la théorie, comme le montre la figure I.25.

Par contre, lorsque ces matrices étaient dopées avec des colorants laser, la présence des nanoparticules de zirconie diminuait fortement leur rendement de fluorescence. Les matériaux n'étaient donc pas utilisables comme milieu laser. Pour cette raison et parce que les nanoparticules de zirconie sont poreuses, nous avons abandonné cette voie. Une équipe chinoise,



**Figure I.25.** Indice de réfraction du MTEOS dopé  $ZrO_2$  en fonction de la longueur d'onde (à gauche) et en fonction du taux massique de  $ZrO_2$  dopant le MTEOS (à droite).

Lo *et al.*, est parvenue depuis à obtenir un laser à partir d'une matrice sol-gel haut indice à base de zirconium [Lo et al., 2002].

Une autre possibilité pour augmenter l'indice du MTEOS qui n'a pas été exploitée au cours de cette thèse est de doper cette matrice avec des colorants organiques transparents dans le domaine de longueurs d'onde de travail (longueur d'onde d'excitation (532 nm) et d'émission (560-650 nm)).

Les indices de réfraction approximatifs des matrices et des substrats que nous avons utilisés sont résumés dans le tableau I.4.

Matrice	Indice
MTEOS	1.43
VTEOS	1.45
TCPTEOS	1.54
PhiTEOS	1.58
PMMA	1.49
PVK	1.68

Substrat	Indice
lame de verre	1.51
lame de silice	1.45

**Tableau I.4.** Indices de réfraction approximatifs dans le visible des matrices et des substrats.

L'indice de MTEOS a été mesuré par ellipsométrie par Anne-Claire Le Duff et reporté dans sa thèse avec l'indice de la silice [Le Duff, 2000]. Les indices du PMMA et du PVK sont donnés par le catalogue ALDRICH. Les indices de TCPTEOS et de PhiTEOS ont été calculés à partir des applications laser par effet de rétroaction distribuée décrites dans le chapitre III.2.b.

Les couples matrice-substrat qui donnent des configurations guidantes, sachant que le milieu couvrant est l'air d'indice égal à 1, sont les suivantes :

**avec un substrat de verre :** TCPTEOS\*, PhiTEOS\*, PVK\*.

**avec un substrat de silice :** TCPTEOS, PhiTEOS, PMMA\*, PVK.

Les matrices MTEOS et VTEOS ne donnent aucune configuration guidante avec les substrats disponibles. Les configurations marquées d'une étoile \* ont été utilisées au cours de nos travaux.

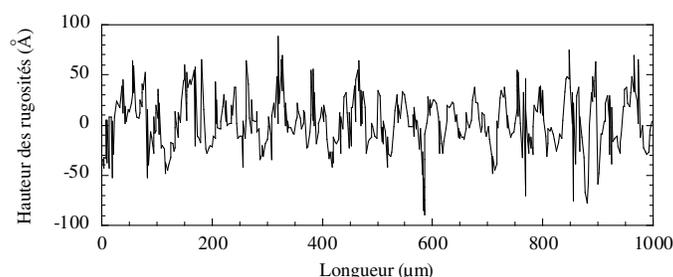
### I.1.c.3 Transparence

La transparence du matériau à la longueur d'onde d'utilisation est nécessaire pour que l'onde ne s'atténue pas (ou très peu) lors de sa propagation dans le milieu. Le manque de transparence peut provenir d'une absorption de la matrice ou de ses hôtes, d'impuretés diffusantes à l'intérieur ou en surface du matériau ou des rugosités d'interfaces et de la structure de l'échantillon. Pour optimiser un matériau, il est nécessaire d'évaluer les paramètres qui mènent aux pertes de propagation d'une onde dans le matériau.

Les matrices organiques (PMMA et PVK) choisies au cours de ces travaux de thèse sont déjà beaucoup étudiées pour la fabrication de guides d'onde car elles présentent des qualités de transparence indéniables. Quelques mesures de rugosités ont tout de même été effectuées. Les matrices sol-gel possèdent de même une bonne transparence optique. Pour les nouvelles matrices sol-gel dopées au  $ZrO_2$ , une évaluation des pertes de propagation d'une onde guidée dans une couche mince de ce matériau a été faite en plus de la mesure de rugosités de surface.

#### Rugosités de surface

Les rugosités de surface participent aux pertes de propagation de l'onde guidée dans le matériau. Ainsi, plus les rugosités sont faibles, moins l'onde guidée sera atténuée au cours de son trajet dans le guide d'onde. Des mesures de rugosités ont été effectuées sur une sélection représentative de couches minces avec un profilomètre Zygo ( $rms =$  écart quadratique moyen,  $p - v =$  distance pic-vallée) et sont reportées dans le tableau I.5. La rugosité de surface d'un échantillon sol-gel haut indice dopé avec de la zircone est représentée figure I.26.



**Figure I.26.** Rugosités de surface d'un sol-gel haut indice dopé  $ZrO_2$ .

Il semblerait que, pour un même matériau, les couches minces les plus fines soient légèrement plus rugueuses, mais une non reproductibilité des mesures ne permet pas la confirmation de ce point. En effet, ces mesures ont été prises sur un cercle de périmètre 1000  $\mu\text{m}$  à la surface des couches minces, mais celle-ci n'étant pas homogène, ces valeurs peuvent être très différentes sur une zone voisine. Ces valeurs sont donc à prendre avec précaution, mais montrent que ces couches minces sont tout de même peu rugueuses car mesurables. En effet, d'autres échantillons développés dans le cadre d'autres collaborations étaient non mesurables comme le DCM/PMMA120 ici.

Matrice	Colorant	Concentration ( $\times 10^{-2}$ mol/L)	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$rms$ ( $\text{Å}$ )	$p - v$ ( $\text{Å}$ )
PMMA15	RhB	3.4	1.3	5	35
PMMA120	RhB	3.3	2.6	4	89
	DCM	19	2.0	NM	NM
PMMA350	RhB	3.2	$\approx 2.1$	5	95
PVK	DCM	-	$\approx 0.6$	87	980
MTEOS	RhB	2.2	2.4	105	1605*
ZrO <sub>2</sub> -MTEOS	non dopé	-	-	23	-
VTEOS	RhB	2.2	2.6	5	36
TCPTEOS	RhB	2.2	5.0	5	64
	RhB	2.1	2.2	39	245
PhiTEOS	RhB	2.2	4.4	10	68
	RhB	2.2	2.2	108	3150

\* mesure au profilomètre Dektak<sup>3ST</sup>,  $p - v$  jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ .

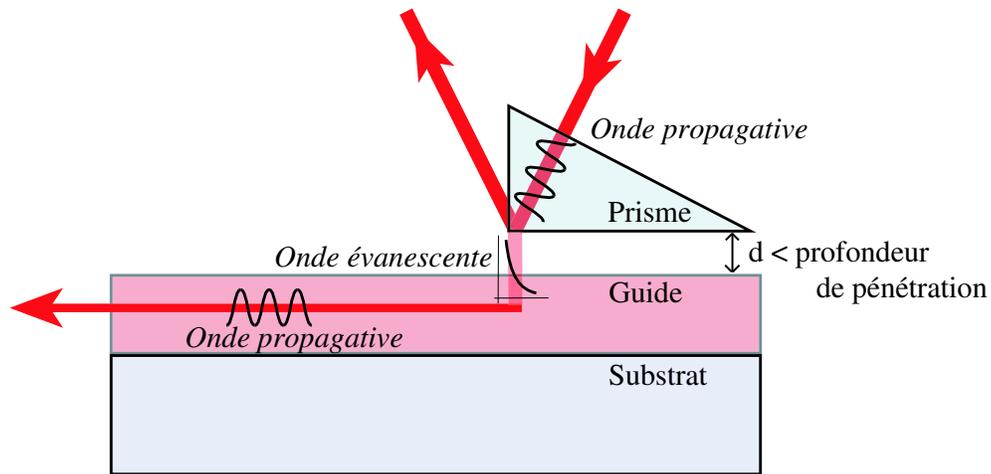
**Tableau I.5.** Rugosités de surface de quelques couches minces de matériau.  $rms$  est l'écart quadratique moyen et  $p - v$  correspond à la mesure de l'amplitude pic-vallée des mesures. NM correspond à "non mesurable".

### Évaluation des pertes de propagation d'une onde guidée

Les pertes de propagation d'une onde dans un guide peuvent être évaluées en mesurant l'intensité de lumière diffusée d'une onde guidée au cours de sa propagation dans l'échantillon.

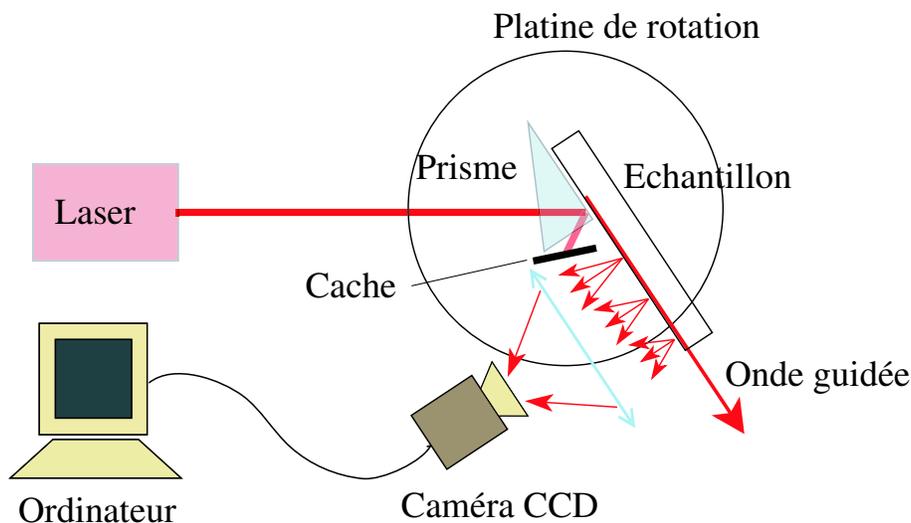
L'injection d'une onde dans un guide peut se faire par la méthode de couplage par prisme. Le couplage par prisme permet de coupler une onde se propageant librement dans un guide d'onde. Le principe, illustré sur la figure I.27, est de transférer l'énergie de cette onde libre dans le guide. Pour cela, l'onde libre est réfléchié totalement à l'interface entre le milieu où elle se propage (le prisme) et le guide d'onde dans lequel elle doit être injectée. En cas de réflexion totale interne, une onde évanescente se crée dans le milieu extérieur au prisme. Si la distance entre le prisme et le guide est inférieure à la profondeur de pénétration de l'onde évanescente et si la composante tangentielle du vecteur d'onde associé à cette onde évanescente correspond à la projection du vecteur d'onde d'un mode guidé dans la direction

de propagation, l'énergie de l'onde incidente se retrouve transférée dans le guide, et l'onde s'y propage. Différents modes guidés peuvent être injectés dans le guide en changeant l'angle d'incidence du faisceau par balayage angulaire. Pour éviter le découplage du mode guidé par l'intermédiaire du prisme, il faut que le faisceau incident tape près de l'arête du prisme.



**Figure I.27.** Principe du couplage par prisme.

À l'aide du montage illustré sur la figure I.28, le faisceau d'un laser peut être injecté dans le guide par couplage par prisme. L'ensemble du prisme et de l'échantillon est disposé sur une platine de rotation qui permet de balayer l'angle d'incidence du faisceau au niveau de l'arête du prisme, maintenu au contact du guide de manière mécanique. Lorsque les conditions de couplage sont vérifiées, un mode est guidé dans la couche mince.



**Figure I.28.** Montage des mesures de pertes de propagation par la méthode de couplage par prisme. Le laser utilisé est soit un laser He-Ne continu à 632.8 nm ou une diode laser continue à 780 nm.

L'onde guidée rencontre des impuretés et des rugosités de surface qui font que son intensité décroît au cours de sa propagation selon la distance  $z$  parcourue :

$$I(z) = I_0 e^{-az}, \quad (\text{I.8})$$

où  $a$  est le coefficient moyen d'atténuation, qui prend en compte les pertes d'absorption et les pertes induites par les défauts de structure et du matériau, et  $I_0$  l'intensité de l'onde guidée à la distance  $z = 0$ .

Certains défauts du guide diffusent la lumière dans toutes les directions. Or, l'intensité de lumière diffusée est en moyenne proportionnelle à l'intensité guidée dans la couche mince. On peut alors utiliser la lumière diffusée comme sonde de  $I(z)$  et remonter au coefficient d'atténuation  $a$  en enregistrant sa décroissance en fonction de la distance parcourue, à une longueur d'onde donnée.

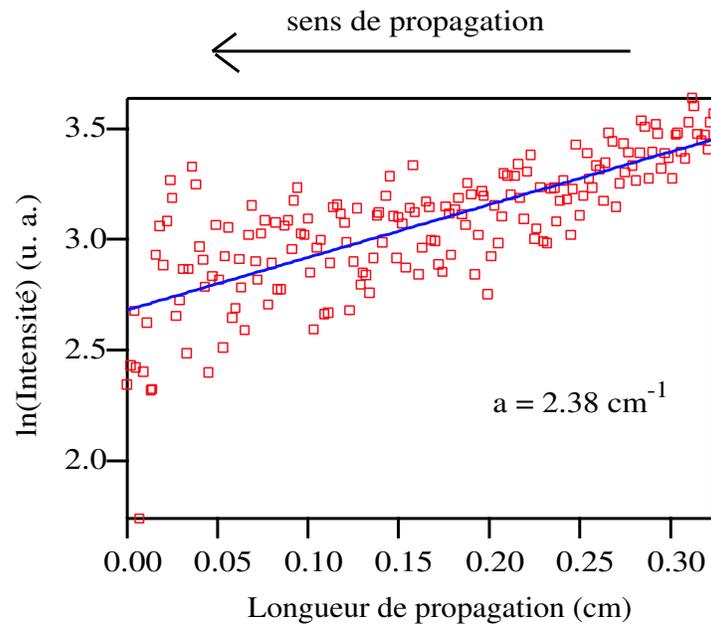
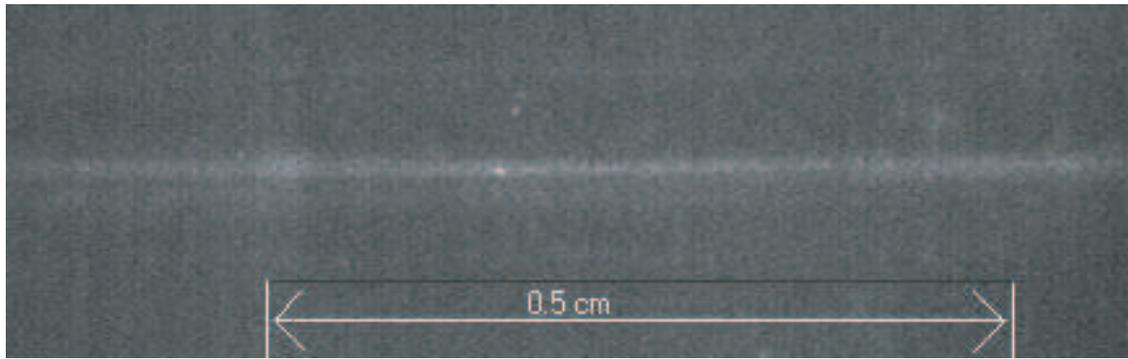
Pour enregistrer cette décroissance, une lentille image une partie de la lumière diffusée sur une caméra CCD connectée à un ordinateur piloté par un programme développé avec le logiciel Labview de chez National Instruments. Une image de la diffusion de lumière est alors enregistrée (voir l'image en haut de la figure I.29 pour un exemple). L'utilisateur entre ensuite l'échelle de l'image (à l'aide d'un repère sur l'échantillon). Il définit une zone rectangulaire de l'image (ROI ou *Region d'Intérêt*) dans laquelle le programme va moyenniser les valeurs d'intensité sur chaque colonne de pixels de la zone. Le logarithme de l'intensité en fonction de la distance de propagation peut alors être tracé et une droite peut y être ajustée pour obtenir le coefficient d'atténuation  $a$  du guide à la longueur d'onde du faisceau injecté, comme le montre la courbe en bas de la figure I.29.

Des mesures de pertes de propagation ont été effectuées pour des échantillons sol-gel haut indice contenant du zircon, mais non dopés par des colorants. Un coefficient d'atténuation  $a = 2.4 \text{ cm}^{-1}$  a été mesuré, ce qui montre que ce matériau est de bonne transparence à 632.8 nm.

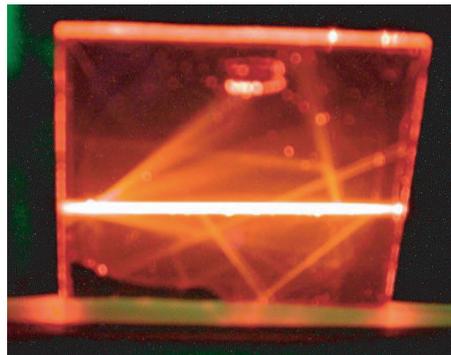
Sorek *et al.* ont mesuré une atténuation de 2-3 dB/cm, c'est-à-dire  $0.5\text{-}0.7 \text{ cm}^{-1}$  pour une matrice sol-gel Ti :GLYMO :alcool :acide acétique) d'environ  $1 \mu\text{m}$  d'épaisseur [Sorek et al., 1995].

Par manque de temps, les pertes de propagation d'aucun autre matériau utilisé n'ont été mesurées, mais ce montage a été utilisé par la suite non plus en couplant la lumière, mais en la générant au sein du matériau. Ces mesures seront développées plus loin dans le chapitre III.4.b.

Nous avons tout de même observé que le RhB/PhiTEOS est particulièrement transparent à la longueur d'onde laser. En effet, un pompage en configuration guidage par le gain sur un premier échantillon de RhB/PhiTEOS, qui contenait des points de diffusion en son sein, à montrer que la lumière se propageait remarquablement bien dans la couche de matériau (voir figure I.30).



**Figure I.29.** Pertes de propagation d'une onde guidée dans un sol-gel haut indice dopé  $\text{ZrO}_2$ . En haut, se trouve l'image CCD de la diffusion de la lumière guidée, et à droite, le logarithme népérien de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la distance parcourue par l'onde, de laquelle est déterminée la valeur du coefficient d'atténuation  $a$ . L'onde guidée se propage de droite en bas.



**Figure I.30.** Propagation de la lumière par rebond sur des points de diffusion et les bords dans un premier échantillon de RhB/PhiTEOS. La zone de pompe est le trait de lumière plus intense qui traverse horizontalement toute la longueur de l'échantillon.

## I.2 Mise en forme des matériaux

Les matériaux à base de colorants organiques peuvent être utilisés sous différentes formes :

- en solution dans des cuves transparentes,
- sous forme d'échantillons massifs que l'on prépare en faisant évaporer la solution dans un moule placé en étuve, puis en polissant le solide résultant,
- sous forme de couche mince que l'on obtient par dépôt de la solution de polymère dopé sur un substrat,
- sous forme de guides d'onde à confinement bidimensionnel obtenus en gravant les couches minces.

Notre équipe a, par le passé, tout d'abord étudié les solutions, puis les échantillons massifs. Compte tenu des bons résultats obtenus avec ce type de structure, nous sommes passés à l'étape suivante : les couches minces, et enfin les guides d'onde.

Nous allons d'abord développer les étapes permettant le dépôt de couches minces, puis les étapes de fabrication des guides d'onde rubans par photolithographie UV et gravure par ions réactifs. Au cours de ces démarches microtechnologiques en salle blanche, j'ai été largement soutenue par Antony Machu et tout particulièrement Buntha Ea-Kim du groupe Physique des Films Minces du Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique.

### I.2.a Dépôt des couches minces

Le dépôt de couches minces de matériaux polymères dopés se décompose en plusieurs étapes essentielles. Tout d'abord, les substrats sur lesquels la solution est déposée doivent être nettoyés très proprement pour qu'il ne reste plus d'impuretés qui gêneraient l'étalement homogène du matériau sur le substrat et induiraient des pertes par diffusion. Après l'étape de nettoyage, il faut passer au dépôt lui-même. Finalement, il faut sécher les couches minces obtenues pour solidifier le matériau.

Les substrats que j'ai utilisés dans mes travaux sont, selon l'indice de réfraction du matériau à déposer, soit des carrés de verre ( $n = 1.51$ ) d'environ 25 mm×25 mm de côté et d'environ 1 mm d'épaisseur obtenus en coupant des lames de microscope en trois, soit des carrés de silice fondue ( $n = 1.45$ ) de 25 mm×25 mm et d'épaisseur environ 2 mm spécialement découpés et polis à l'Atelier d'Optique de l'Institut d'Optique à partir d'une plaque de silice.

#### I.2.a.1 Nettoyage de substrats

Le nettoyage des substrats est une étape critique de la fabrication des couches minces. En effet, un nettoyage insuffisant laisse des impuretés sur la surface du substrat qui empêchent le bon étalement de la solution. Si la couche mince est inhomogène, alors les propriétés optiques de la couche mince seront aussi inhomogènes et perturbées, et on obtiendra des résultats peu concluants et non-reproductibles.

Le nettoyage des substrats, et d'ailleurs toutes les étapes successives de la structuration du matériau, est d'autant plus efficace que l'environnement de travail est propre. Ainsi, nous avons réalisé toutes ces étapes en environnement propre : au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique en salle blanche de classe 1000 sous une hotte à flux laminaire de classe 100 (pour le dépôt à la tournette), ou au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à l'École Polytechnique sous hotte à flux laminaire.

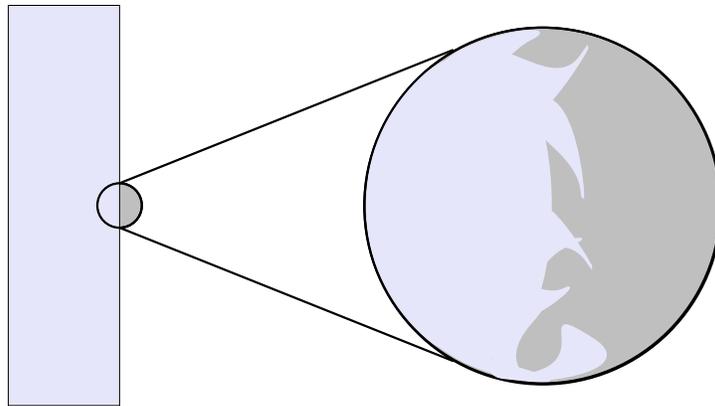
Différents protocoles de nettoyage de substrat peuvent être utilisés. Un premier protocole de nettoyage se fait par des bains successifs en solutions nettoyantes sous impulsions ultrasonores. Un deuxième protocole, que j'ai moins utilisé, mais qui donne des résultats similaires, se fait par polissage très doux de la surface du substrat.

### **Nettoyage de substrats par bains successifs sous impulsions d'ultra-sons**

Le principe de ce protocole de nettoyage est d'enlever systématiquement tous les types d'impuretés de la surface du substrat : les graisses, les poussières organiques et inorganiques, et les résidus de solvants.

Le passage dans chaque bain est de 15 min. Toutes les solutions de nettoyage sont au bain-marie (40-70°C) et sous impulsions d'ultra-sons.

Les ultra-sons servent à créer des micro-bulles d'air qui vont pousser les solutions de nettoyage jusqu'au fond de toutes les aspérités de la surface du substrat, qui, à l'échelle microscopique, est loin d'être lisse (voir figure I.31).



**Figure I.31.** Surface du substrat à l'échelle microscopique.

1. détergent : 10% de RBS dilué dans de l'eau désionisée (DI) (15 min)
2. premier bain d'eau DI (15 min)
3. deuxième bain d'eau DI (15 min)
4. acétone (15 min)
5. rinçage aux vapeurs d'isopropan-2-ol : on fait bouillir un peu d'isopropanol au fond d'un grand béccher et on suspend quelques minutes les substrats à nettoyer au-dessus de la solution bouillante. Les vapeurs se condensent sur la surface des substrats et des gouttes tombent en entraînant les impuretés avec elles. Lorsqu'on soulève les substrats pour laisser s'échapper la vapeur du béccher, alors celle-ci sèche les substrats.

Il existe des variantes à ce protocole de nettoyage : au lieu des vapeurs d'isopropanol, on peut utiliser un simple bain de cette solution pendant 15 min sous impulsions d'ultrasons, plus facile à mettre en œuvre car il ne nécessite pas de béciers et porte-substrats spéciaux. Il faut ensuite rincer les substrats sous un courant d'eau DI et les sécher sous un flux d'azote 50 (pur à 99,999%). Un passage d'une heure ou deux à l'étuve permet l'évaporation des molécules d'eau restantes.

Une autre variante est de rajouter un bain de trichloéthylène avant le bain d'acétone, mais ces solutions sont redondantes car elles dissolvent toutes les deux les résidus organiques.

### **Nettoyage des substrats par polissage très doux**

La deuxième méthode de nettoyage de substrats que j'ai utilisée est celle du polissage très doux de la surface des substrats.

Elle consiste à frotter les surfaces des substrats avec un chiffon très doux et non pelucheux pendant 3 min par face tout d'abord avec une solution de détergent (RBS dilué) pour enlever les graisses (rinçage à l'eau DI), puis avec du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) en solution, une poudre extrêmement fine (à nouveau rinçage à l'eau DI et séchage à l'azote 50). Cette dernière permet de polir les impuretés de surface pour les éliminer.

Un dernier bain dans de l'acide sulfurique avant séchage du substrat peut permettre d'enlever toute trace de carbonate de calcium, mais cette étape peut engendrer des traces d'acide, alors je ne l'ai pas utilisée.

Les étapes de nettoyage de substrat réalisées, il faut passer au dépôt proprement dit du matériau.

### **I.2.a.2 Dépôt des matériaux**

Le dépôt des matériaux polymères en structure de couche mince peut se faire de plusieurs manières.

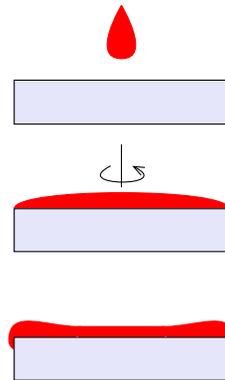
Le substrat est simplement recouvert de la solution par dépôt de gouttes et est laissé en étuve jusqu'à totale évaporation du solvant. Cette méthode ne permet pas de faire des couches fines (inférieures à quelques microns) et donne des échantillons inhomogènes en épaisseur, et qui peuvent présenter des points de diffusion [Kawabe et al., 2002].

Le dépôt du polymère peut aussi se faire par trempage [Peng et al., 2000]. On plonge le substrat par la tranche dans la solution de polymère et on l'en retire de manière régulière. Une couche de polymère se dépose alors sur toutes les surfaces du substrat. Par contre, l'écoulement de la solution et le poids de la couche mince font que la partie basse du dépôt sera plus épaisse que la partie haute. On obtient alors une couche mince avec un gradient d'épaisseur en fonction de la hauteur sur le substrat. Il faut ensuite sécher le polymère en étuve pour faire évaporer le solvant.

La dernière méthode que je vais exposer ici est celle que j'ai utilisée dans mes travaux. Le dépôt du polymère se fait à la tournette. Le principe de cette méthode est l'étalement

d'une goutte de la solution à déposer sur le substrat, par rotation de celui-ci (figure I.32). On obtient alors une couche mince d'épaisseur quasi-uniforme avec une symétrie de rotation.

Le substrat est tout d'abord posé au centre d'une platine de rotation et retenu par aspiration par le vide par en-dessous. Une goutte de solution est ensuite déposée au centre du substrat et sans attendre, la rotation de la platine, et donc du substrat, est enclenchée. Si on tarde à lancer la rotation du substrat, la goutte risque de sécher en partie et de laisser sa trace sur la surface du substrat, ce qui engendre une inhomogénéité.



**Figure I.32.** Schéma de principe du dépôt à la tournette.

La phase de rotation se découpe en deux parties. D'abord, le substrat accélère. Plus la solution est visqueuse, plus l'accélération doit être lente pour que la goutte ait le temps de s'étaler. Donc pour les solutions les plus épaisses, il vaut mieux programmer une accélération de 1000 rotations/min/s (rpm/s). Pour les solutions peu visqueuses, on peut augmenter l'accélération du substrat jusqu'à 5000 rpm/s (la limite de notre tournette). La deuxième étape de la phase de rotation est la rotation uniforme pendant un temps déterminé. Pendant cette étape, l'épaisseur de la couche déposée se stabilise à une valeur dépendante de la densité et de la viscosité de la solution, de la vitesse et de la durée de rotation. Une loi simple émise par Emslie, Bonner et Peck donne une idée des épaisseurs obtenues en fonction de ces paramètres [Emslie et al., 1958] :

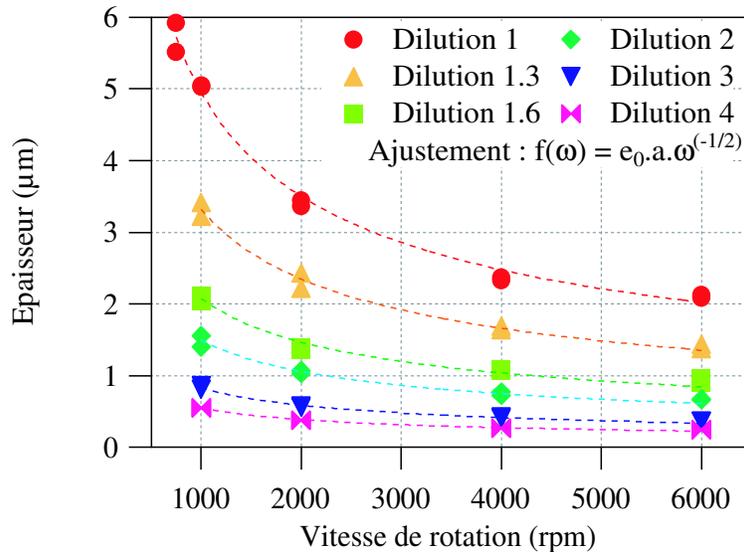
$$e = e_0(1 + 4\rho\omega^2 e_0 t / 3\mu)^{(-1/2)} = e_0(1 + a\omega)^{(-1/2)}, \quad (\text{I.9})$$

où  $e$  est l'épaisseur obtenue,  $e_0$  est l'épaisseur initiale de la goutte, considérée uniforme et recouvrant tout le substrat,  $\rho$  la densité de la solution,  $\omega$  la vitesse angulaire de rotation,  $t$  la durée de rotation et  $\mu$  la viscosité de la solution.

Des modèles plus élaborés tiennent aussi compte de l'évaporation du solvant lors de la rotation du substrat, de la géométrie du substrat, des effets de Bernouilli, etc ... [Luurtsema, 1997]

Une illustration de la dépendance de l'épaisseur sur la vitesse de rotation de la tournette et la viscosité de la solution se trouve figure I.33. Plusieurs dilutions d'une même solution de RhB/MTEOS ont été faites, puis pour chaque solution fille plusieurs échantillons ont été déposés à des vitesses de rotation différentes. Le nombre associé à la dilution fille correspond

au nombre de fois que la solution mère a été diluée pour l'obtenir. L'épaisseur de la couche mince obtenue suit une loi en  $a\omega^{(-1/2)}$  (on considère que  $1 \ll a\omega$ ) en fonction de la vitesse de rotation et que les solutions les moins visqueuses (les plus diluées) sont les plus fines.



**Figure I.33.** Dépendance de l'épaisseur en fonction de la vitesse de rotation et de la viscosité de la solution.

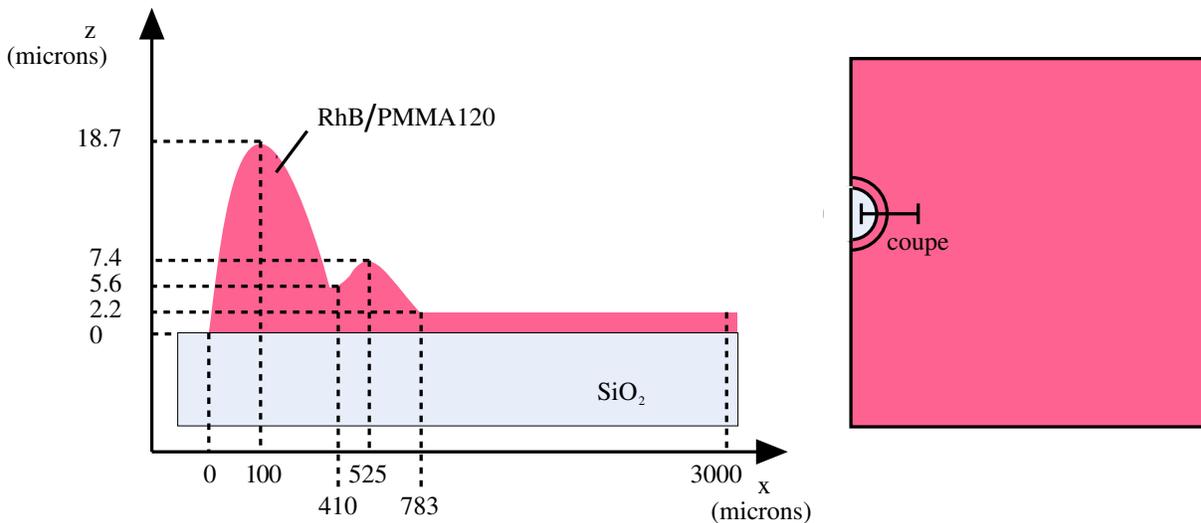
Le profil de la couche mince obtenu par dépôt à la tournette est illustré dans la figure I.32. On remarque que l'épaisseur n'est pas homogène sur toute la surface du substrat, mais qu'aux bords, il y a formation de bourrelets. En effet, lors de la rotation du substrat, la solution est soumise à une force centrifuge et s'étale alors de manière uniforme sur la surface du substrat, mais l'excès de solution s'accumule sur les bords du substrat dont la géométrie à angle droit ne permet pas la fuite. De plus, la vitesse d'un point du substrat est de plus en plus élevée plus on se place loin de l'axe de rotation. Le solvant s'évapore alors plus vite sur les bords du substrat qu'au centre, ce qui amplifie la formation du bourrelet.

J'ai mesuré sur un échantillon de RhB/PMMA120 déposé à 1000 rpm le profil d'épaisseur schématisé dans la figure I.34.

Directement après le dépôt à la tournette, il faut laisser l'échantillon dans une étuve ou sur une plaque chauffante pour faire évaporer totalement le solvant.

Nous avons placé dans notre étuve un gros bloc de métal qui se thermalise à la température de l'étuve. Celui-ci agit comme une plaque chauffante car sa température est déterminée. En effet, les échantillons qui sont simplement placés sur un plateau de l'étuve sont surtout au contact de l'air environnant, qui subit de fortes baisses de température dès que la porte du four est ouverte. Le bloc de métal est nettement moins affecté et garde une température stable. Le fait qu'il agisse ainsi comme une plaque chauffante permet d'accélérer l'étape de séchage et de mieux contrôler la température de séchage.

Les temps et température de séchage des échantillons dépendent de la nature de la matrice. Pour une matrice de PMMA, le temps de séchage est de 10 min à 90°C. Pour une matrice



**Figure I.34.** Profil d'une couche mince de RhB/PMMA120 déposée à 1000 rpm sur un substrat de silice. Sur la droite de la figure, nous voyons que la zone où a été mesuré le profil est une zone où le polymère ne s'est pas étalé complètement et a laissé le substrat à nu. La mesure n'a donc pas été faite sur un bord typique, mais il est difficile de mesurer le profil d'un bord typique.

sol-gel, les échantillons ont été séchés entre 30 min à 1 h à 100-110°C. Les paramètres de séchage sont importants à gérer car les colorants peuvent se dégrader avec la chaleur. La limite de thermodégradation de la RhB est justement autour de 110°C, et si l'échantillon reste trop longtemps dans l'étuve, il risque d'être complètement blanchi et inutilisable. Cet aspect sera quantifié dans le chapitre "Caractérisation des matériaux" au paragraphe II.1.d.

## I.2.b Fabrication des guides d'onde rubans

À partir des couches minces obtenues par dépôt à la tournette, nous pouvons fabriquer des guides d'onde rubans. Les guides d'onde vont être gravés dans la couche mince de matériau. Un guide d'onde peut être fabriqué soit par la gravure effective dans l'épaisseur de la couche mince, soit par la transformation chimique du matériau sous l'action de rayonnement ultraviolet (UV). Par manque de temps, cette deuxième option n'a pas été essayée au cours de cette thèse.

Avant de procéder à la gravure dans l'épaisseur de la couche de polymère, il faut définir le masque qui correspond aux motifs de guides d'onde que nous souhaitons obtenir. Pour cela, il faut dupliquer un masque optique directement sur l'échantillon. Ceci se fait par la technique de photolithographie.

### I.2.b.1 Technique de photolithographie

La technique de photolithographie permet de préparer l'échantillon pour le stade de la gravure en dupliquant le motif que l'on souhaite graver sur l'échantillon directement sur celui-ci.

Pour cela, une couche de résine photosensible est déposée sur la couche mince de polymère et le masque est dupliqué dans cette résine par insolation aux ultraviolets (UV) et développement chimique de la résine. Le masque optique, constitué d'un motif en chrome, doit être mis en contact direct avec la résine photosensible plutôt qu'avec un espace même infime qui risque de perturber la netteté des bords du motif par phénomène de diffraction. Le porte-échantillon est posé sur un coussin d'air qui permet une grande mobilité du plan de la surface de l'échantillon pour que la totalité des surfaces du masque et de la résine soit en contact. La nécessité de contact est valable pour le type de photorésine que nous avons utilisé, mais d'autres résines, comme les polyimides, offrent de meilleurs motifs si le masque optique est séparé d'elles par une couche d'azote gazeux qui aide chimiquement l'insolation UV.

Le choix de la photorésine est essentiel pour la réalisation des motifs choisis. Une photorésine est un polymère qui va changer de structure chimique sous un rayonnement UV. Le rayonnement UV peut augmenter le degré de polymérisation de la résine en catalysant la réticulation des chaînes polymères entre elles (résines négatives), ou bien, au contraire, le dégrader en cassant les chaînes (résines positives). L'étendue spatiale de ces phénomènes va dépendre de la longueur des chaînes polymères constituant la photorésine. Ainsi, plus les chaînes polymères de la photorésine seront courtes, plus les motifs qui pourront y être inscrits seront fins. À l'heure actuelle, des résines ont été développées pour inscrire des motifs de l'ordre de 250 nm par la technique de photolithographie. Pour obtenir des motifs plus fins, il faut utiliser une autre technique de lithographie, celle de l'écriture par faisceau d'électrons. Un faisceau d'électrons vient insoler une couche de résine électro-sensible (souvent du PMMA, mais aussi de la résine epoxy Novolak de MicroChem Corp. [Wong and Pun, 2001]) et balaye l'échantillon selon le motif défini sur ordinateur. Les motifs sont obtenus après développement chimique de la résine. Une autre technique d'obtention de motifs gravés dans l'épaisseur de la couche mince est le procédé de micromoulage (ou "micromolding" en anglais) [Lawrence et al., 2003]. Il s'agit d'appliquer sur la couche mince un masque solide enduit d'un solvant adapté sur les motifs à graver. Le solvant entraîne la dissolution de la couche mince mise en contact sélectivement avec lui. Une autre technique est l'emboutissage (ou "embossing" en anglais) qui imprime par pression mécanique le motif du masque solide.

On peut remarquer que la propreté de l'environnement de l'échantillon et de l'échantillon lui-même est primordiale. En effet, les motifs définis sont limités par la taille des impuretés qui peuvent se trouver sur l'échantillon. Ce n'est évidemment pas la peine d'essayer d'obtenir des motifs de 500 nm si des poussières d'1  $\mu\text{m}$  peuvent se déposer sur l'échantillon. La photolithographie appliquée au domaine de la microtechnologie ne peut se faire qu'en environnement ultra-propre, c'est-à-dire en salle blanche. La classification de la salle blanche, qui définit la taille et la quantité de poussières acceptées dans l'air ambiant, délimite la taille atteignable des motifs. Au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, les conditions d'environnement (classe 1000) et la précision des machines permettent de créer des motifs à partir du micron.

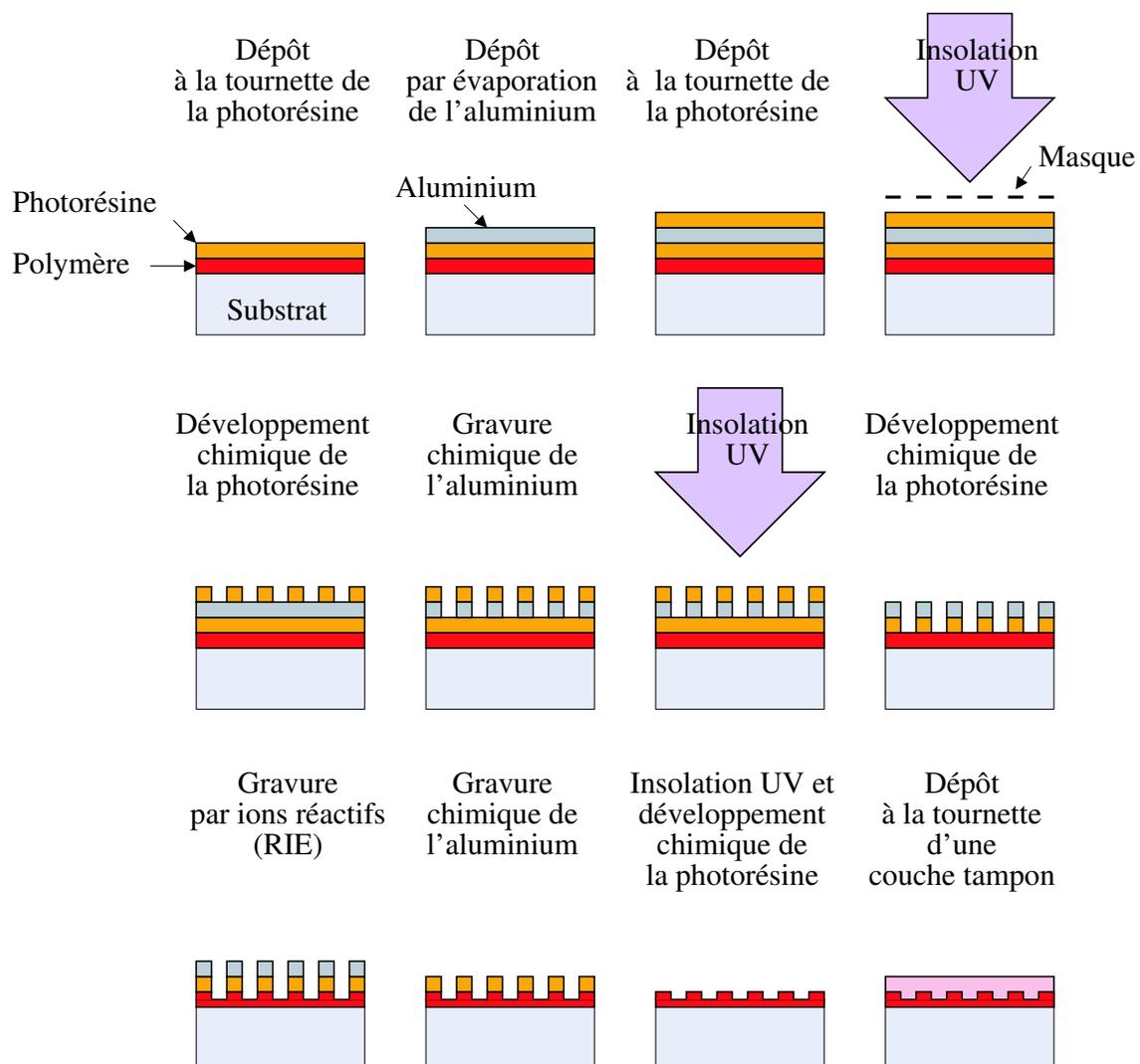
Trois différents types de photorésines sont disponibles :

**les résines positives :** la résine exposée aux UV peut être gravée, enlevée chimiquement, donc les zones claires du masque optique sont les zones qui seront creusées dans la couche de photorésine après développement chimique (c'est celle que j'ai utilisé),

**les résines négatives :** la résine non exposée aux UV peut être gravée, enlevée chimiquement, donc les zones opaques du masque optique sont celles qui vont partir de la couche de résine après développement chimique,

**les résines réversibles :** la résine est tout d'abord positive, mais elle peut devenir négative si elle est mise en étuve pendant quelques minutes juste après la première exposition aux UV, et réinsoler sans masque. Ce type de résine permet d'effectuer des motifs inverses du masque. Ce type de résine peut donc être soit positif, soit négatif selon le protocole d'utilisation.

Les étapes microtechnologiques, photolithographie et gravure RIE, nécessaires à la fabrication de guides d'ondes dans les matériaux polymères dopés décrites ci-dessous, sont illustrées dans la figure I.35.



**Figure I.35.** Résumé des étapes de fabrication de guides d'onde.

## Les étapes de photolithographie

1. Dépôt à la tournette d'une solution d'un composé chimique HMDS, qui agit en tant que promoteur d'adhérence. En effet, les polymères n'adhèrent, en général, pas sur la surface de verre qui est hydrophile. La solution de HMDS masque les liaisons OH de la surface. Séchage en étuve : 2 min à 110°C.
2. Dépôt à la tournette de la photorésine (résine positive S1825 de chez Shipley ou résine réversible AZ214 de chez Clariant utilisée en tant que résine positive) sur la couche mince de matériau polymère que l'on veut structurer. Séchage en étuve : 10 min à 110°C.
3. Positionnement du masque optique sur l'appareil de photolithographie. Le masque tient par aspiration par le vide.
4. Placement de l'échantillon sur un plateau réglable en hauteur et suspendu sur coussin d'azote pour le réglage de la planéité. L'échantillon est délicatement rapproché du masque optique jusqu'au contact des deux surfaces. Le contact permet de limiter les effets de diffraction sur les bords des motifs à reproduire. La limite entre les zones exposées et non exposées est alors la plus nette possible.
5. Insolation UV de l'échantillon. Le temps d'insolation est typiquement de quelques secondes. Il dépend de la nature de la couche de résine photosensible, de son épaisseur et de la puissance de la source (ici la lampe UV est une lampe à mercure de 200 W dont la densité de puissance est de 15 mW/cm<sup>2</sup> à 405 nm et de 10 mW/cm<sup>2</sup> à 365 nm).
6. Développement chimique de la photorésine. Un bécher de la solution de développement à base de NaOH diluée à 1 :5 est préparé et l'échantillon est plongé dedans. Pour arrêter le développement chimique, il faut plonger l'échantillon dans un bécher d'eau DI. Le temps de développement est de l'ordre de la minute et dépend du taux d'insolation de la résine et de la dilution de la solution de développement. Le temps de développement est important car si on ne laisse pas le temps à la résine de se développer, alors il en restera dans les zones normalement creuses, surtout dans les angles, et si on laisse l'échantillon se développer trop longtemps, alors les motifs masquants risquent d'être attaqués et dégradés.

Des étapes supplémentaires permettent de fabriquer un masque métallique à la surface de l'échantillon, plutôt qu'un masque de résine.

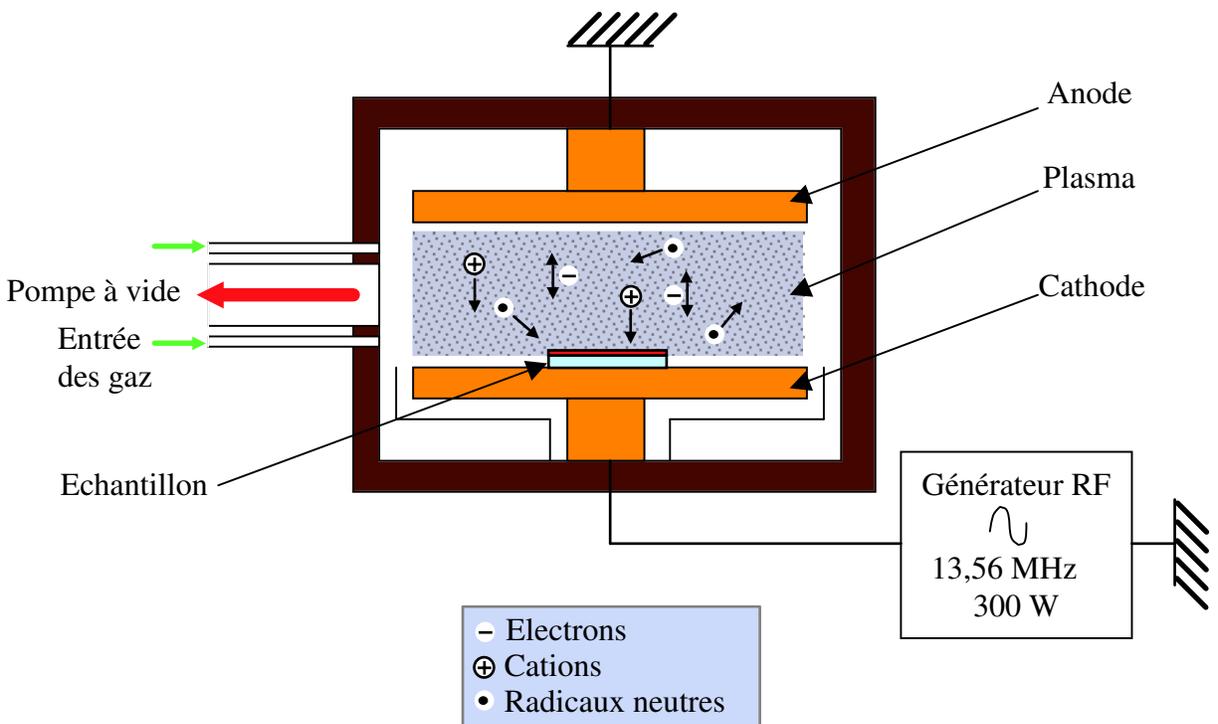
1. Dépôt à la tournette d'une couche de photorésine sur le polymère.
2. Dépôt par évaporation d'une couche d'aluminium sur la photorésine.
3. Étapes de photolithographie décrites ci-dessus.
4. Gravure chimique de l'aluminium avec une solution acide pendant quelques minutes.
5. Insolation UV sans masque optique pendant quelques secondes.
6. Développement chimique de la résine insolée (on est dans le cas d'une résine positive).

Grâce à la technique de photolithographie, le masque optique a été dupliqué sur la couche de polymère à graver. Ce masque va permettre la gravure des motifs dans la couche de matériau.

### I.2.b.2 Gravure par ions réactifs

La gravure de la couche mince de polymère peut se faire, soit par gravure humide, *ie* par une solution chimique, soit par gravure sèche, *ie* par gravure par ions réactifs (ou RIE, en anglais pour "Reactive Ion Etching").

La gravure humide par solution chimique se fait de manière isotrope et c'est donc difficile d'obtenir des flancs de motifs bien droits et bien nets. La gravure sèche, par contre, peut être isotrope, mais aussi anisotrope, et est donc préférée.



**Figure I.36.** Gravure par réaction ionique (RIE). Une décharge électrique crée un plasma soumis à l'influence d'un champ électrique radiofréquence (RF) dans une chambre fermée à basse pression ( $10^{-5}$  Torr) dans laquelle des gaz sont injectés à débit contrôlé. Une pompe à vide permet d'éliminer les composants introduits au cours de la gravure pour maintenir une pression constante. Les électrons, légers, suivent les oscillations du champ RF. Les ions positifs (cations) sont accélérés vers l'échantillon, chargé négativement. Les radicaux neutres ne subissent pas l'influence du champ électrique et partent dans des directions quelconques, à des énergies quelconques.

La gravure RIE consiste à créer un plasma en dissociant des gaz réactifs sous un fort champ électrique radiofréquence (RF) (figure I.36). Le plasma est constitué d'ions, d'électrons et de radicaux neutres très réactifs dont le libre parcours moyen est défini par la pression à l'intérieur de la chambre. Les ions peuvent soit réagir chimiquement avec les molécules du

matériau, soit arracher des particules de la surface du matériau par simple choc collisionnel. Les radicaux neutres sont particulièrement réactifs et réagissent de manière isotrope, vu qu'ils ne sont pas influencés par le champ RF.

L'échantillon est polarisé négativement, et les ions chargés positivement, sont accélérés vers l'échantillon et vont bombarder sa surface en cédant  $\approx 90\%$  de leur énergie sous forme de chaleur. Cet apport de chaleur et la directionnalité du bombardement ionique accélèrent les réactions chimiques des radicaux et des ions localement, d'où l'anisotropie de la gravure.

Les natures du plasma et du matériau déterminent les types d'attaque qui entrent en jeu au cours de la gravure. La puissance du champ RF, ainsi que la pression des gaz dans la chambre au préalable mise sous vide, détermine la vitesse de gravure du matériau. La sélectivité de la gravure dépend de la nature du masque : si celui-ci est gravé beaucoup plus lentement que le matériau, alors la gravure est très sélective.

L'oxygène va réagir chimiquement avec les polymères organiques en formant un composé volatil et va donc graver le matériau de manière isotrope. Le trifluorocarbure  $\text{CHF}_3$  se dissocie aussi en radicaux, des composés instables, non chargés, dont un électron est libre (non apparié) et représenté par  $\bullet$ . Certains de ces radicaux, légers comme  $\text{F}\bullet$ , peuvent réagir avec les atomes de silicium des matériaux hybrides sol-gels pour former un composé volatil  $\text{SiF}_4$ , d'autres comme  $\text{CF}_3\bullet$  participent à la gravure anisotrope.

### Étapes de gravure RIE

1. Positionnement de l'échantillon après photolithographie dans le bâti de gravure. Pompage par pompe primaire, puis par pompe secondaire (pompe turbomoléculaire) pour obtenir un vide d'environ  $10^{-5}$  Torr.
2. Injection des gaz de gravure ( $\text{CHF}_3$ ,  $\text{O}_2$ ) à débits contrôlés pour obtenir une pression donnée.
3. Mise en place de la puissance RF, déclenchement du plasma.
4. Dès l'apparition du plasma, la gravure du matériau commence. Il faut contrôler le temps en fonction de l'épaisseur à graver et bien sûr de la vitesse de gravure du matériau. Il n'est pas nécessaire de graver les guides d'onde jusqu'au substrat : la gravure de 15 à 20% de l'épaisseur suffit pour obtenir un confinement latéral.
5. Couper le champ RF et donc le plasma, remettre de l'air dans la chambre et retirer l'échantillon.

*Remarque :* Il est nécessaire de tenir compte du masque de photorésine. En effet, la résine est un polymère et est tout autant gravée par le plasma que notre couche de polymère. Il faut donc connaître la vitesse de gravure de la résine par rapport à celle du polymère pour bien contrôler le temps de gravure et l'épaisseur de polymère effectivement gravée. De plus, la résine est transformée sous l'action du plasma et est moins facile à enlever s'il en reste sur les guides. Pour augmenter la sélectivité du plasma entre le masque et la couche de polymère, on peut changer la nature du masque : un masque d'aluminium n'est pas gravé par le plasma  $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$ . Il faut alors procéder aux étapes supplémentaires de photolithographie décrites dans le paragraphe I.2.b.1.

Les vitesses de gravure des matériaux que nous avons étudiés sont les suivantes :

- Silicium :  $40 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ ,
- Résine AZ5214 :  $550 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ ,
- PVK :  $650 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ ,
- PMMA120 :  $2100 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ .

La finition de notre échantillon gravé de guides d'onde se fait de la manière suivante :

1. Enlèvement du masque sur la couche de polymère :
  - dans le cas du masque en aluminium : gravure chimique de l'aluminium, puis insolation UV et développement de la résine.
  - dans le cas du masque de photorésine : soit il a été complètement enlevé par gravure RIE, soit il faut insoler par UV et développer la résine, mais cela risque de ne pas être très efficace car la nature de la résine est changée par contact avec le plasma.
2. Dépôt éventuel d'une couche tampon transparente d'indice inférieur au matériau polymère pour conserver le confinement des guides d'onde. Cette couche sert à protéger l'échantillon des poussières.

## Exemples de guides d'onde

Avec Buntha Ea-Kim et Franck Delmotte du Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, un T.P. d'initiation à la microtechnologie proposé aux élèves de troisième année de l'École Supérieure d'Optique a été mis en place sur la fabrication de guides d'onde avec un matériau polymère organique dopé. À partir de solutions de DCM/PVK, des couches minces ont été déposées sur des substrats de verre nettoyés au préalable avec une méthode raccourcie de nettoyage de substrat par bains successifs comme je l'ai décrit dans le paragraphe I.2.a.1.

Des guides d'onde ont été gravés dans ces couches minces en utilisant les protocoles de photolithographie et de gravure décrits précédemment. Le masque optique utilisé est composé d'un ensemble de 7 séries de rubans de chrome déposé sur du verre. Chaque série de rubans comprend des séries de 10 rubans de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 et 25  $\mu\text{m}$  de large, séparées par un ruban de 100  $\mu\text{m}$  (voir figure I.37). Seule une couche de résine sert de masque de gravure. La gravure des guides se fait sous l'action, pendant une dizaine de minutes, d'un plasma de 80 W de puissance RF, formé par un mélange de dioxygène  $\text{O}_2$  et de trifluorocarbène  $\text{CHF}_3$ . La couche mince de DCM/PVK a été gravée jusqu'au substrat. On peut noter que la résine réversible AZ5214 de la société Clariant, utilisée comme masque de gravure, se grave plus lentement que le polymère dopé.

Des photos des profils de guides obtenus au microscope électronique à balayage (MEB) sont présentées dans la figure I.38. À gauche, nous pouvons voir un guide de 25  $\mu\text{m}$  de large, et à droite, un guide de 5  $\mu\text{m}$ . Nous pouvons voir sur la surface de l'échantillon, des particules blanchâtres qui sont probablement des résidus non volatils de la gravure RIE, qui se sont formés par réaction avec le gaz  $\text{CHF}_3$  lors de la gravure du PVK. Si c'est bien le cas et comme la matrice de PVK ne contient pas de Si (élément qui impose l'utilisation d'un gaz

fluoré pour la gravure), ces dépôts pourraient être évités par gravure uniquement avec un plasma d'O<sub>2</sub>.

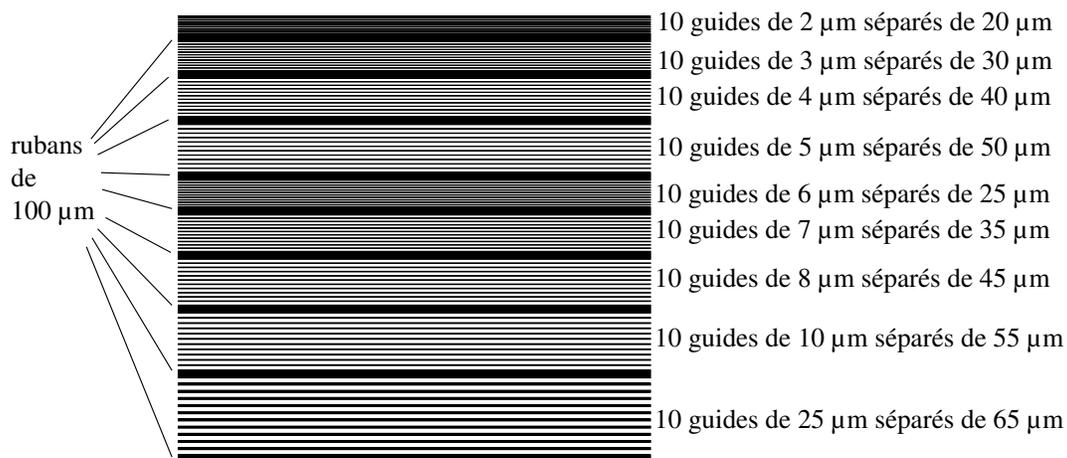
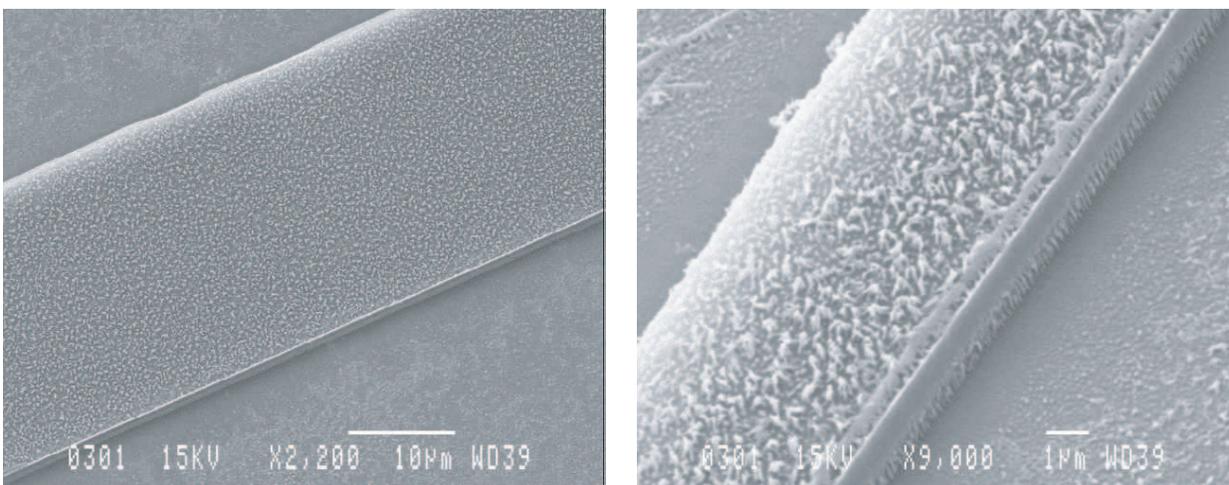


Schéma d'une série de guides

**Figure I.37.** Plan du masque utilisé pour l'étape de photolithographie. Il est constitué de 7 séries de guides disposées sur une surface de  $4 \times 4 \text{ cm}^2$ . Chaque série est constituée de séries de 10 rubans de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10 et 25 µm de large, séparées d'un ruban de 100 µm de large.



**Figure I.38.** Images au microscope électronique à balayage (MEB) de guides d'onde de DCM/PVK. À gauche, un guide de 25 µm, à droite, un guide de 5 µm.

## Conclusion

Sept colorants organiques ont été étudiés au cours de mes travaux. Ils appartiennent aux familles des Rhodamines (RhB, Rh6G), des Pyrrométhènes (PM567, PM597), des Pérylènes (Péry Red, Péry Mod) et des Stilbènes (DCM). Chaque famille possède des propriétés par-

ticulières en solution et nous regarderons dans le prochain chapitre comment sont modifiées ces propriétés lorsque ces colorants sont insérés dans des couches minces de polymères.

Dans ce chapitre, nous avons aussi décrit les matrices hôtes étudiées. Les matrices polymères utilisées sont de deux types : soit elles sont organiques, soit elles sont hybrides organiques/inorganiques et synthétisées par la méthode de polymérisation inorganique à température ambiante dite sol-gel. Quatre matrices organiques (PMMA15, PMMA120, PMMA350, PVK) et cinq matrices sol-gels (MTEOS, VTEOS, TCPTEOS, PhiTEOS, MTEOS dopé  $ZrO_2$ ) ont été étudiées au cours de ces trois années de thèse.

Les couples colorant-matrice qui ont été étudiés au cours de cette thèse sont reportés dans le tableau I.6. L'étude de ces différents couples colorant-matrice permettra d'évaluer les différences entre colorants et l'influence de l'environnement (la matrice) sur les propriétés des colorants. Les paramètres dont il faudra tenir compte sont la concentration des colorants, l'indice de réfraction du matériau, et les pertes de propagation induites dans le matériau.

Colorant	RhB	Rh6G	PM567	PM597	Péry Red	Péry Mod	DCM
Matrice							
PMMA15	X	-	-	X	-	-	-
PMMA120	X	X	-	X	X	X	X
PMMA350	X	-	-	X	-	-	-
PVK	X	X	-	X	-	-	X
MTEOS	X	X	-	X	-	-	-
VTEOS	X	X	-	X	-	-	-
PhiTEOS	X	X	-	X	-	-	-
TCPTEOS	X	X	-	X	-	-	-
MTEOS massif	X	-	X	X	X	-	-

**Tableau I.6.** Couples colorant-matrice utilisés au cours de cette thèse.

Les paramètres de dopage des colorants, notamment la concentration, doivent être contrôlés pour optimiser leurs propriétés spectrales. Si les colorants ne sont pas assez concentrés, alors l'émission de fluorescence peut être trop faible pour obtenir un effet laser, et si la concentration est trop élevée, il peut d'abord y avoir un problème de solubilité du colorant dans le solvant, mais aussi il peut y avoir des interactions dipôle-dipôle entre colorants qui inhibent leur fluorescence. Les méthodes de calculs de la concentration des colorants sont développées. La concentration des échantillons est de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  mol/L.

Un autre aspect primordial est l'indice de réfraction du matériau. En effet, si son indice n'est pas assez élevé par rapport à celui du substrat, la structure obtenue n'est pas guidante, et la lumière n'est alors pas confinée dans le matériau polymère dopé. L'efficacité du milieu à gain est ainsi diminuée comme la distance parcourue dans celui-ci est plus faible (l'onde traverse le substrat plus que le matériau). Pour obtenir une telle structure guidante, il est nécessaire d'ajuster le substrat au matériau ou d'augmenter l'indice du matériau en le dopant

avec des particules de plus haut indice. Dans ce cas, il faut impérativement que ces particules dopantes restent neutres par rapport à l'application demandée, ce qui ne fut pas le cas pour le dopage à la zircone des matrices MTEOS. Les combinaisons matrice-substrat guidantes que nous allons utilisées dans la suite sont TCPTEOS-Verre, PhiTEOS-Verre, PVK-Verre, PMMA15-Silice, PMMA120-Silice et PMMA350-Silice.

Le dernier aspect physique important à contrôler est la transparence du matériau aux longueurs d'onde de travail. Les rugosités de surface qui peuvent atténuer l'onde guidée par diffusion ont été mesurées et trouvées faibles ( $rms \approx 50 \text{ \AA}$ ). Pour le MTEOS dopé  $ZrO_2$ , nouvelle matrice sol-gel, des mesures de pertes de propagation d'une onde guidée ont été faites. Un coefficient d'atténuation de  $2.4 \text{ cm}^{-1}$  a été mesuré, ce qui est relativement faible. Les autres matrices étudiées sont réputées transparentes, et aucune mesure supplémentaire n'a été effectuée.

Nous avons aussi décrit comment les matériaux ont été déposés sous forme de couches minces par dépôt à la tournette, après un nettoyage méticuleux des substrats. La méthode de structuration des couches minces en guides d'ondes à confinement bidimensionnel par étapes successives de photolithographie UV et par gravure RIE avec un plasma  $CF_3H + O_2$  ont été décrites. Enfin, un exemple d'échantillon DCM/PVK structuré en guides d'onde a été cité.



# Chapitre II

## Caractérisation des matériaux

### Table des matières

---

<b>II.1 Analyses spectrales – absorption et fluorescence . . . . .</b>	<b>69</b>
II.1.a Les méthodes de mesure . . . . .	69
II.1.b Effet de matrice . . . . .	70
II.1.b.1 Comparaison de la réponse d'un colorant inséré dans des matrices différentes . . . . .	70
II.1.b.2 Absorptions résiduelles dans les matrices . . . . .	75
II.1.c Effet de concentration et d'épaisseur . . . . .	81
II.1.c.1 Concentration . . . . .	81
II.1.c.2 Épaisseur . . . . .	83
II.1.d Évolution en fonction de l'âge et du temps de séchage . . . . .	86
II.1.d.1 Évolution en fonction du temps . . . . .	86
II.1.d.2 Temps de séchage . . . . .	92
II.1.e Mélanges de colorants . . . . .	94
II.1.e.1 Échantillons massifs . . . . .	95
II.1.e.2 Couches minces . . . . .	98
<b>II.2 Photodégradation . . . . .</b>	<b>100</b>
II.2.a Principe de la mesure de photodégradation . . . . .	100
II.2.b Montage expérimental . . . . .	102
II.2.c Résultats . . . . .	105

---

Les propriétés spectrales des matériaux sont étudiées ainsi que les effets de la matrice hôte, de la concentration et de l'épaisseur des échantillons. L'évolution des propriétés spectrales des matériaux au cours du temps et en fonction du temps de séchage de la phase de mise en forme est analysée. Les propriétés de fluorescence particulières d'un mélange de colorants présentant un transfert d'énergie sont discutées.

L'étude de la transmission des matériaux sous illumination continue permet de déterminer le nombre moyen de cycles excitation-déexcitation que les molécules de colorants peuvent subir avant de se dégrader.



# Introduction

Une grande partie de mon travail de thèse a été consacrée à la caractérisation des matériaux polymères dopés en application à la réalisation de sources laser à colorant intégrées. Le but est de déterminer les bons matériaux candidats à partir de leurs propriétés caractéristiques. La comparaison entre les caractérisations et les performances laser des matériaux sera faite ultérieurement, dans le chapitre III.4. Dans le présent chapitre, nous allons caractériser les matériaux par l'étude de leurs propriétés spectrales (absorption et fluorescence) et de leur photostabilité.

Dans un premier temps, les résultats des analyses spectrales seront développés. Les paramètres spectraux des matériaux dépendent évidemment des colorants organiques eux-mêmes, mais aussi de leur environnement, des conditions de dépôt des couches minces et du temps.

En effet, la matrice hôte peut influencer les propriétés spectrales des colorants invités : les spectres d'absorption et de fluorescence des colorants diffèrent selon la matrice hôte, en particulier sous la forme d'absorptions résiduelles dans le pied rouge du spectre d'absorption. De même, la concentration des colorants et l'épaisseur de la couche mince sont des paramètres importants pour les propriétés spectrales des échantillons. Les paramètres spectraux peuvent en outre évoluer en fonction de l'âge de l'échantillon : la densité optique et l'intensité de fluorescence chutent, les longueurs d'onde d'absorption et de fluorescence maximales se décalent pour certains matériaux. Des variations similaires peuvent être observées lorsque les temps de séchage pendant la phase de dépôt des échantillons sont rallongés. Nous étudierons ensuite les propriétés spectrales particulières de matériaux polymères dopés par un mélange de colorants, sous forme d'échantillons massifs et de couches minces. Des couplages s'effectuent alors sur leurs propriétés spectrales.

Dans un deuxième temps, nous regarderons les problèmes de photostabilité des colorants insérés dans les différentes matrices hôtes. La variation de la transmission des échantillons sous un flux continu de lumière sera mesurée, ce qui permettra de déterminer le nombre moyen de cycles excitation-déexcitation qu'une molécule de colorant peut subir avant d'être transformée en un composant optiquement inactif pour notre application.

## II.1 Analyses spectrales – absorption et fluorescence

### II.1.a Les méthodes de mesure

Les spectres d'absorption ont été effectués avec un spectrophotomètre Cary de la société Varian. Les paramètres extraits sont notamment la longueur d'onde d'absorption maximale et la densité optique d'absorption maximale et à 532 nm. Un autre paramètre, étudié pour la première fois dans les matériaux polymères dopés pour la réalisation de sources laser, est la pente du logarithme du spectre d'absorption sur son flanc aux grandes longueurs d'onde, pour extrapoler la valeur de l'absorption résiduelle aux longueurs d'onde d'émission, des

différents échantillons [Le Duff et al., 2000].

Les spectres de fluorescence ont été mesurés avec un spectrofluorimètre HITACHI F-4500 au Laboratoire de la Physique de la Matière Condensée à l'École Polytechnique. Les paramètres extraits sont notamment la longueur d'onde de fluorescence maximale à excitation de 532 nm et la largeur à mi-hauteur de la bande de fluorescence. Le spectrofluorimètre n'étant pas calibré en valeur absolue de fluorescence, seules des comparaisons de fluorescence sur une même série de mesures ont pu être faites.

Le détail des données spectrales de toutes les compositions étudiées est rassemblé dans des tableaux par couple colorant-matrice dans l'annexe A.3.

## II.1.b Effet de matrice

Les paramètres spectraux des colorants dépendent de leur environnement. En effet, celui-ci peut se coupler aux colorants pour désactiver les transitions radiatives et donc annihiler la fluorescence, influencer la position des niveaux d'énergie des molécules ... En effet, un colorant hémicyanine démontre une activité laser en présence de complexes d'ADN-lipides, mais aucune dans une solution de chloroforme [Kawabe et al., 2002]. L'hémicyanine doit se complexer à l'ADN, ce qui change ses états électroniques et lui donne la possibilité de fluorescer suffisamment pour avoir une activité laser. L'environnement immédiat du colorant, la matrice, n'est pas quelque chose que l'on peut négliger car il agit sur les propriétés du colorant.

Nous allons comparer, dans la section suivante, les paramètres spectraux de différents couples colorant-matrice pour identifier les variations de réponse induites par les matrices hôtes.

### II.1.b.1 Comparaison de la réponse d'un colorant inséré dans des matrices différentes

Les paramètres spectraux d'échantillons d'environ 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de la plupart des combinaisons colorant-matrice étudiées sont représentés dans les figures de cette partie. Il faut remarquer que les concentrations des colorants dans chaque combinaison peuvent être différentes à cause des problèmes de solubilité, ce qui peut grandement influencer l'absorption des différents matériaux. Les concentrations des différents couples étudiés sont les suivantes :

**dans les sol-gels :**

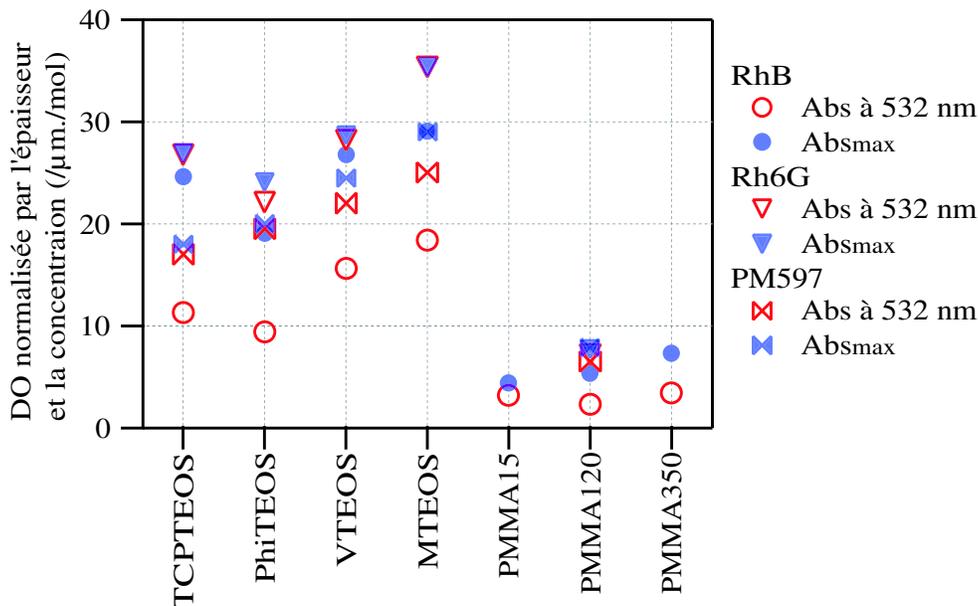
- pour RhB :  $2.2 \times 10^{-2}$  mol/L,
- pour Rh6G :  $0.20 \times 10^{-2}$  mol/L,
- pour PM597 :  $0.24 \times 10^{-2}$  mol/L,

**dans les organiques :**

- pour RhB :  $3.3 \times 10^{-2}$  mol/L,
- pour Rh6G :  $3.3 \times 10^{-2}$  mol/L,
- pour PM597 :  $3.5 \times 10^{-2}$  mol/L.

Les concentrations dans les matrices sol-gels sont différentes car les seuils de solubilité de chaque colorant dans le solvant utilisé sont différents : la RhB est la plus soluble, donc sa concentration est plus élevée. Vient ensuite la Rh6G et le PM597, le moins soluble des trois colorants concernés ici. Dans le cas des matrices organiques, la concentration de la RhB dans le PMMA120 a d'abord été choisie en fonction de la composition utilisée par F. Sobel du Laboratoire Propriétés Optiques des Matériaux et Applications de l'Université d'Angers. Pour le PM597, une solution à la même concentration a été facilement obtenue. Par contre, dans le cas de la Rh6G, la solution contenait des agrégats de colorants non dissous qui ont été filtrés. Le seuil de solubilité dans le dichloro-1,2-ethane est dépassé. La concentration de la Rh6G, déterminée par la méthode des masses, est donc surestimée à cause de pertes de matière au cours du filtrage.

Pour pouvoir comparer les valeurs de densité optique des différents colorants dans leurs hôtes, celles-ci ont été normalisées par l'épaisseur des couches minces et par la concentration des colorants.

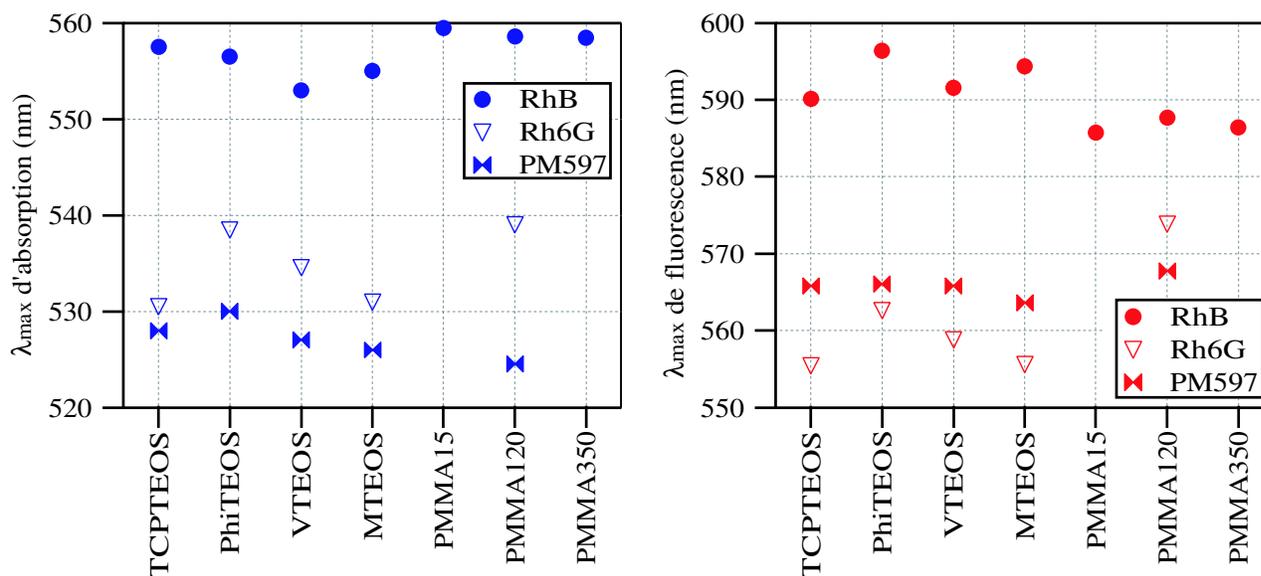


**Figure II.1.** Densité optique normalisée par l'épaisseur et la concentration des colorants en fonction de leur matrice hôte.

Dans la figure II.1, les densités optiques, normalisées par la concentration et l'épaisseur, maximales (symboles vides) et à 532 nm (symboles pleins) de chaque couple colorant-matrice sont représentées. Nous observons d'abord que la densité optique des colorants dans les matrices organiques est beaucoup plus faible que dans les sol-gels à concentration et épaisseur égales. Nous pouvons ensuite voir que les trois colorants sont plus absorbants dans le MTEOS, puis le VTEOS. Pour les Rhodamines, la densité optique normalisée est ensuite plus importante pour le TCPTEOS, puis le PhiTEOS. Dans le cas du PM597, la tendance est inversée. Seule la RhB a été étudiée dans les trois matrices organiques, mais on voit que la densité optique maximale croît légèrement, de 4 à 7 ( $\mu\text{m}.\text{mol}^{-1}$ ), avec la masse moléculaire moyenne des chaînes polymères, c'est-à-dire avec la température de transition vitreuse  $T_g$  respectivement

100°, 114° et 122° pour PMMA15, PMMA120 et PMMA350.

La position du pic d'absorption des colorants dépend de leur environnement hôte (figure II.2 à gauche). La longueur d'onde d'absorption maximale de la RhB varie entre 553 et 559 nm, de la Rh6G entre 530 et 539 nm, et du PM597 entre 526 et 530 nm. De ces trois colorants, la Rh6G est la plus sensible à son environnement et le PM597 le moins sensible. Chaque colorant n'est pas sensible de la même manière aux matrices hôtes : pour la RhB, la matrice sol-gel qui décale l'absorption le plus vers le rouge est le TCPTEOS, mais pour la Rh6G, le TCPTEOS est la matrice pour laquelle le spectre d'absorption est le plus décalé vers le bleu et pour le PM597, le spectre d'absorption associé au TCPTEOS est médian par rapport aux autres matrices sol-gels.

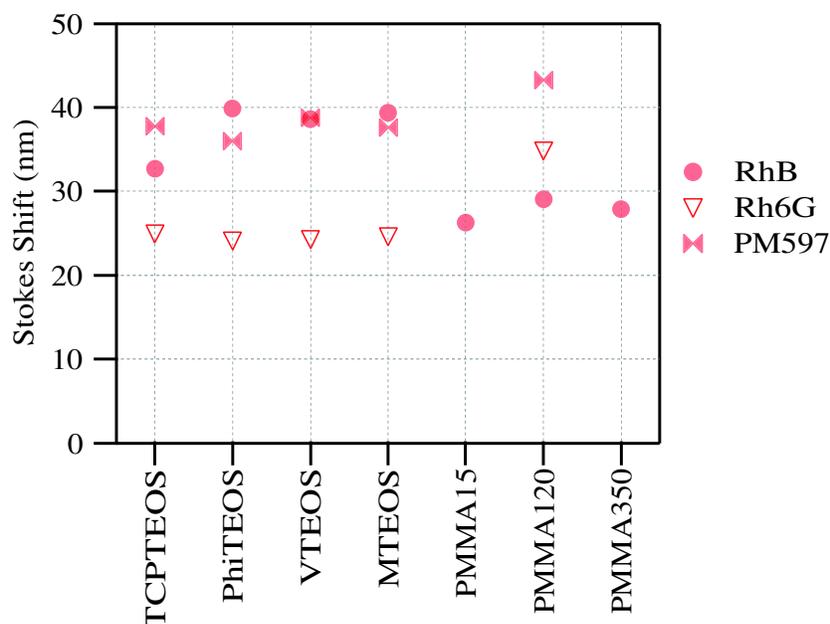


**Figure II.2.** Longueurs d'onde d'absorption (à gauche) et de fluorescence (à droite) maximales des colorants en fonction de leur matrice hôte.

La position du pic de fluorescence des colorants varie aussi selon la matrice hôte comme le montre la figure II.2 à droite. À nouveau, le comportement des colorants diffère : pour RhB, la longueur d'onde de fluorescence maximale dans les matrices sol-gels varie entre 588 et 596 nm, pour Rh6G, entre 555 et 563 nm et pour PM597, entre 564 et 566 nm. Les deux Rhodamines ont une amplitude de variation similaire et le PM597 est très peu sensible à son environnement.

Les variations des positions des pics d'absorption et de fluorescence se répercutent évidemment directement sur la valeur du Stokes-Shift, *ie* de la différence entre la longueur d'onde de fluorescence maximale et la longueur d'onde d'absorption maximale. Les Stokes-Shift des différents couples colorant-matrice sont rassemblés dans la figure II.3.

Le Stokes-Shift des colorants est très différent dans les matrices organiques et les matrices sol-gels. Traitons d'abord ce deuxième cas. La Rh6G présente le Stokes-Shift le plus stable, seule la position des spectres varie et non leur écart, et le plus petit (24-25 nm). Le rendement de conversion de l'énergie absorbée en énergie radiative de fluorescence, c'est-à-dire le rapport des énergies d'un photon émis et absorbé,  $\gamma$  est le plus fort. Le PM597 possède aussi un

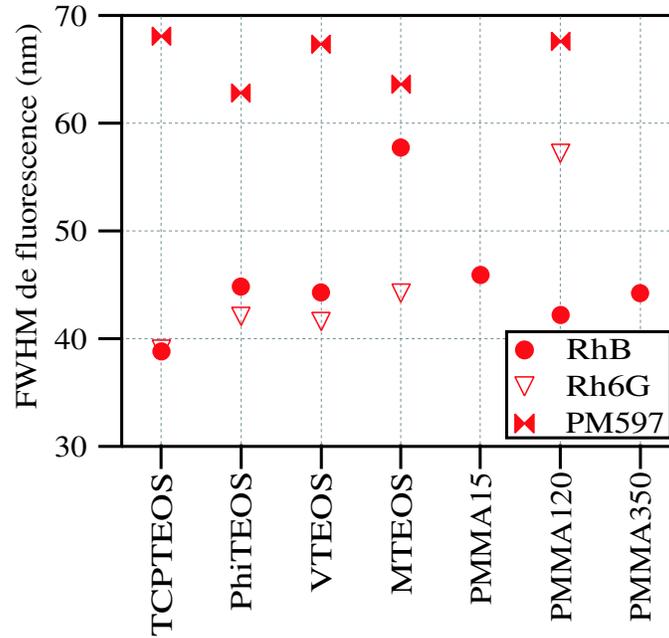


**Figure II.3.** Stokes-Shift des colorants en fonction de leur matrice hôte.

Stokes-Shift relativement stable, mais son rendement de conversion est plus faible (36-39 nm). Pour la RhB, le Stokes-Shift est stable pour trois des matrices sol-gels, MTEOS, VTEOS et PhiTEOS, autour de 39-40 nm, mais est plus faible dans le TCPTEOS (33 nm), pour laquelle il y a donc moins de pertes d'énergie par transition non-radiative. Dans le cas des matrices organiques, le PM597/PMMA120 a le Stokes-Shift le plus élevé (43 nm) par rapport à tous les autres échantillons. Le Stokes-Shift de Rh6G/PMMA120 est de 35 nm, plus grand que dans les matrices sol-gel. Le rendement de conversion est moins efficace en plastique qu'en sol-gel. Par contre, le rendement de conversion de la RhB dans les matrices organiques est plus élevé en matrice sol-gel. Le Stokes-Shift de RhB/PMMA15 est le plus faible par rapport aux deux autres RhB/PMMA350 et 120.

En terme de rendement de conversion entre l'énergie d'absorption et l'énergie émise par fluorescence, les couples à base de Rh6G et les couples RhB/TCPTEOS et RhB/PMMA sont les plus efficaces, mais le rapprochement des pics d'absorption et de fluorescence augmente aussi leur superposition et engendre plus de pertes par réabsorption. Nous discuterons de cet aspect dans un paragraphe ultérieur, II.1.b.2.

Dans la figure II.4, les largeurs à mi-hauteur (FWHM) du spectre de fluorescence des différents couples colorant-matrice sont représentées. Le DCM (figure II.5) possède la FWHM la plus grande ( $\approx 100$  nm dans du PMMA). Le PM597 a une FWHM entre 63 et 68 nm et les Rhodamines entre 39 et 58 nm pour la B et 39 et 44 nm pour la 6G. La largeur de la bande de fluorescence pour les Rhodamines dépend de leur environnement. Elle est la plus large (57.7 nm) dans le MTEOS, mais comme nous l'avons déjà dit, le MTEOS n'est pas une matrice acceptable pour les applications en couches minces guidantes, et, de plus, la qualité des couches minces MTEOS est relativement mauvaise. La largeur de la bande de fluorescence est, par contre, plus étroite (38.8 nm) dans le cas du TCPTEOS.



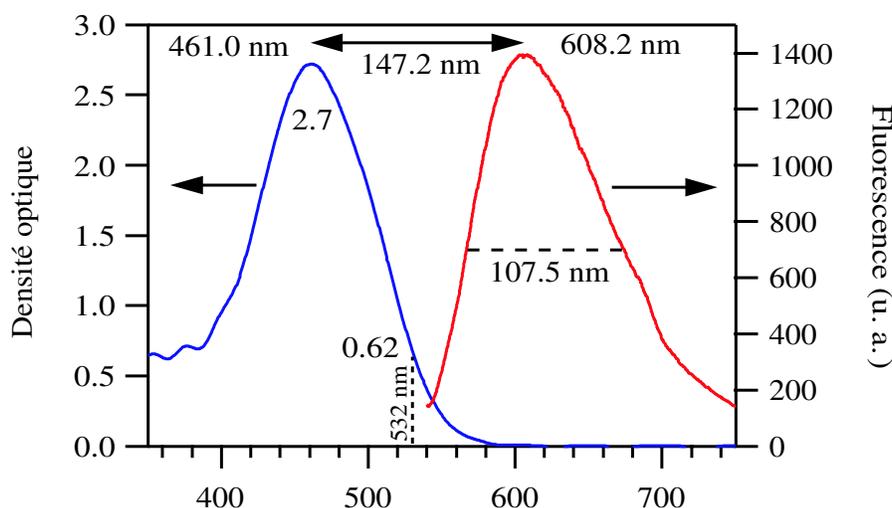
**Figure II.4.** Largeur à mi-hauteur de la fluorescence des colorants en fonction de leur matrice hôte.

Le matériau pouvant former une structure guidante avec les substrats de verre ou de silice et ayant la plus grande densité optique à 532 nm à épaisseur et concentration égales, est le Rh6G/TCPTEOS. Ce matériau possède, par contre, les plus faibles Stokes-Shift et largeur à mi-hauteur du spectre de fluorescence. Il présente donc une forte superposition de ses bandes d'absorption et d'émission, ce qui diminue la bande utile de gain. De plus, le spectre de fluorescence n'étant pas large, cette bande d'émission est encore plus restreinte. Pour la Rh6G, le PMMA120 est donc la matrice qui semble la plus intéressante du point de vue du Stokes-Shift et de la  $FWHM_{Fl}$ , mais son absorption à 532 nm est faible. Pour obtenir la même quantité de lumière absorbée, il faut donc doubler l'intensité du faisceau pompe.

Les PM597/TCPTEOS et PhiTEOS ont des propriétés spectrales très similaires et se rapprochent des échantillons sol-gels dopés Rh6G en terme de longueur d'onde d'émission. Ils absorbent légèrement moins bien, mais présentent un Stokes-Shift plus grand d'une dizaine de nanomètres et surtout une largeur à mi-hauteur du spectre de fluorescence environ 20 nm plus large.

Le PM597/PMMA120 à une densité optique normalisée identique au Rh6G/PMMA120, émet à des longueurs très proches, et à un Stokes-Shift légèrement plus grand. Sa  $FWHM_{Fl}$  est de même plus large d'une dizaine de nanomètres.

La RhB absorbe le moins bien à 532 nm des trois colorants étudiés qu'elle dope des sol-gels ou des organiques. Ses spectres d'absorption et de fluorescence sont décalés vers le rouge d'une petite trentaine de nanomètres, mais le Stokes-Shift des sol-gels est similaire à celui du PM597. Par contre, en PMMA, la RhB présente un faible Stokes-Shift. La RhB présente, de plus, une bande de fluorescence étroite quelle que soit sa matrice hôte (formant une structure guidante), comme la Rh6G en sol-gels.



**Figure II.5.** Spectres d'absorption et de fluorescence de DCM/PMMA120 d'épaisseur  $2.8 \mu\text{m}$  et de concentration  $1.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ . Les paramètres des spectres d'absorption ( $DO_{\text{max}}$ ,  $DO$  à  $532 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Abs}}$ ) et de fluorescence ( $\lambda_{\text{Fl}}$  et  $FWHM_{\text{Fl}}$  et le Stokes-Shift) sont reportés sur la figure. Les valeurs normalisées par l'épaisseur et la concentration des densités optiques sont respectivement  $51$  et  $12 (\mu\text{m.mol})^{-1}$ .

Le matériau le plus intéressant est le DCM/PMMA120 à cause de son Stokes-Shift très grand et sa largeur de bande de fluorescence, mais il est très mal pompé à  $532 \text{ nm}$ . Ensuite, les matériaux dopés PM597 sont plus intéressants que ceux dopés Rhodamines. Il faut tout de même noter que la solubilité de la RhB en matrice sol-gel étant plus importante que les deux autres colorants, son déficit d'absorption est rattrapé. De même, la solubilité du PM597 étant très faible en sol-gel, l'intensité du spectre de fluorescence, et donc le gain des matériaux, est faible aussi. Pour les matrices PMMA, les solubilités de RhB et PM597 n'ont pas posé de problèmes pour la concentration choisie. On pourra donc bien comparer ces deux colorants dans le PMMA120.

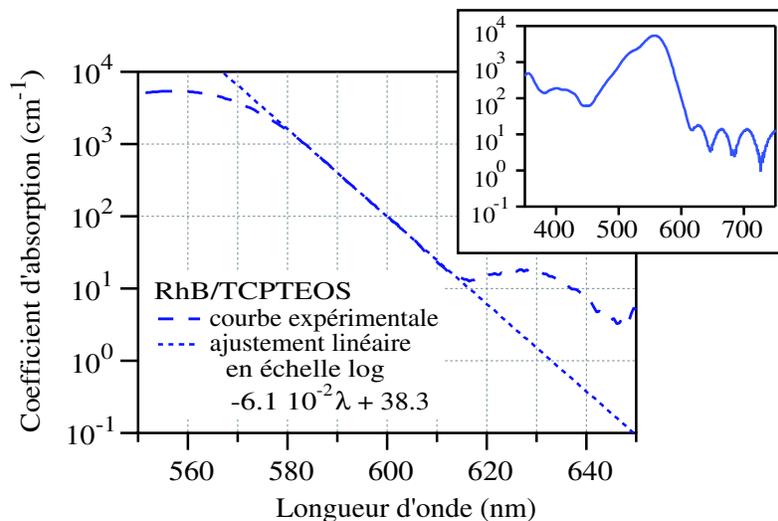
Les matériaux sol-gels présentent un avantage en terme d'absorption par rapport aux organiques. Ainsi, on s'attend à ce que les PM597 dopés dans des matrices sol-gels soient plus performants.

### II.1.b.2 Absorptions résiduelles dans les matrices

L'étude suivante est originale et n'a jamais été menée sur des matériaux polymères dopés destinés à la réalisation de sources laser, et est applicable à de nombreux domaines. Elle consiste à évaluer l'absorption résiduelle des matériaux dans leur bande d'émission. En effet, celle-ci peut induire des pertes par absorption et diminuer l'efficacité d'émission des matériaux. Il ne suffit pas qu'un matériau ait un large Stokes-Shift pour éviter les pertes par absorption. En effet, la pente du flanc rouge du spectre d'absorption joue sur l'absorption résiduelle des matériaux dans leur bande de fluorescence. Ces variations de pente ont une influence importante sur l'absorption résiduelle du matériau aux grandes longueurs d'onde. Ceci a été mis en évidence au sein de matériaux dopés par des colorants électro-

optiques [Le Duff et al., 2000]. Au spectromètre, l'absorption mesurée aux longueurs d'onde d'émission est tellement faible qu'elle est noyée dans le bruit dû aux interférences au sein de la couche et du substrat. Celle-ci est négligeable sur l'épaisseur de la couche mince qui est de l'ordre de quelques microns, mais sur une longueur de propagation de l'ordre du centimètre, cette absorption résiduelle est multipliée par un facteur  $10^4$  et ne peut plus être négligée. Plus la pente du flanc rouge du spectre est douce, plus l'absorption résiduelle du matériau dans la bande d'émission est élevée.

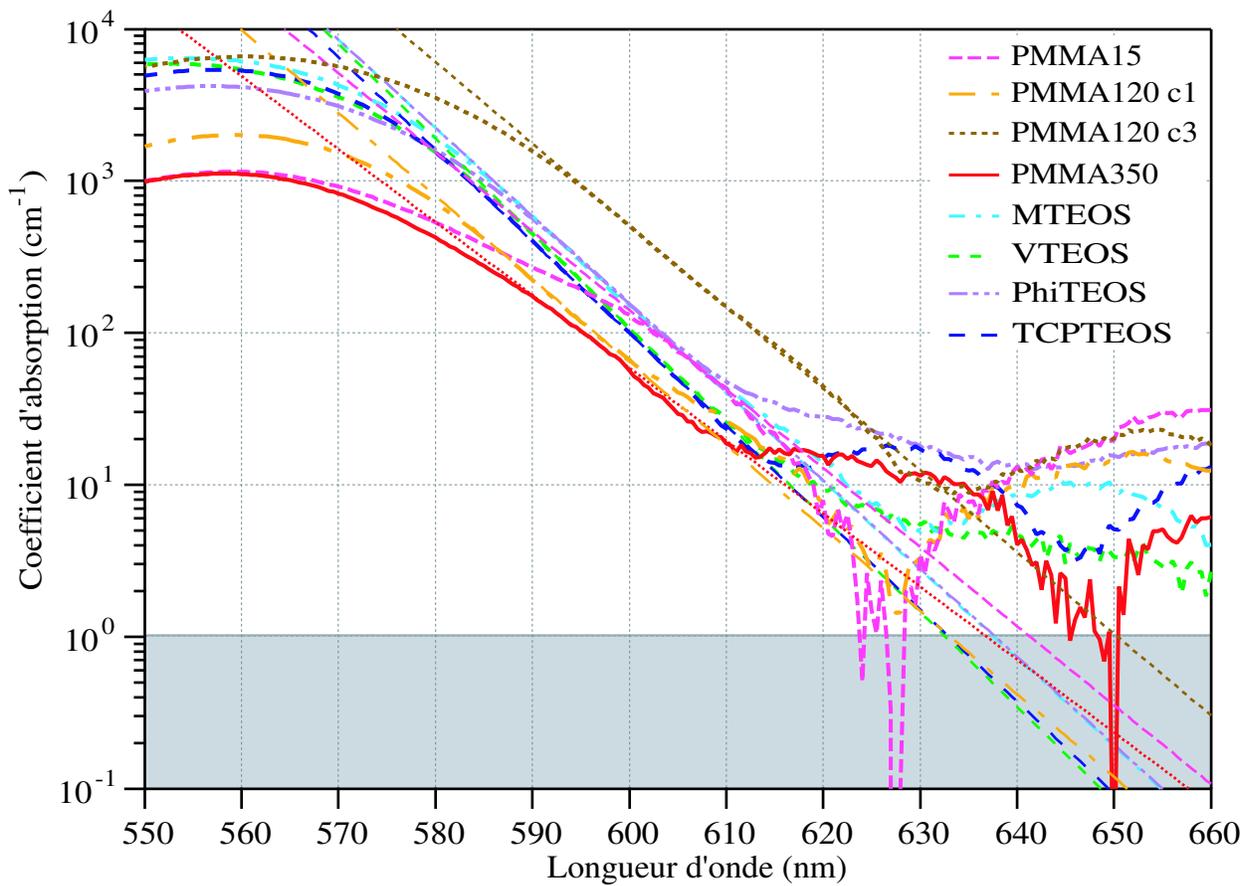
Pour évaluer la valeur de l'absorption aux grandes longueurs d'onde, noyée dans le bruit de mesure, un ajustement linéaire du flanc droit du logarithme du spectre d'absorption (le coefficient d'absorption correspond à la densité optique sur l'épaisseur de l'échantillon en cm) est effectué, comme le montre la figure II.6. Le bruit de mesure, sous forme d'oscillations, provient du fait que le spectromètre n'est utilisé qu'en transmission sans tenir compte de la réflexion, ce qui fait apparaître les variations d'intensité dues aux interférences créées par multiples réflexions dans la couche mince et le substrat. Nous déterminons ainsi les paramètres  $a$  et  $b$  de l'ajustement linéaire en échelle logarithmique  $y = a\lambda + b$ . Par extrapolation, nous pouvons évaluer la valeur de l'absorption résiduelle aux longueurs d'onde d'émission du matériau. Cette méthode a été validée par A.-C. Le Duff *et al.* par des mesures de pertes par réabsorption de matériaux sol-gels dopés par des colorants électro-optiques à des longueurs d'onde précises, qui se sont révélées très proches des valeurs d'absorption résiduelle extrapolées.



**Figure II.6.** Coefficient d'absorption de RhB/TCPTEOS de concentration  $2.2 \times 10^{-2}$  mol/L et d'épaisseur  $3.3 \mu\text{m}$  et ajustement linéaire en échelle logarithmique du flanc droit. En insert se trouve le spectre de 350 à 750 nm.

Sur la figure II.7 sont tracés les spectres d'absorption et leur ajustement linéaire en échelle logarithmique d'échantillons d'environ  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur de Rhodamine B dopant différentes matrices hôtes. Les paramètres des ajustements sont regroupés dans le tableau II.1, avec les caractéristiques de concentration, d'épaisseur et spectrales des échantillons étudiés. Ce tableau regroupe de plus les paramètres d'ajustement d'échantillons de  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur

de Rhodamine 6G, Pyrrométhène 597, DCM et Pérylène Red dans diverses matrices. Ce tableau est repris en annexe A.3.b pour chaque colorant, en compagnie d'autres tableaux concernant d'autres échantillons de compositions similaires, étudiés par ailleurs.



**Figure II.7.** Coefficient d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$  en fonction de la longueur d'onde pour la RhB insérée dans différentes matrices hôtes et ajustements linéaires en échelle logarithmique du flanc rouge.

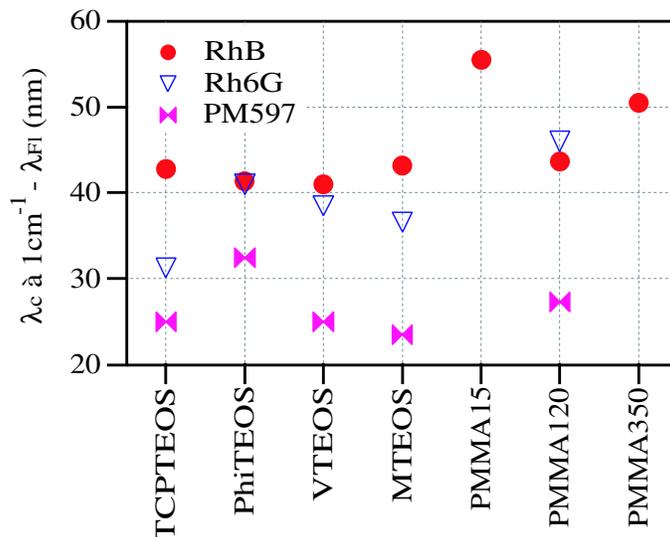
Colorant	Matrice	Conc ( $\times 10^{-2}$ mol/L)	Ép ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Fl}$ (nm)	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	Coef d'Abs max ( $\text{cm}^{-1}$ )	pen- te $a \times$ $10^{-2}$ (/(cm. nm))	$b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_c$ à $1 \text{ cm}^{-1}$ (nm)	$\lambda_c -$ $\lambda_{Fl}$ (nm)
RhB	PMMA15	3.4	1.3	585.8	559.5	1148	-5.2	33.4	641.3	55.5
	PMMA120	3.3	2.6	589.4	559.5	2006	-5.5	34.6	633.1	43.7
		(c1)	9.5	$\approx 2.6$	599.6	560.0	6585	-5.4	35.0	650.4
	PMMA350	3.2	$\approx 2.1$	586.4	558.5	1120	-4.8	30.6	636.9	50.5
		MTEOS	2.2	3.2	594.4	555.0	6430	-5.8	37.1	637.6
	VTEOS	2.2	2.6	591.6	553.0	5908	-6.2	39.4	632.6	41.0
	PhiTEOS	2.2	3.1	596.4	556.5	4216	-5.8	37.0	637.8	41.4
	TCPTEOS	2.2	3.3	590.2	557.5	5407	-6.1	38.3	633.0	42.8
Rh6G	PMMA120	3.3	2.3	573.8	539.0	2828	-5.4	33.3	619.8	46.0
	MTEOS	0.24	3.4	555.6	531.0	864	-5.8	34.4	592.2	36.6
	VTEOS	0.24	2.7	558.8	534.5	705	-5.6	33.5	597.3	38.5
	PhiTEOS	0.24	3.1	562.6	538.5	529	-5.0	30.4	603.6	41.0
	TCPTEOS	0.24	3.4	555.4	530.5	707	-6.4	37.4	586.7	31.3
PM597	PMMA120	3.5	2.4	567.8	524.5	2825	-6.1	36.4	595.1	27.3
	MTEOS	0.2	2.6	563.6	526.0	579	-5.6	32.8	587.1	23.5
	VTEOS	0.2	3.0	565.8	527.0	503	-5.0	29.8	590.8	25.0
	PhiTEOS	0.2	3.4	566.0	530.0	403	-4.3	25.8	598.5	32.5
	TCPTEOS	0.2	3.2	565.8	528.0	362	-4.9	28.8	590.8	25.0
DCM	PMMA120	19	2.8	606.6	461.0	9798	-2.7	17.7	652.1	45.5
Péry Red	PMMA120	3.2	2.5	609.0	571.0	1781	-5.8	37.5	648.5	39.5

**Tableau II.1.** Les caractéristiques des échantillons (colorant, matrice, concentration, épaisseur) et de leurs spectres (longueurs d'onde de fluorescence et d'absorption maximale et coefficient d'absorption maximal) sont associés aux paramètres d'ajustement linéaire en échelle semi-logarithmique du flanc droit du spectre d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$ , la longueur d'onde de coupure extrapolée à  $1 \text{ cm}^{-1}$  d'absorption résiduelle et son écart au pic de fluorescence.

Dans le cadre d'une onde guidée dans un guide plan, des pertes irréductibles dues à sa structure et que nous évaluons à  $1 \text{ cm}^{-1}$  au maximum, marquent une limite en-dessous de laquelle les pertes par absorption résiduelle sont supposées négligeables. A.-C. Le Duff *et al.* avaient évalué les pertes de structure à  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ , mais nos structures étant moins travaillées, nous avons préféré être "larges". L'avant-dernière colonne du tableau correspond ainsi à la longueur d'onde de coupure  $\lambda_c$  extrapolée, correspondant à une absorption résiduelle de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

La longueur d'onde de coupure dépend de la pente  $a$ , du décalage  $b$  et des propriétés spectrales de l'échantillon. Pour pouvoir comparer les différents couples colorant-matrice et visualiser l'impact de ces paramètres sur les propriétés d'absorption résiduelle aux grandes longueurs, nous utilisons l'écart  $\lambda_c - \lambda_{Fl}$  de cette longueur d'onde de coupure avec la position du pic de fluorescence. Ce paramètre est reporté en dernière colonne du tableau II.1. Il faut noter que la longueur d'onde de coupure est dans tous les cas plus grande que la longueur d'onde du maximum de fluorescence, ce qui implique que toute émission laser sera toujours décalée vers le rouge par rapport au pic de fluorescence à cause d'un réabsorption plus forte dans le bleu.

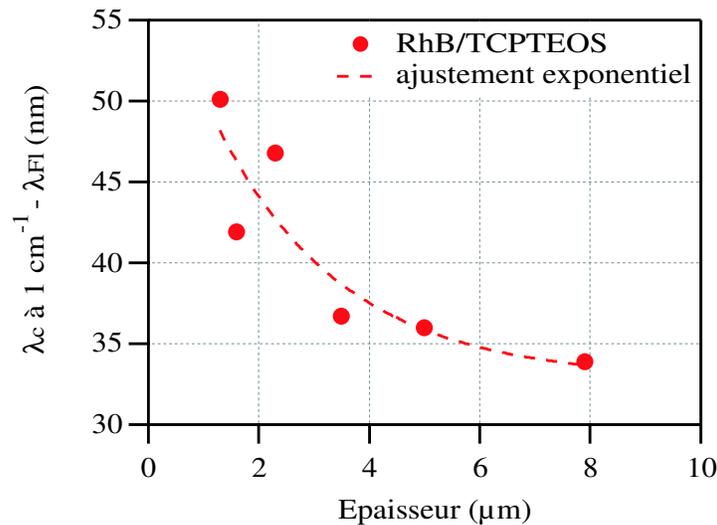
Sur la figure II.8, l'écart  $\lambda_c - \lambda_{Fl}$  a été tracé en fonction des différentes matrices hôtes des trois colorants RhB, Rh6G et PM597. Le PM597, quelle que soit sa matrice hôte, a sa longueur d'onde de coupure la plus proche du maximum de sa courbe de gain (la fluorescence). Parmi les cinq matrices hôtes du PM597, le PhiTEOS et, dans une moindre mesure, le PMMA120 vont montrer des pertes par absorption sur une plus grande plage de longueur d'onde que les autres matrices dont l'écart est autour de 25 nm. Pour la Rh6G, la matrice la plus intéressante est le TCPTEOS avec un écart de 31 nm, et la moins bonne, le PMMA120 (46 nm). Pour la RhB, toutes les matrices possèdent un écart d'environ 42 nm, sauf le PMMA15 et la PMMA350 qui montrent un écart plus important au-dessus de 50 nm.



**Figure II.8.** Écart de la longueur d'onde de coupure d'absorption résiduelle au pic de fluorescence pour différents échantillons d'épaisseur  $\approx 3 \mu\text{m}$

Les paramètres de l'ajustement ne dépendent pas beaucoup de la concentration du colorant :  $a = -5.5 \times 10^{-2}$  et  $b = 34.6$  pour RhB/PMMA120 à concentration  $c1$  ( $3.3 \times 10^{-2}$  mol/L) et  $a = -5.4 \times 10^{-2}$  et  $b = 35.0$  et  $b = 39.9$  pour  $c3$  ( $9.5 \times 10^{-2}$  mol/L) pour des échantillons d'épaisseur  $2.6 \mu\text{m}$  (données trouvées en annexe A.3.b). Par contre, l'écart  $\lambda_c - \lambda_{Fl}$  est plus grand pour  $c3$  (55.5 nm) que pour  $c1$  (43.7 nm). Cette différence de 11.8 nm est similaire à l'écart des pics de fluorescence (10.2 nm).

Ce paramètre  $\lambda_c - \lambda_{Fl}$  évolue aussi en fonction de l'épaisseur pour un même matériau (figure II.9), ici le RhB/TCPTEOS dont les données peuvent être trouvées en annexe A.3.b. Les échantillons les plus fins présentent le plus grand écart entre la longueur d'onde de coupure à  $1 \text{ cm}^{-1}$  et la longueur d'onde de fluorescence maximale. Ces échantillons devraient donc présenter plus de pertes par absorption que les échantillons plus épais, à leur longueur d'onde laser. La dépendance de l'écart en fonction de l'épaisseur semble être exponentielle, comme le montre l'ajustement des points expérimentaux.



**Figure II.9.** Écart de la longueur d'onde de coupure d'absorption résiduelle au pic de fluorescence en fonction de l'épaisseur pour RhB/TCPTEOS.

Il est intéressant de regarder la longueur d'onde à mi-hauteur  $\lambda_{1/2}$  du flanc droit du spectre de fluorescence et de la comparer avec la longueur d'onde de coupure. Le tableau II.2 réunit ces paramètres pour quelques échantillons. On peut remarquer que pour les Rhodamines et le Péry Red, la longueur d'onde de coupure en absorption est plus vers le rouge que le bord de la bande de fluorescence. La RhB a la longueur d'onde de coupure la plus décalée, vient ensuite la Rh6G, puis le Péry Red. Par contre, pour le PM597 et le DCM, la longueur de coupure se trouve à l'intérieur de la bande de fluorescence. Le gain potentiel des échantillons PM597 et DCM est donc bien plus élevé que pour les autres colorants. Il faut tout de même rappeler que la pente du spectre d'absorption du DCM est petite, ce qui veut dire que le niveau d'absorption résiduelle diminue lentement en fonction de la longueur d'onde.

Ainsi, en considérant les configurations guidantes, les matrices devant montrer les meilleures performances au niveau des pertes par réabsorption dans l'étude des systèmes laser sont

Colorant	Matrice	Concentration ( $10^{-2}$ mol/L)	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{1/2}$ (nm)	$\lambda_c$	$\lambda_c - \lambda_{1/2}$ (nm)
RhB	PMMA120	3.3	2.6	613.0	633.1	20.1
		3.3	1.3	610.6	628.9	18.3
	PhiTEOS	2.2	3.1	624.8	637.8	13.0
	TCPTEOS	2.2	3.3	614.4	633.0	18.6
		2.2	3.5	615.2	628.5	13.3
Rh6G	TCPTEOS	0.24	3.4	578.3	586.7	8.4
PM597	PMMA120	3.5	2.4	612.6	595.1	-17.5
	TCPTEOS	0.2	4.8	608.2	591.0	-17.2
		0.2	3.2	609.0	590.8	-18.2
DCM	PMMA120	19	2.8	673.4	52.1	-21.3
Péry Red	PMMA120	3.2	2.5	643.4	648.5	5.1

**Tableau II.2.** Longueurs d'onde de fluorescence à mi-hauteur du flanc rouge et de coupure en absorption pour quelques échantillons.

PhiTEOS, TCPTEOS et PMMA120 pour RhB avec un écart entre la longueur d'onde de coupure et le pic de fluorescence de 41 nm, TCPTEOS pour Rh6G (31 nm), et TCPTEOS et PMMA120 pour PM597 (25 nm).

En regardant l'impact de l'absorption résiduelle par rapport à la bande de fluorescence, les colorants PM597 et DCM devraient être les plus efficaces.

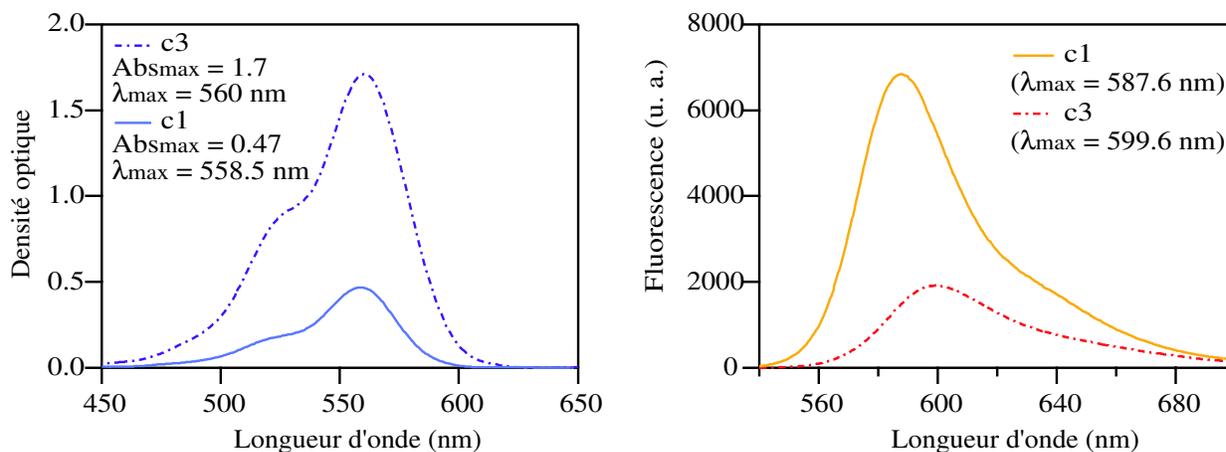
## II.1.c Effet de concentration et d'épaisseur

### II.1.c.1 Concentration

La concentration des colorants agit sur l'absorption des échantillons. Plus le colorant est concentré, plus la valeur maximale d'absorption est élevée. Les spectres d'absorption reflètent directement la concentration relative de deux échantillons (voir figure II.10 à gauche). L'échantillon de concentration  $c_3 = 9.5 \times 10^{-2}$  mol/L a une valeur d'absorption maximale à 1.7, alors que l'échantillon de concentration  $c_1 = 3.3 \times 10^{-2}$  mol/L absorbe au maximum à 0.47. Le rapport des maxima d'absorption ( $\approx 3.6$ ) est légèrement supérieur au rapport des concentrations ( $\approx 2.9$ ). Ceci est expliqué un peu plus loin.

On observe de plus un léger décalage vers le rouge du pic d'absorption lorsque la concentration du colorant augmente. La longueur d'onde d'absorption maximale pour l'échantillon le moins concentré est à 558.5 nm, et pour le plus concentré à 560.0 nm.

Les spectres d'absorption des deux échantillons ont été ajustés par une gaussienne multiples. Trois pics gaussiens permettent d'ajuster les spectres dans les deux cas, comme le montre la figure II.11 avec l'échantillon de concentration  $c_1$  à gauche, et de concentration  $c_3$  à droite. D'après le tableau de la figure, nous pouvons observer que, tandis que l'amplitude des pics 1 et

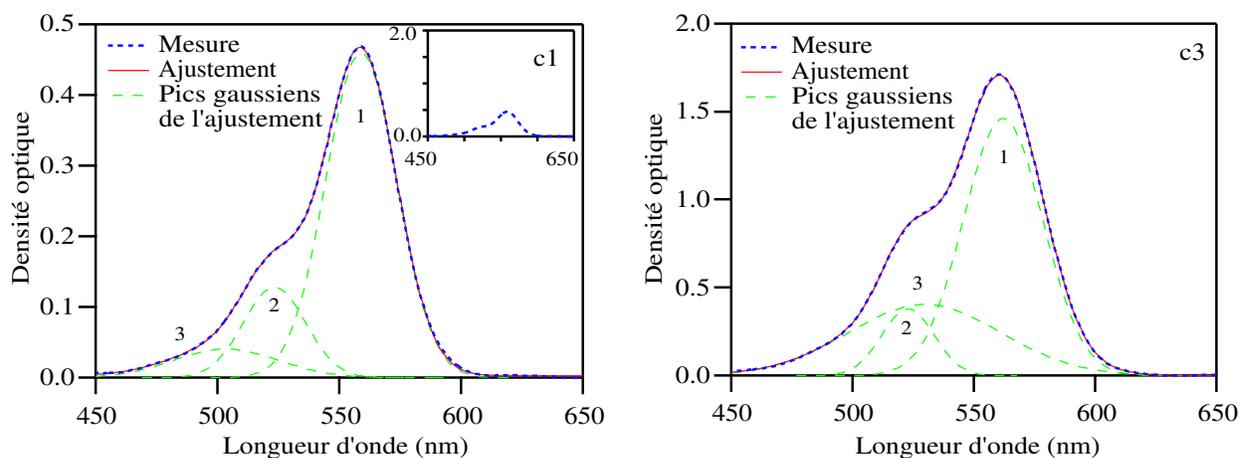


**Figure II.10.** Spectres d'absorption et de fluorescence de RhB/PMMA120 à deux concentrations différentes :  $c1 = 3.3 \times 10^{-2}$  mol/L,  $c3 = 9.5 \times 10^{-2}$  mol/L. La fluorescence est tracée en unités arbitraires, mais les spectres ayant été mesurés le même jour, les intensités relatives peuvent être comparées.

2 est multipliée par un facteur 3, lorsque la concentration est multipliée par 3, l'amplitude du pic 3, correspondant aux agrégats, est multipliée par 10. De plus, ce pic est largement décalé vers le rouge et agit ainsi beaucoup sur la valeur de l'absorption maximale. La différence de facteur multiplicatif observé précédemment sur l'absorption totale est expliqué par le fait que la composition n'est pas tout à fait la même : l'échantillon le plus concentré contient plus d'agrégats.

En effet, les molécules de colorant peuvent se trouver soit isolées, sous forme de monomères, soit groupées par deux, sous forme de dimères, soit tout simplement sous forme d'agrégats de plusieurs molécules. Chaque forme absorbe à une longueur d'onde différente, qui diminue avec le nombre de molécules qui se regroupent. Les pics 1 et 2, les plus intenses, correspondent aux monomères, les plus nombreuses dans le matériau, et les plus intéressantes car elles subissent moins de contraintes de leurs voisines et peuvent fluorescer librement. Le pic 3, vers le bleu par rapport au maximum d'absorption, apparaît en présence d'agrégats. Ce pic augmente avec la concentration de colorants, ce qui veut dire que plus la concentration est élevée, plus les molécules de colorant s'agrègent. Les agrégats absorbent une partie de la lumière et, comme l'activité des colorants d'un agrégat est bloquée par ses voisines, bien trop proches, la présence d'agrégats diminue l'efficacité de pompe des échantillons. La position du spectre est décalée vers le rouge et l'échantillon est moins efficace en fluorescence à cause de la réabsorption et du fait de la non fluorescence des dimères et agrégats [Sorek et al., 1995]. Nous pouvons voir la baisse d'efficacité de fluorescence sur la figure II.10 à droite.

La présence d'agrégats dans un matériau polymère dopé est donc néfaste pour les propriétés d'absorption et de fluorescence. Ils vont diminuer l'efficacité du faisceau pompe et d'émission de fluorescence. La concentration optimale des colorants dans la matrice est donc celle à la limite de la formation d'agrégats.



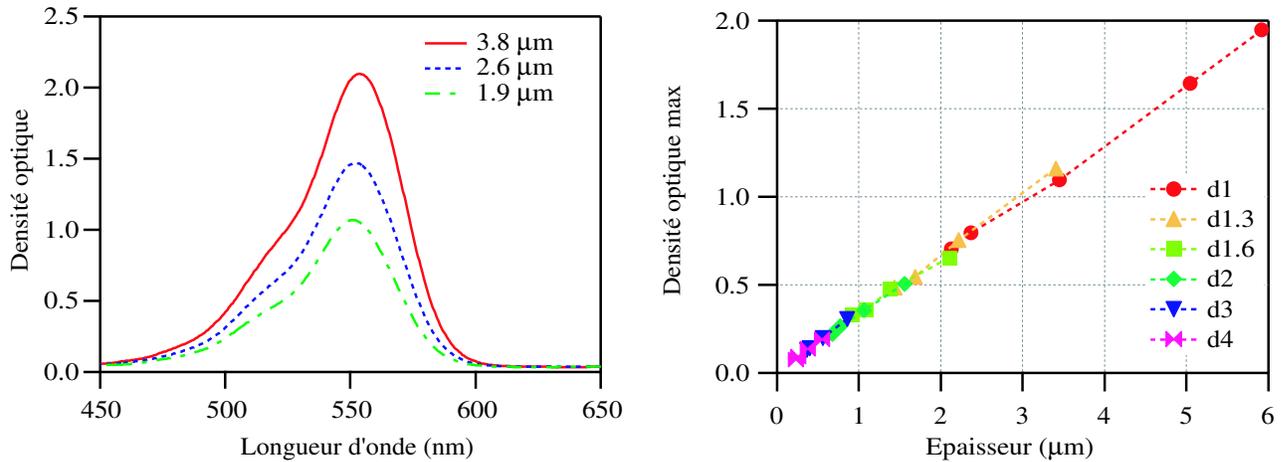
				Pic 1 - monomères			Pic 2 - monomères			Pic 3 - agrégats		
	DO max	$\lambda_{Abs}$ (nm)	$y_0 \times 10^{-3}$	$A_1 \times 10^{-2}$	$\lambda_1$ (nm)	$\sigma_1$ (nm)	$A_2 \times 10^{-2}$	$\lambda_2$ (nm)	$\sigma_2$ (nm)	$A_3 \times 10^{-2}$	$\lambda_3$ (nm)	$\sigma_3$ (nm)
c1	0.47	558.5	2.9 ( $\pm 0.1$ )	46 ( $\pm 0.1$ )	559.0 ( $\pm 0.1$ )	20.6 ( $\pm 0.1$ )	13 ( $\pm 1$ )	523.4 ( $\pm 0.1$ )	18.1 ( $\pm 0.3$ )	4.1 ( $\pm 0.4$ )	503.6 ( $\pm 3.5$ )	30 ( $\pm 2$ )
c3	1.7	560.5	1.6 ( $\pm 0.6$ )	146 ( $\pm 1$ )	562.1 ( $\pm 0.1$ )	23.1 ( $\pm 0.1$ )	38 ( $\pm 0.5$ )	522.9 ( $\pm 0.1$ )	15.3 ( $\pm 0.1$ )	40 ( $\pm 1$ )	529.9 ( $\pm 0.4$ )	44.2 ( $\pm 0.3$ )

**Figure II.11.** Ajustement multi-pic gaussien des spectres d'absorption de RhB/PMMA120 à deux concentrations différentes : à gauche,  $c1 = 3.3 \times 10^{-2}$  mol/L, et à droite,  $c3 = 9.5 \times 10^{-2}$  mol/L. En insert de la figure de gauche, se trouve le spectre de  $c1$  à la même échelle que  $c3$  à droite pour comparer l'amplitude des pics. On observe un ajustement avec trois pics gaussiens  $f(x) = y_0 + \sum_{i=1}^3 A_i \exp(-(x - \lambda_i)^2 / \sigma_i^2)$  pour chaque échantillon, dont les paramètres sont reportés dans le tableau sous les graphes. Les pics sont très similaires en amplitude et en largeur pour les deux échantillons, sauf le pic 3 décalé vers le rouge et dont l'amplitude est deux fois plus grande pour l'échantillon  $c3$ .

### II.1.c.2 Épaisseur

En plus de la concentration des colorants, un autre paramètre dû au dépôt des échantillons influence les propriétés spectrales : l'épaisseur de la couche mince. La valeur de l'absorption décroît avec l'épaisseur des couches minces puisque la quantité de molécules de colorant diminue. Ceci est illustré dans la figure II.12 à gauche, où sont représentés les spectres d'absorption du couple RhB/VTEOS à différentes épaisseurs.

Une grande série d'échantillons de RhB/MTEOS a été étudiée au cours de ces travaux. Cette série d'échantillons a été déposée à partir de solutions provenant d'une même solution mère diluée à plusieurs facteurs : 1 (la solution mère), 1.3, 1.6, 2, 3 et 4. Chaque solution a permis le dépôt de quatre paires d'échantillons aux vitesses de rotation 1000 rpm, 2000 rpm, 4000 rpm et 6000 rpm. La solution mère a aussi été déposée à 750 rpm. On a donc six séries



**Figure II.12.** Spectres d'absorption de RhB/VTEOS (à gauche) et absorption maximale d'échantillons de RhB/MTEOS à différentes dilutions (à droite) en fonction de l'épaisseur.

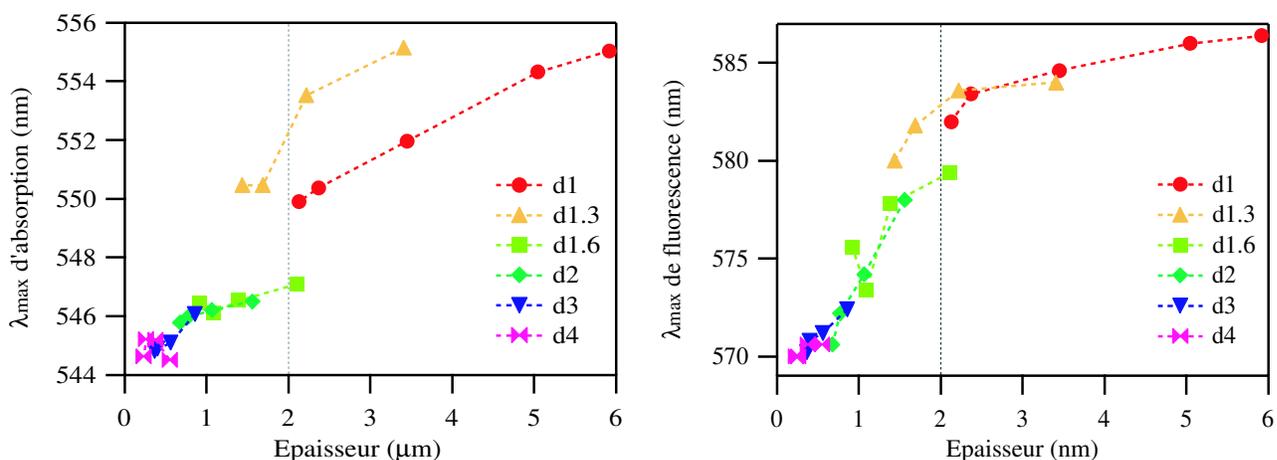
d'échantillons de solutions d'origine de dilution différente, dont l'épaisseur s'échelonne entre 6 μm et 250 nm, et se superpose aux extrêmes de chaque dilution. La solution mère est la plus visqueuse, donc les échantillons de la dilution 1 (d1) sont les plus épais. La dilution 4 (d4) donne les échantillons les plus fins. La concentration du colorant en fonction de la matrice reste la même pour toutes les séries. Seules l'épaisseur et la quantité de solvant piégé dans l'échantillon sont différentes.

La densité optique des échantillons le lendemain de leur dépôt s'échelonne en fonction de leur épaisseur (figure II.12 à droite). Le plus épais absorbe plus que le plus fin. De plus, les paires de deux échantillons identiques donnent des résultats similaires. Le dépôt des échantillons est bien reproductible et la concentration des colorants dans chaque dilution est identique car  $DO \propto Ce$ .

D'après la figure II.13 à gauche, la position du pic d'absorption des échantillons de cette grande série de RhB/MTEOS dépend de l'épaisseur des échantillons (décalage vers le bleu pour les échantillons plus fins), mais on peut remarquer une influence de la dilution de la solution d'origine des couches minces, ce qui attesterait d'une influence de la quantité de solvant encore présente dans la couche mince quelques jours après son dépôt. En particulier, la solution d1.3 se distingue des autres séries de dilution. Par contre, la position des spectres de fluorescence ne semble pas influencée par les différences de dilution des solutions d'origine (figure II.13 à droite). La largeur à mi-hauteur des spectres de fluorescence pour tous les échantillons est par ailleurs autour de  $41 \pm 2$  nm.

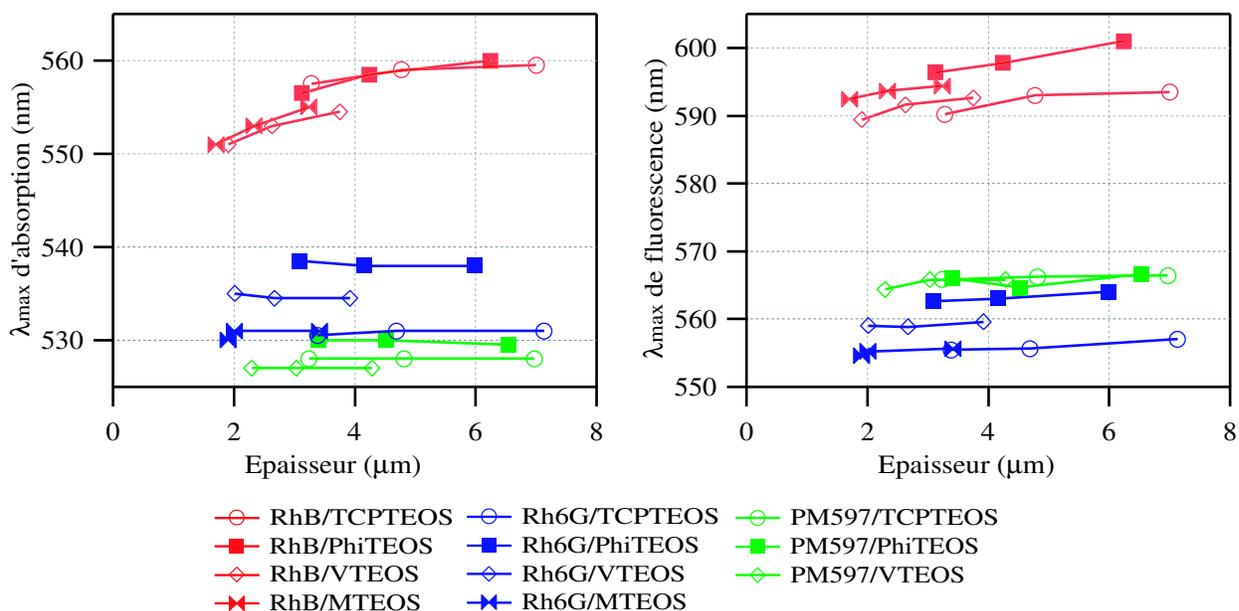
L'effet dû à l'épaisseur des échantillons semble plus marqué pour des échantillons dont l'épaisseur est inférieure à 2 μm.

En comparant trois colorants (RhB, Rh6G et PM597) dopés dans quatre matrices sol-gels différentes d'épaisseur entre 2 et 7 μm, on observe aussi des variations. Les paramètres spectraux de la RhB semblent systématiquement influencés de la même manière par la différence d'épaisseur d'échantillons identiques (figure II.14). De plus, les spectres d'absorption et de



**Figure II.13.** Longueurs d'onde d'absorption (à gauche) et de fluorescence (à droite) maximales de RhB/MTEOS en fonction de l'épaisseur et de la dilution de la solution d'origine des échantillons.

fluorescence d'échantillons dopés RhB sont légèrement décalés vers le bleu quand l'épaisseur est plus faible, tout autre paramètre de synthèse et de dépôt étant identique par ailleurs. Par contre, ceci n'est pas valable pour la Rh6G et le PM597 pour lesquels les positions des spectres sont indépendantes de l'épaisseur, pour des épaisseurs supérieures à 2  $\mu\text{m}$ . Des effets dûs à l'épaisseur pourraient apparaître pour des échantillons plus fins.



**Figure II.14.** Évolution des longueurs d'onde d'absorption et de fluorescence maximales en fonction de l'épaisseur pour la RhB, la Rh6G et le PM597 dopants les matrices sol-gels TCPTEOS, PhiTEOS, VTEOS, et MTEOS.

## II.1.d Évolution en fonction de l'âge et du temps de séchage

Le suivi en fonction du temps des paramètres spectraux nous donne une idée de la stabilité des couples colorant-matrice au cours du temps. Juste après le dépôt, la grande variation des paramètres spectraux est due au solvant résiduel dans la couche mince qui s'évapore au cours du temps.

Le temps de séchage en étuve au moment de la synthèse permet de sécher la couche mince nouvellement déposée en évaporant le solvant à température élevée (90°C pour les PMMA, 100-110°C pour les sol-gels). Il se pose le problème de la durée de ce passage en étuve et de la résistance des colorants à ces températures élevées. Une étude complémentaire a donc été effectuée en faisant varier le temps de séchage des couches minces.

### II.1.d.1 Évolution en fonction du temps

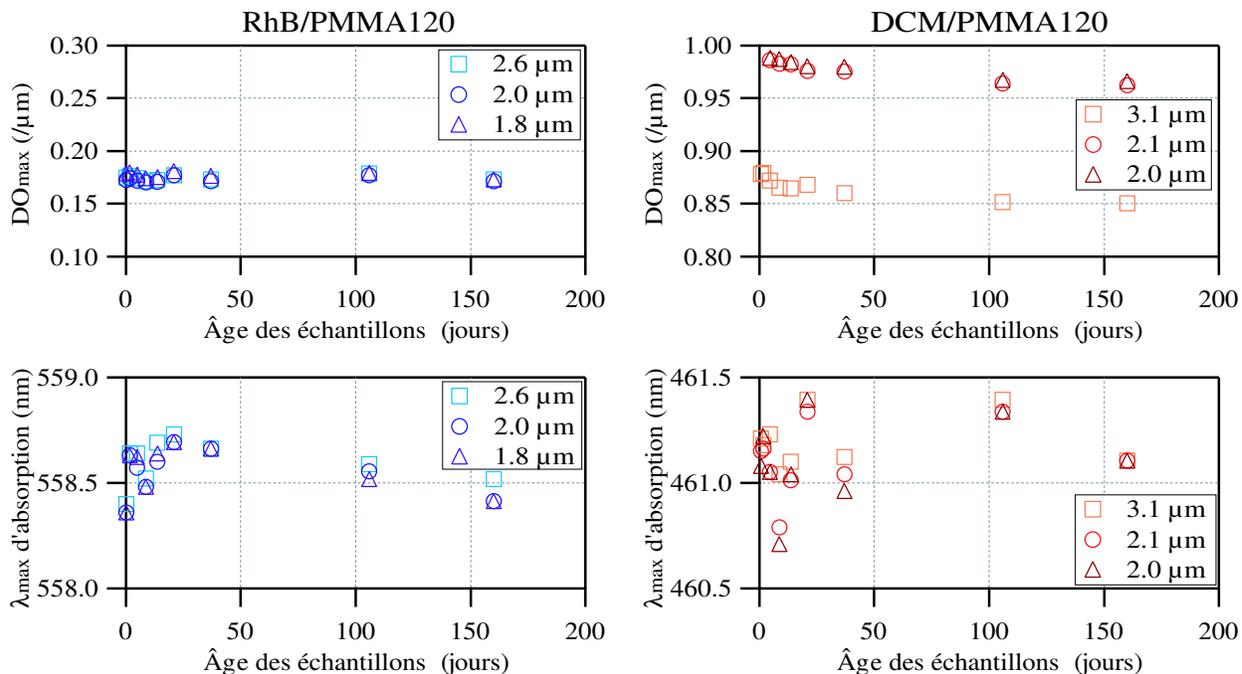
L'étude de l'évolution des paramètres spectraux au cours du temps a été faite sur deux groupes de couple colorant-matrice différents : l'un à base d'une matrice plastique (PMMA120) et l'autre à base de matrices sol-gels (MTEOS). Entre les mesures, les échantillons ont été stockés à l'abri de la lumière.

#### Les matrices organiques

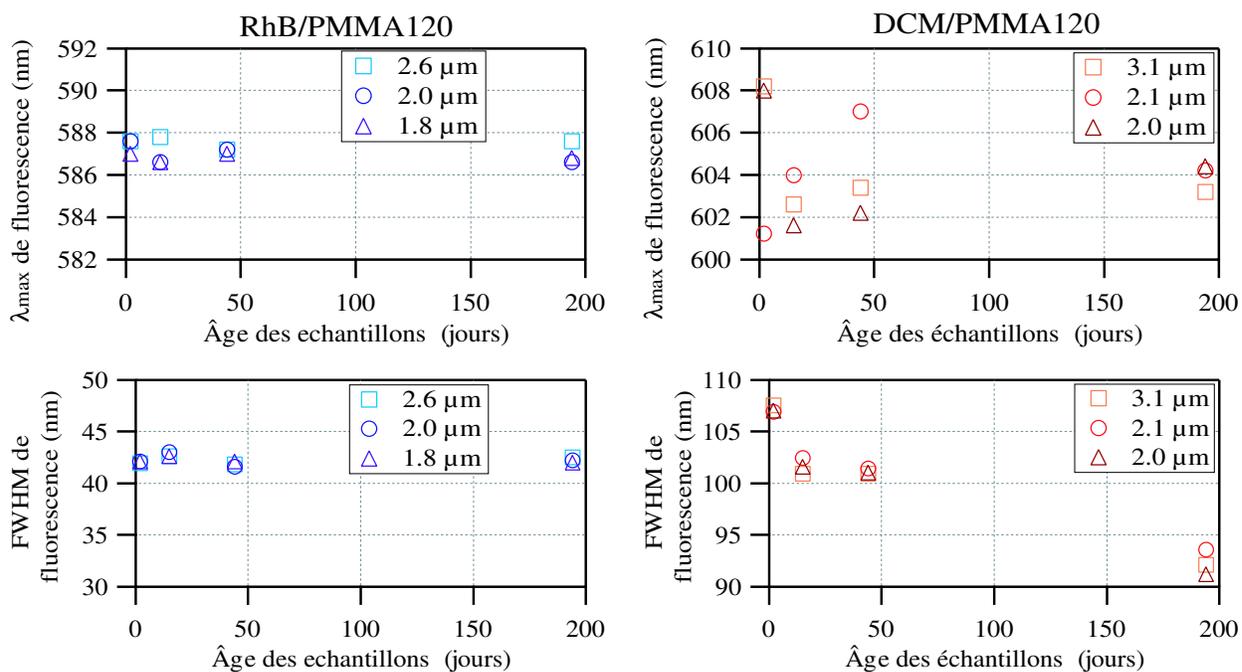
Les colorants (RhB et DCM) insérés dans le PMMA120 ont été étudiés au cours du temps en densité optique maximale et en longueur d'onde d'absorption maximale (figure II.15), en longueur d'onde de fluorescence maximale et en largeur à mi-hauteur du spectre de fluorescence (figure II.16). La Rhodamine B dans le PMMA120 reste très stable au cours du temps, aucun des paramètres étudiés ne varie significativement au cours du temps. Par contre, pour le DCM/PMMA120, de légères variations sont visibles.

La densité optique maximale du DCM/PMMA120 présente une légère chute continue au cours du temps. Ceci montre que les molécules DCM se dégradent au cours du temps après le dépôt des couches minces. Il faut noter que la différence d'absorption maximale normalisée par l'épaisseur pour l'échantillon de 3.1  $\mu\text{m}$  provient très probablement d'une incertitude sur la mesure de l'épaisseur de cet échantillon.

La longueur d'onde d'absorption maximale du DCM/PMMA120 comme celle du RhB/PMMA120 ne varie pas avec l'âge de l'échantillon. La longueur d'onde de fluorescence maximale non plus ne varie pas au cours du temps, même s'il y a une plus grande incertitude sur la détermination de la position du pic dans le cas du DCM. Cette incertitude provient du fait que le spectre de fluorescence du DCM est très large (100 nm à mi-hauteur) donc le haut du pic est assez plat. Le fait que la position des pics d'absorption et de fluorescence reste stable signifie que l'environnement de la molécule ne change pas au cours du temps.



**Figure II.15.** Évolution de la densité optique maximale (en haut) et de la longueur d'onde d'absorption maximale (en bas) en fonction de l'âge des échantillons RhB (à gauche) et DCM (à droite) /PMMA120.



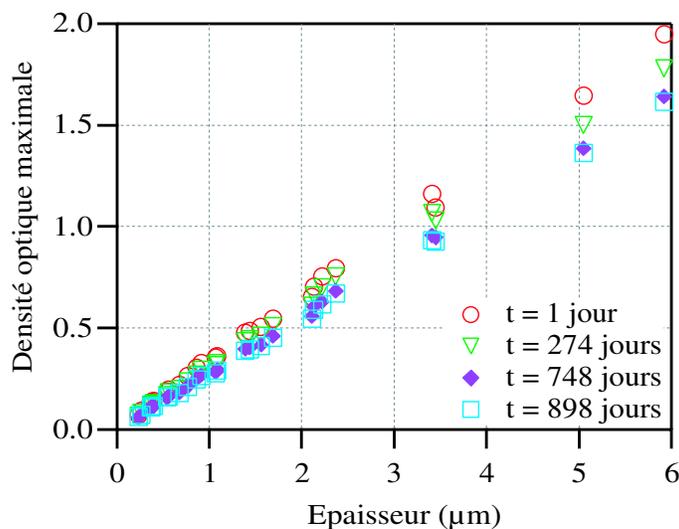
**Figure II.16.** Évolution de la longueur d'onde de fluorescence maximale à excitation de 532 nm (en haut) et de la largeur à mi-hauteur (en bas) en fonction de l'âge des échantillons RhB (à gauche) et DCM (à droite) /PMMA120.

La largeur à mi-hauteur du spectre de fluorescence est invariante au cours du temps dans le cas de la RhB, mais pour le DCM, celle-ci a diminué d'une quinzaine de nanomètres au bout de 200 jours. Ceci peut s'expliquer par une baisse de l'intensité de fluorescence de l'échantillon au cours du temps. Nous avons observé précédemment la diminution de l'absorption des échantillons DCM/PMMA120, qui s'explique par une perte de colorants actifs (par blanchiment), ce qui se traduit logiquement par une perte d'intensité de fluorescence, et donc, une diminution de la largeur à mi-hauteur du spectre de fluorescence.

### Les matrices sol-gels

Les paramètres des spectres d'absorption de la grande série d'échantillons RhB/MTEOS évoquée dans le paragraphe précédent II.1.c.2 ont été suivis pendant deux ans et demi. À partir d'une solution mère (dilution 1 notée d1), plusieurs solutions filles (d1.3, d1.6, d2, d3 et d4) ont été obtenues par dilution de d1 d'un facteur respectivement 1.3, 1.6, 2, 3 et 4. Chaque solution a permis le dépôt d'échantillons à des vitesses de rotation de la tournette différentes. Une série d'échantillons obtenue à partir d'une même solution mère a donc été déposée, avec des épaisseurs s'étalant de 250 nm à 6  $\mu\text{m}$ . Il faut noter que l'épaisseur des échantillons les plus épais d'une dilution se superposent avec celle des plus fins de la dilution inférieure (par exemple entre d2 et d1.6), pour vérifier l'effet de la dilution sur les caractéristiques des échantillons.

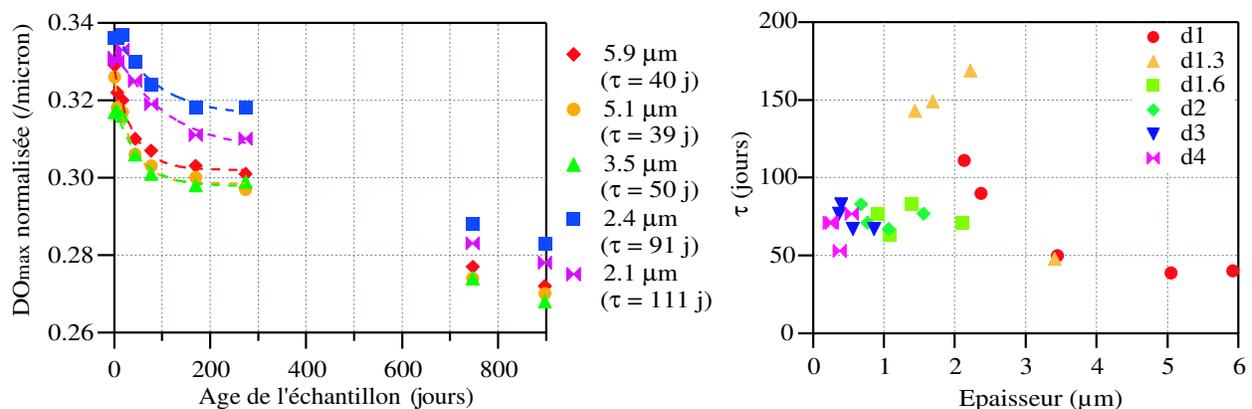
La densité optique des couches minces de RhB/MTEOS diminue au cours du temps comme le montre la figure II.17. La baisse de l'absorption est plus marquée pour les échantillons les plus épais que pour les échantillons les plus fins, ce qui est logique vu qu'il y a plus de molécules de colorant dans un échantillon et donc que, pour un même taux de perte, la quantité de molécules est plus importante.



**Figure II.17.** Densité optique maximale en fonction de l'épaisseur à  $t = 1, 274, 748$  et  $898$  jours après le dépôt des échantillons RhB/MTEOS.

La densité optique maximale normalisée par l'épaisseur des échantillons montre une nette décroissance au cours du temps. Dans la figure II.18 à gauche, la décroissance des échantillons

de dilution d1 est représentée. La décroissance des échantillons des autres dilutions est tout à fait analogue. Des ajustements monoexponentiels ont été effectués sur ces courbes de décroissance, en ne tenant pas compte des deux derniers points de mesure qui présentent une chute importante (relativement à l'échelle choisie pour la figure). La chute de la valeur de ces derniers points, relevés un an après les précédents, est probablement due à un "accident de stockage" : ils ont été gardés à l'abri de la lumière dans une salle climatisée, mais peut-être la canicule de l'été 2003, pendant laquelle la climatisation du bâtiment avait justement été coupée, a-t-elle engendrée une dégradation supplémentaire des molécules de colorant. Le fait que le dernier point de mesure marque aussi une chute nette de la densité optique et ne reprend pas la queue de l'exponentielle, implique un changement de régime de diminution que l'on n'explique pas pour le moment. Mais avant cet "accident", nous remarquons que la densité optique des couches minces de RhB/MTEOS de la dilution 1 a chuté seulement de moins de 10% en six mois avant de se stabiliser, ce qui est tout de même faible. Pour les autres dilutions, la chute de la densité optique est autour de 10% en six mois avant stabilisation.

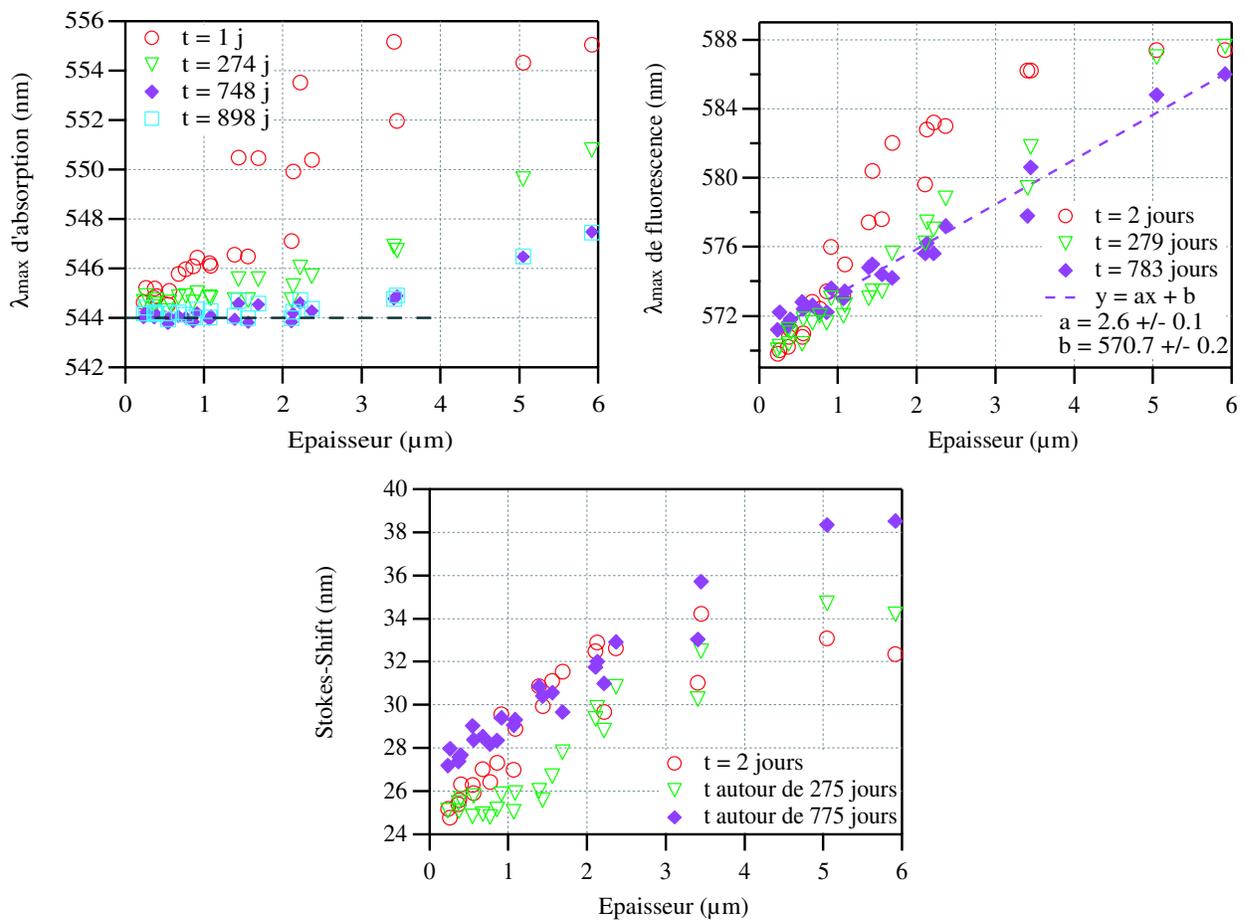


**Figure II.18.** Évolution du maximum d'absorption normalisé par l'épaisseur du RhB/MTEOS, dilution d1, en fonction de l'âge des échantillons à gauche. Les courbes ont été ajustées par des monoexponentielles en omettant le dernier point de mesure. Les constantes de temps  $\tau$  sont exprimées en jours (j). Les constantes de temps des décroissances de toutes les dilutions sont reportées en fonction de l'épaisseur des échantillons dans le graphe de droite.

Les constantes de temps  $\tau$  obtenues avec l'ajustement monoexponentiel  $f(t) = Abs_{\infty} + Ae^{-\frac{t}{\tau}}$  sont regroupés dans la figure II.18 à droite. Au-dessus de 3  $\mu\text{m}$ , les constantes de temps de décroissance de l'absorption sont autour de 40-50 jours. Par contre, au-dessous de 3  $\mu\text{m}$ , les constantes de temps tournent autour de 75 jours. On remarque que la plupart des  $\tau$  de la dilution d1.3 sont particulièrement élevés, centrés autour de 75 jours, par rapport aux autres. Peut-être que cet écart provient du même problème vu sur la longueur d'onde d'absorption maximale en fonction de l'épaisseur des échantillons (figure II.13 à gauche), où la dilution 1.3 se détache de même des autres dilutions.

La position des pics d'absorption et de fluorescence des échantillons se décale vers le bleu au cours du temps. Ce décalage du spectre tend vers une valeur limite (figure II.19 en haut

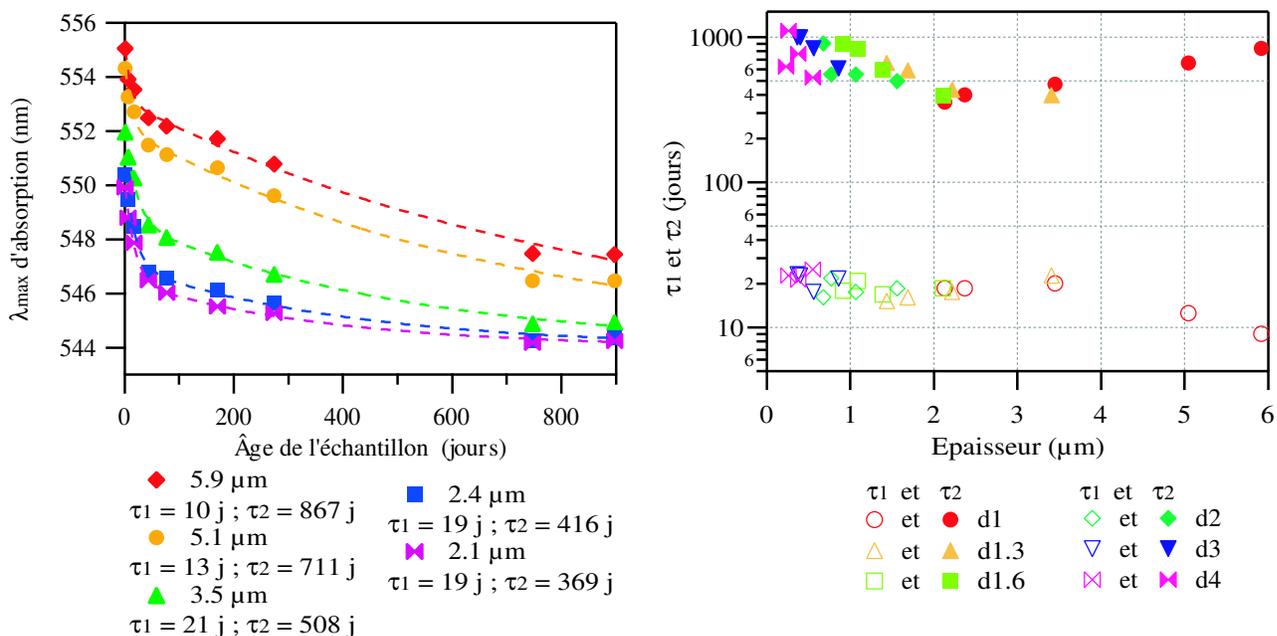
à gauche), où sont représentées les longueurs d'onde d'absorption maximale en fonction de l'épaisseur des échantillons au lendemain du dépôt des échantillons, 274, 748 et 898 jours après. Le spectre des échantillons les plus fins s'est décalé au cours du temps jusqu'à atteindre la valeur limite de 544.0 nm. Celui des plus épais ( $> 3 \mu\text{m}$ ) semble se stabiliser selon une droite pour laquelle la longueur d'onde d'absorption maximale se décale vers le bleu avec une épaisseur croissante. Ceci montre que l'environnement de la molécule se stabilise au cours du temps vers un environnement limite, mais pour les échantillons les plus épais, un effet d'épaisseur entre en jeu. Le solvant emprisonné dans la couche mince s'évapore au fur et à mesure jusqu'à ce qu'il n'y en ait plus, et ne laisse plus que la structure sol-gel, l'environnement limite. Plus l'échantillon est épais plus il y a de solvant emprisonné, et plus il faut de temps pour qu'il s'évapore totalement.



**Figure II.19.** Longueurs d'onde d'absorption (en haut à gauche) et de fluorescence (en haut à droite) maximales et Stokes-Shift (en bas) au 1e, autour du 275e et du 775e jour et jusqu'à 900 jours pour l'absorption, en fonction de l'épaisseur des échantillons RhB/MTEOS.

La décroissance de la longueur d'onde de fluorescence maximale ne présente par contre pas la même allure. Les positions des pics de fluorescence tendent à s'échelonner le long d'une droite en fonction de l'épaisseur (figure II.19 en haut à droite). L'explication est la même que pour la longueur d'onde d'absorption : le solvant s'évapore jusqu'à ce qu'il n'y

en ait plus. L'environnement des colorants est stabilisé, et la fluorescence s'échelonne en fonction de l'épaisseur de l'échantillon car plus l'échantillon est épais, plus la fluorescence est réabsorbée et le spectre décalé vers le rouge. Le Stokes-Shift en fonction de l'épaisseur des échantillons reste, par contre, sensiblement égal au cours du temps (figure II.19 en bas). Pour les échantillons les plus épais et les plus fins, le Stokes-Shift augmente légèrement, mais celui-ci reste stable pour la plupart des échantillons, ceux dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 3  $\mu\text{m}$ .



**Figure II.20.** Évolution de la longueur d'onde d'absorption maximale en fonction de l'âge des échantillons de RhB/MTEOS de la dilution d1 (à gauche). Les courbes ont été ajustées par des biexponentielles  $f(t) = \lambda_{\infty} + A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$ , où on a fixé  $\lambda_{\infty} = 544 \text{ nm}$ . Les constantes de temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont exprimées en jours (j). Elles sont tracées dans le graphe de droite pour tous les échantillons RhB/MTEOS en fonction de l'épaisseur et de la dilution de la solution d'origine.

L'allure de la décroissance de la longueur d'onde d'absorption maximale au cours du temps est représentée figure II.20 à gauche pour les échantillons de la dilution d1. Les mêmes allures de décroissance ont été obtenues pour les autres dilutions. L'évolution de la longueur d'onde d'absorption maximale des échantillons en fonction de leur âge est de type biexponentiel :  $f(t) = \lambda_{\infty} + A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$ , où  $\lambda_{\infty}$  a été déterminé à partir de la figure II.19. Il faut remarquer que le fait que les derniers points de mesure soient dans la continuité des précédents dans le cas de la position des spectres, prouve que l'environnement des colorants est resté stable malgré "l'accident de stockage" mis en évidence par la chute de la densité optique.

Les constantes de temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$  des ajustements biexponentiels effectués sur les décroissances des longueurs d'onde d'absorption maximale de tous les échantillons de la grande série de RhB/MTEOS, sont représentées sur la figure II.20 à droite en fonction de leur épaisseur

et de la dilution de leur solution d'origine.

Nous avons émis l'hypothèse que l'évolution des propriétés spectrales (position des pics) des matériaux est due à l'évaporation au cours du temps du solvant emprisonné dans les couches minces.

Deshpande *et al.* ont étudié le vieillissement de matériaux sol-gels massifs synthétisés par trois méthodes différentes et dopés de Rh6G par trempage du gel dans une solution aqueuse avant séchage [Deshpande and Panhalkar, 2002]. Ils n'observent aucune variation de la position des pics d'absorption et de fluorescence. Par contre, la transmission de leur matériau diminue au cours du temps, jusqu'à un bloc blanc non-transparent deux ans après la synthèse pour un type de matériau. Après trempage de ce dernier type de matériau dans de l'eau distillée, le niveau de transmission initiale a pu être récupéré, mais dès que l'eau s'évapore à nouveau, le taux de transmission diminue. La perte de transmission est donc due à l'évaporation des solvants des pores de la matrice.

Ils n'ont pas observé de variation de la position des pics d'absorption et de fluorescence, mais nous avons vu précédemment que la Rhodamine B était plus sensible à son environnement que la Rhodamine 6G. De plus, ils ont étudié le vieillissement d'échantillons massifs, or la structure des couches minces peut être différente, notamment pour les échantillons de moins de 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, et donc l'évolution des couches minces peut présenter des différences. Il serait intéressant de prendre un de nos échantillons et de le tremper dans un solvant adapté et de regarder si ses propriétés spectrales sont restituées, que ce soit dans la position des pics ou en terme de densité optique.

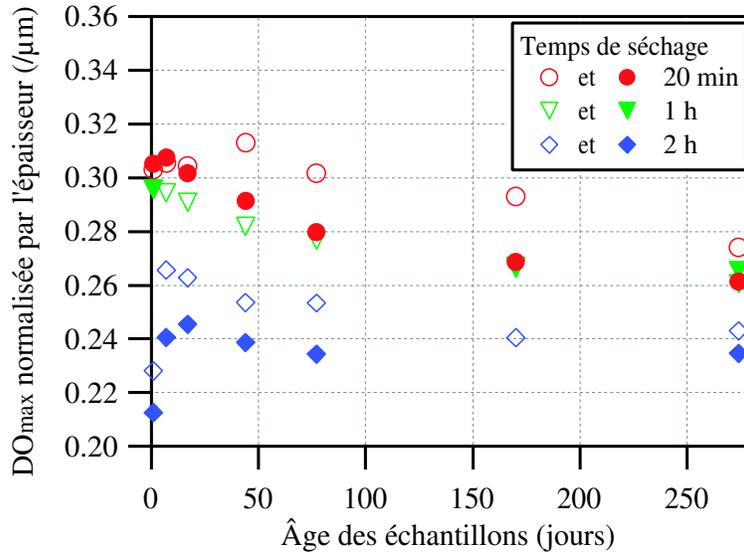
Nous avons montré qu'il est nécessaire de vérifier l'évolution des paramètres spectraux au cours du temps. La matrice PMMA120 reste stable dans le temps (à l'échelle de nos mesures), mais les colorants la dopant peuvent avoir des propriétés qui s'altèrent au cours du temps, comme le DCM. Le MTEOS est une matrice qui évolue beaucoup au cours du temps à cause de l'évaporation graduelle du solvant.

Il semblerait donc que le temps de stabilisation des propriétés spectrales des matériaux organiques soient plus rapides que pour les matériaux sol-gels.

### II.1.d.2 Temps de séchage

Différents échantillons de RhB/MTEOS déposés avec des paramètres exactement similaires sauf pour le temps de séchage en étuve ont été caractérisés spectralement au cours du temps. L'évolution de l'absorption maximale normalisée par l'épaisseur des différents échantillons est représentée figure II.21. Les échantillons séchés pendant 2 heures sont plus transparents que ceux séchés pendant 20 minutes et 1 heure. Par contre, on remarque que leur absorption est déjà relativement stabilisée, contrairement aux autres, qui montrent une décroissance.

Les longueurs d'onde d'absorption et de fluorescence maximales en fonction de l'âge des échantillons sont représentées dans la figure II.22. À gauche, les décroissances de la longueur d'onde d'absorption sont ajustées par des exponentielles, soit doubles pour les échantillons



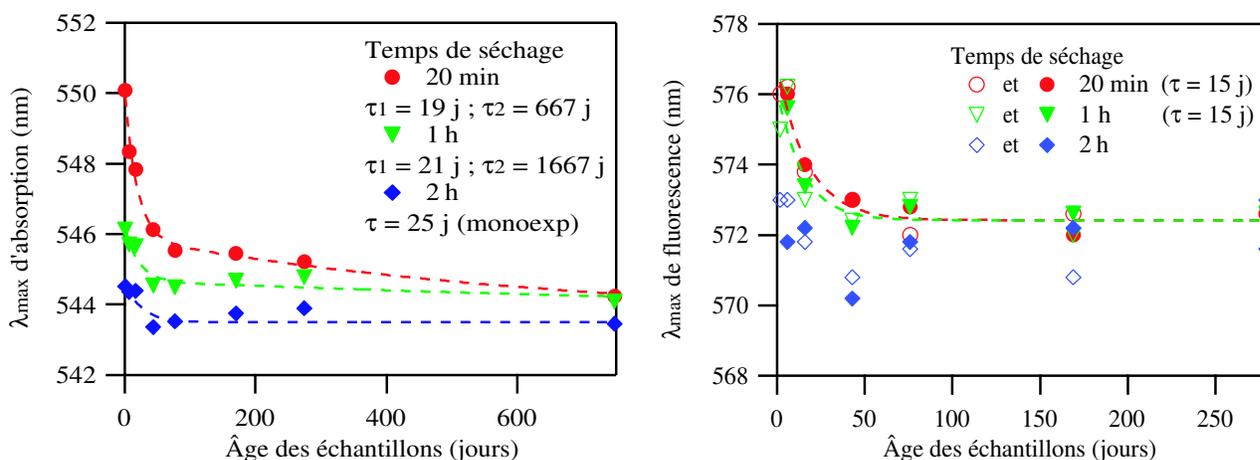
**Figure II.21.** Évolution de l'absorption maximale en fonction de l'âge d'échantillons de RhB/MTEOS séchés à des temps différents.

séchés 20 min et 1 h :  $f(t) = \lambda_{\infty} + A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$ , soit simples pour l'échantillon séché pendant 2 h :  $f(t) = \lambda_{\infty} + A e^{-\frac{t}{\tau}}$ . À droite, seuls les échantillons séchés en étuve pendant 20 minutes et 1 heure présentent une décroissance de la fluorescence qui a été ajustée par une exponentielle. Ceux séchés pendant 2 heures sont déjà stabilisés en terme de position du pic de fluorescence. On remarque de même que tous les échantillons, quel que soit leur temps de séchage, tendent vers les mêmes propriétés de fluorescence, ce qui n'est pas le cas pour les propriétés d'absorption.

En effet, la longueur d'onde d'absorption maximale semble se stabiliser à une valeur plus décalée vers le bleu pour l'échantillon séché pendant 2 h que pour les deux autres échantillons. De plus, la constante de temps longue de l'ajustement exponentiel croît lorsque le temps de séchage augmente (pour l'ajustement monoexponentiel, on peut considérer que  $\tau_2$  est infini ou  $\tau_1$  nul) tandis que la constante de temps courte reste similaire. Ceci montre qu'à long terme, les échantillons évoluent différemment selon les conditions de séchage au moment de leur dépôt. Plus le temps de séchage est court, plus l'échantillon voit ses propriétés spectrales évoluer à long terme. Le solvant résiduel, en quantité plus importante, met plus de temps à s'évaporer.

Le temps de séchage en étuve agit sur l'évaporation du solvant après le dépôt de la couche mince. Plus le temps de séchage est long, plus le solvant a de chance d'être complètement évaporé. Ceci peut expliquer pourquoi les paramètres des échantillons séchés 2 heures sont plus stabilisés que ceux des échantillons séchés moins longtemps.

Nous avons aussi fait des mesures de différence de temps de séchage (30 min et 1h35min) pour RhB/VTEOS ( $2.6 \mu\text{m}$ ), Rh6G/VTEOS ( $2.6 \mu\text{m}$ ) et PM597/VTEOS ( $3 \mu\text{m}$ ). Il n'y a aucune différence en absorption maximale et dans la position du pic d'absorption pour Rh6G et PM597. Par contre, la dégradation de la RhB est plus importante quand le temps



**Figure II.22.** Évolution de la longueur d'onde d'absorption (à gauche) et de la fluorescence (à droite) maximales en fonction de l'âge et du temps de séchage des échantillons RhB/MTEOS. Les courbes de l'absorption ont été ajustées avec des biexponentielles pour les échantillons séchés 20 min et 1 h, et avec une monoexponentielle pour l'échantillon séché 2 h. Les courbes de la fluorescence ont été ajustées par des monoexponentielles, sauf celle de l'échantillon séché 2 h, qui n'a pas pu être ajustée car la position du pic se stabilise très rapidement.

de séchage est augmenté. Le pic d'absorption de l'échantillon séché à 100°C pendant 1h35min, est décalé de 5 nm vers le bleu par rapport à l'échantillon identique séché pendant 30 min. De plus, son pouvoir d'absorption est diminué d'un tiers.

Temps de séchage	RhB (2.6 $\mu m$ )		Rh6G (2.6 $\mu m$ )		PM597 (3 $\mu m$ )	
	$Abs_{max}$	$\lambda_{Abs}$	$Abs_{max}$	$\lambda_{Abs}$	$Abs_{max}$	$\lambda_{Abs}$
30 min	1.45	552	0.184	534.5	0.148	527
1 h 35 min	0.924	548	0.168	535.5	0.144	527

**Tableau II.3.** Absorption maximale et longueur d'onde d'absorption maximale des échantillons sol-gels de RhB, Rh6G et PM597 dopants du VTEOS.

La Rhodamine B est très sensible à la température et à la présence de solvant résiduel dans les matrices sol-gels. La Rh6G et surtout le PM597 y sont, par contre, plus insensibles.

### II.1.e Mélanges de colorants

L'utilisation de mélanges de colorants permet de moduler les propriétés spectrales des matériaux. En effet, si deux types de colorants, tels que le spectre de fluorescence de l'un se superpose au spectre d'absorption de l'autre, sont insérés dans une matrice, il peut y avoir transfert d'énergie du colorant donneur au colorant accepteur. L'utilisation de mélanges de colorants peut permettre ainsi d'augmenter la section efficace d'absorption d'un colorant à une longueur d'onde donnée à l'aide d'un colorant donneur, et donc d'augmenter son efficacité

de fluorescence. Une autre possibilité des mélanges de colorant est d'augmenter la largeur de la bande de fluorescence pour pouvoir accorder la longueur d'onde d'émission sur une plus grande plage de longueurs d'onde.

### II.1.e.1 Échantillons massifs

Des mélanges de colorant ont été étudiés dans des échantillons sol-gels massifs. Un mélange de RhB et de Péry Red avec des proportions différentes, mais totalisant une concentration de colorant de  $2 \times 10^{-4}$  mol/L, dope une matrice de MTEOS dans des échantillons massifs de 1 cm d'épaisseur. Cette étude, faite en collaboration avec Nhung Tran Hong du Centre National de Sciences et Technologies de Hanoi, a fait l'objet d'une publication [Tran et al., 2004].

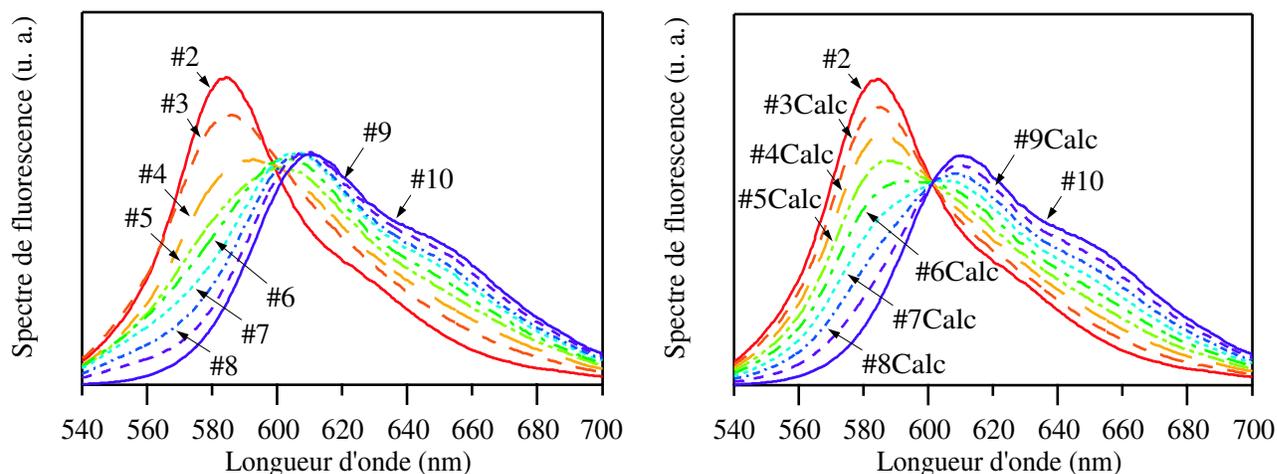
Les concentrations de colorant de chaque échantillon et les paramètres de fluorescence, longueur d'onde de fluorescence maximale  $\lambda_{Fl}$  et largeur à mi-hauteur  $FWHM_{Fl}$ , sont reportés dans le tableau II.4. Les données sont reprises dans l'Annexe A.4.

N°	Concentration RhB ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	Concentration Péry Red ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM (nm)	$\lambda_{Fl}$ Calc max (nm)	FWHM Calc (nm)
#1	1.00	0.00	582.6	45.7	-	-
#2	2.00	0.00	584.4	44.9	-	-
#3	1.75	0.25	586.0	60.8	585.4	52.6
#4	1.50	0.50	592.8	70.5	586.0	61.0
#5	1.25	0.75	602.4	74.9	587.2	69.8
#6	1.00	1.00	603.2	74.7	592.2	79.0
#7	0.75	1.25	606.6	73.0	604.2	81.1
#8	0.50	1.50	606.8	71.6	608.0	79.0
#9	0.25	1.75	609.2	71.5	609.0	74.8
#10	0.00	2.00	610.8	72.4	-	-
#11	0.00	1.00	610.2	71.9	-	-
#12	0.00	0.50	610.0	71.0	-	-

**Tableau II.4.** Paramètres mesurés de fluorescence de RhB-Péry Red/MTEOS massif en fonction des concentrations.

Les spectres de fluorescence des différentes proportions de mélange sont illustrés dans la figure II.23 à gauche. Dans le cas où la contribution de chaque colorant est linéaire, on peut calculer des spectres de fluorescence de toutes les combinaisons de mélange en calculant les proportions par rapport aux spectres de fluorescence des échantillons ne contenant qu'un seul colorant. Par exemple, l'échantillon #4 contenant  $1.25 \times 10^{-4}$  mol/L de RhB et  $0.5 \times 10^{-4}$  mol/L de Péry Red est la somme pondérée des spectres #2 ( $2 \times 10^{-4}$  mol/L de RhB) à une proportion de 75% et #10 ( $2 \times 10^{-4}$  mol/L de Péry Red) à une proportion de 25%.

L'ensemble des spectres calculés et les deux spectres originaux #2 et #10 sont représentés figure II.23 à droite. Les paramètres de fluorescence des spectres calculés sont aussi reportés dans le tableau II.4.



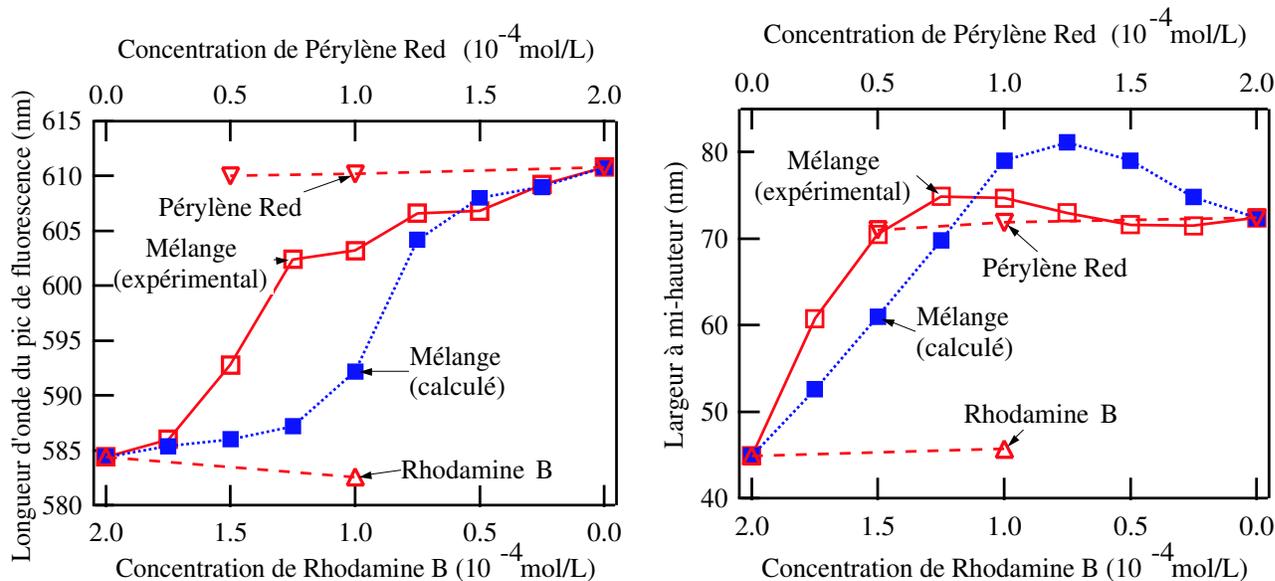
**Figure II.23.** Spectres de fluorescence mesurés (à gauche) et calculés (à droite) d'un mélange de colorants RhB/Péry Red inséré dans une matrice sol-gel MTEOS.

On remarque tout de suite que l'allure des spectres calculés ne correspond pas aux spectres expérimentaux. Les spectres calculés par somme linéaire passent tous par un point isobestique, invariant en fonction des proportions du mélange. Ce point est absent des mesures expérimentales, ce qui veut dire qu'il y a un effet non-linéaire dû aux interactions entre les deux espèces de colorant.

En effet, il peut y avoir transfert d'énergie d'un colorant "donneur" à un colorant "accepteur", dont le spectre d'absorption se superpose au spectre de fluorescence du premier colorant. C'est le cas du mélange RhB/Péry Red : la RhB est le colorant donneur, qui transfère son énergie au Péry Red, colorant accepteur. On observe expérimentalement ce phénomène notamment par l'absence de point isobestique sur l'ensemble des spectres de chaque combinaison de mélange, et en étudiant l'évolution de la longueur d'onde d'intensité maximum et de la largeur à mi-hauteur du spectre de fluorescence, comparée à des spectres calculés par combinaison linéaire et aux spectres d'échantillons dopés par un seul colorant (voir figure II.24).

La longueur d'onde du pic de fluorescence augmente plus vite avec la concentration de Péry Red que le calcul linéaire en concentration relative ne le prévoit. Le mélange se comporte donc plus rapidement comme un échantillon dopé uniquement avec du Péry Red. La fluorescence du Péry Red est donc majoritaire par rapport à celle de RhB, même pour l'échantillon #5 dopé en majorité par de la RhB. Pourtant, la RhB absorbe mieux à 532 nm et fluoresce plus efficacement que le Péry Red. Cette domination du Péry Red s'explique par le fait que la fluorescence de la RhB contribue à l'excitation du Péry Red. Elle est donc diminuée en sortie de l'échantillon, mais augmente la proportion de Péry Red qui fluoresce.

On observe ce même phénomène en étudiant l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic de fluorescence en fonction de la concentration des colorants. Le calcul prédit un



**Figure II.24.** Longueur d'onde de fluorescence maximum (à gauche) et largeur à mi-hauteur (à droite) en fonction de la concentration en colorants.

élargissement du spectre de fluorescence régulier jusqu'à une valeur supérieure à la largeur du spectre du Péry Red seul. L'expérience montre que la largeur à mi-hauteur du spectre des mélanges augmente en effet avec l'augmentation du taux de Péry Red, mais plus rapidement, et culmine à une valeur inférieure de concentration en RhB. On observe donc bien un élargissement du spectre de fluorescence, mais pas aussi important que le donne le calcul linéaire et surtout déplacé vers une plus grande proportion de RhB. Les mélanges, dès 37.5% de dopage avec du Péry Red, possèdent déjà les propriétés spectrales des échantillons Péry Red seul. Ceci indique que l'action de la RhB est masquée par la présence du Péry Red, et en fait contribue à augmenter l'action du Péry Red par transfert d'énergie.

La combinaison de concentration de colorants qui présente les meilleurs paramètres pour une future application laser à grande accordabilité sont donc ceux pour lesquels la bande de fluorescence est la plus large. Il s'agit de l'échantillon #5 qui correspond au dopage de RhB à  $1.25 \times 10^{-4}$  mol/L et de Péry Red à  $0.75 \times 10^{-4}$  mol/L (RhB 62.5% – Péry Red 37.5%).

Un autre mélange de colorants en échantillons massifs a été étudié et présente des résultats similaires : un mélange de PM567 (colorant donneur) et de PM597 (colorant accepteur). Les données expérimentales et les figures associées sont rassemblées dans l'annexe A.4.

Ce mélange présente les mêmes caractéristiques que le mélange RhB/Péry Red : le pic de fluorescence des échantillons de concentration relative de PM597 augmentant, se décale vers celui d'échantillons dopés uniquement de PM597 plus rapidement que le calcul linéaire en concentration relative ne le préconise. De même, la largeur à mi-hauteur de tous les échantillons mélange est similaire à celle des échantillons dopés PM597 uniquement.

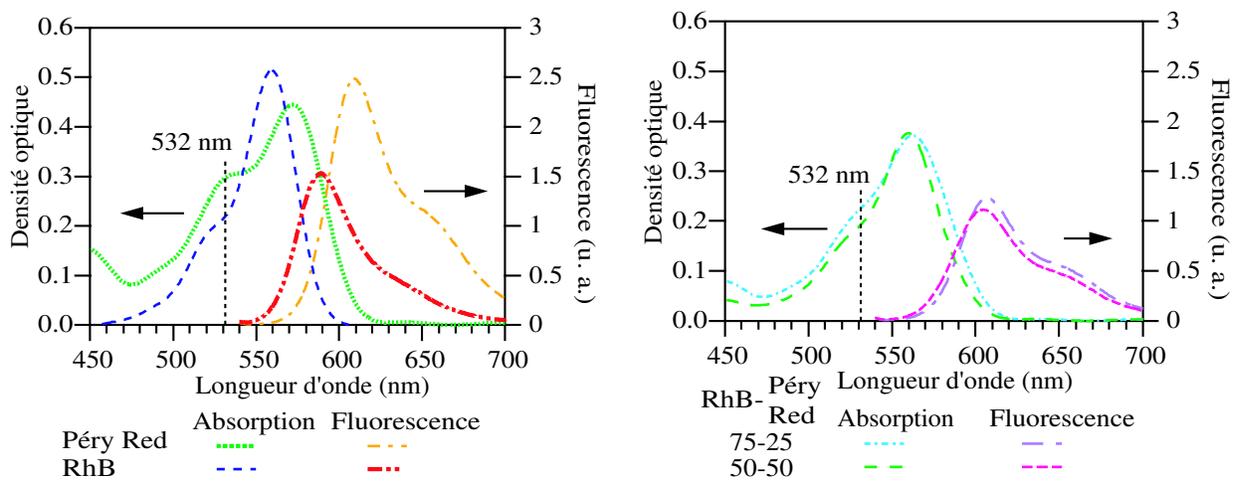
Nous observons donc aussi un transfert d'énergie pour des échantillons massif dopés d'un mélange de Pyrrométhènes 567 et 597. Les échantillons qui présentent la bande de fluorescence la plus large sont les échantillons PM567-PM597 dopés soit à 50%-50%, soit à

62.5%-37.5%.

### II.1.e.2 Couches minces

L'application des mélanges de colorants dans les couches minces a été effectuée avec un mélange de RhB et de Péry Red dans une matrice de PMMA120. Quatre échantillons ont été préparés : un échantillon dopé RhB à 100% ( $3.2 \times 10^{-2}$  mol/L), un échantillon dopé Péry Red à 100% ( $3.2 \times 10^{-2}$  mol/L), un échantillon, noté 75-25, avec 75% de RhB ( $2.4 \times 10^{-2}$  mol/L) et 25% de Péry Red ( $0.8 \times 10^{-2}$  mol/L), et un dernier échantillon, noté 50-50, dopé à 50% de RhB et 50% de Péry Red ( $1.6 \times 10^{-2}$  mol/L pour chaque colorant).

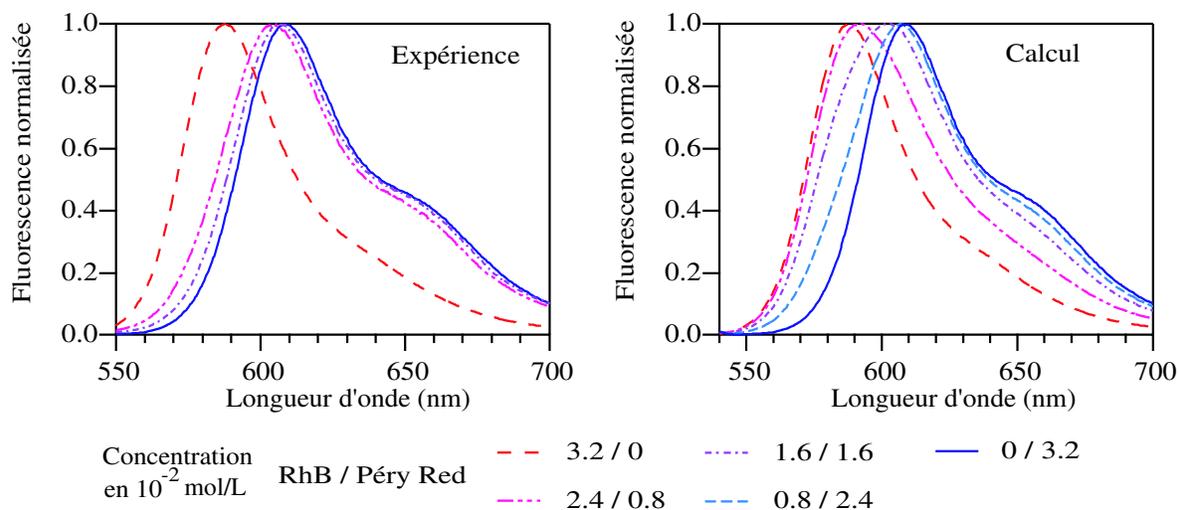
Les spectres d'absorption des échantillons massifs étudiés dans le paragraphe précédent ne peuvent pas être mesurés car leur amplitude est trop importante pour l'intensité sonde utilisée par le spectromètre (toute la lumière est absorbée par l'échantillon avant d'atteindre le maximum du spectre). Par contre, l'absorption des couches minces est assez faible pour être mesurable. Les spectres d'absorption et de fluorescence de RhB et Péry Red à 100% sont tracés dans la figure II.25 à gauche. Pour obtenir un bon transfert d'énergie entre le colorant donneur (RhB) et le colorant accepteur (Péry Red), le spectre d'absorption de l'accepteur devrait se superposer au spectre de fluorescence du donneur, ce qui n'est pas exactement le cas avec ces échantillons. Le spectre de fluorescence de la RhB est légèrement plus décalé vers le rouge que l'absorption du Péry Red.



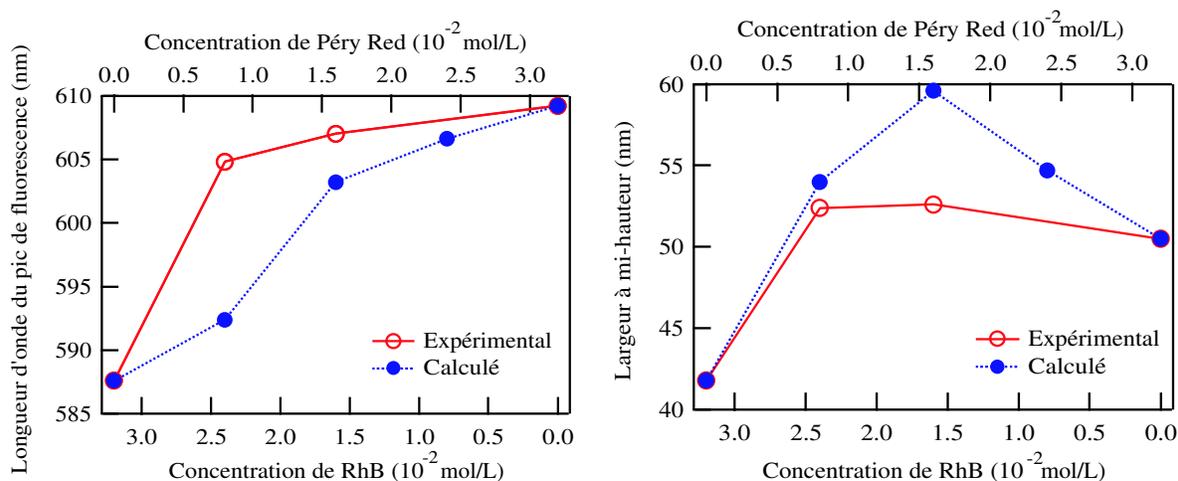
**Figure II.25.** Spectres d'absorption et de fluorescence des échantillons mélange RhB-Péry Red/PMMA120 de concentration  $3.2 \times 10^{-2}$  mol/L. À gauche se trouvent les spectres des échantillons dopés avec un seul colorant, à droite sont les spectres des échantillons mélange dopés 50-50 et 75-25.

Les spectres d'absorption et de fluorescence des échantillons mélange 50-50 et 75-25 sont représentés dans la figure II.25 à droite. Leurs propriétés spectrales sont très proches. Les valeurs des paramètres spectraux peuvent être trouvés dans l'annexe A.4. Les spectres de fluorescence normalisés de ces échantillons sont représentés dans la figure II.26 à gauche. On

observe que les spectres des mélanges sont proches du spectre du Péry Red seul, contrairement aux spectres calculés par la somme pondérée des spectres des échantillons par un seul colorant (figure II.26 à droite). La longueur d'onde d'intensité maximale et la largeur à mi-hauteur des spectres sont en effet plus proches des valeurs du Péry Red seul, comme on peut le voir sur la figure II.27. Les deux échantillons mélange ont une largeur à mi-hauteur similaire ( $\approx 52$  nm). La fluorescence provient donc majoritairement du Péry Red d'où on peut déduire qu'il y a effectivement transfert d'énergie de la RhB au Péry Red, comme pour les échantillons massifs dopés par ce même mélange.



**Figure II.26.** Spectres de fluorescence normalisés expérimentaux (à gauche) et calculés (à droite) par la somme pondérée selon les taux respectifs de colorants des spectres des échantillons dopés avec la RhB seule et le Péry Red seul.



**Figure II.27.** Longueur d'onde (à gauche) et largeur à mi-hauteur (à droite) du pic de fluorescence de RhB-Péry Red/PMMA120 selon la concentration des colorants. Les symboles pleins correspondent aux points expérimentaux et les creux aux points calculés par la somme pondérée des spectres des échantillons RhB et Péry Red seuls.

## II.2 Photodégradation

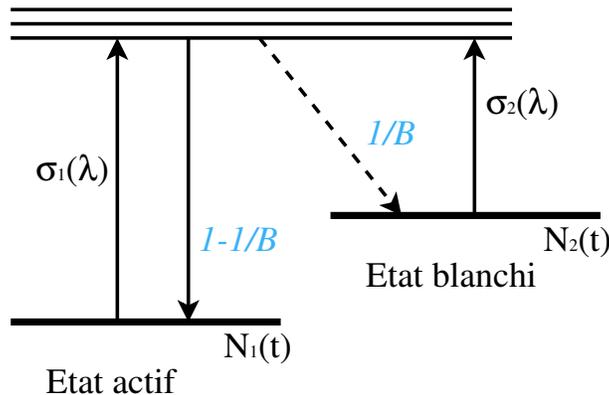
Pour des applications laser, il est nécessaire que le colorant inséré dans la matrice soit photostable, c'est-à-dire qu'il puisse s'exciter et se désexciter de manière radiative un grand nombre de fois avant d'être transformé (photodégradé) en un composant qui ne permette plus le cycle absorption-émission de photon aux longueurs d'onde de travail.

Le travail développé dans cette section a été effectué avec l'aide précieuse de Gisèle Roger et dans le cadre du stage de Cédric Glière en troisième année de la Nouvelle Formation d'Ingénieur en Optronique de l'Université d'Orsay.

### II.2.a Principe de la mesure de photodégradation

Lorsqu'une molécule de colorant est illuminée dans sa bande d'absorption, elle a une probabilité d'être blanchie, c'est-à-dire dégradée en un composant inactif, d'absorption inférieure à l'absorption d'origine. Elle ne peut plus être excitée et émettre de photon, son cycle excitation-désexcitation permettant l'effet laser est brisé.

Un modèle théorique analytique, basé sur un mécanisme de dégradation à un photon, a été développé au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique par A. Dubois *et al.* [Dubois et al., 1996b] : chaque molécule de colorant dans le matériau est susceptible d'être blanchie après avoir absorbé un certain nombre  $B$  de photons. Ce mécanisme de dégradation à un photon est schématisé sur la figure II.28. La population  $N_1(t)$  de molécules actives à l'instant  $t$  peut absorber un photon de longueur d'onde  $\lambda$  avec une section efficace  $\sigma_1(\lambda)$ . La molécule excitée a alors une probabilité  $1/B$  de se dégrader vers l'état blanchi, de population  $N_2(t)$ . Cette molécule blanchie possède aussi une section efficace d'absorption  $\sigma_2(\lambda)$  qui entre alors en compétition avec la molécule active. La molécule excitée peut aussi se désexciter de manière radiative avec une probabilité  $(1 - 1/B)$  et retourner vers son état fondamental.



**Figure II.28.** Mécanisme de dégradation à un photon.  $N_1(t)$  est la population de molécules actives,  $N_2(t)$ , celle des molécules blanchies,  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ , les sections efficaces d'absorption respectivement du niveau actif et du niveau blanchi des molécules, et  $1/B$ , la probabilité que la molécule se dégrade.

À l'instant  $t = 0$ , le matériau n'est peuplé que de molécules actives (l'espèce 1). Celles-ci

sont uniformément réparties dans le matériau avec la concentration volumique  $N_0$ . Sous illumination continue de photons de longueur d'onde dans leur bande d'absorption, la population de molécules actives est progressivement transformée en molécules blanchies (d'espèce 2). Le pouvoir d'absorption du matériau diminue ainsi au cours du temps. La mesure du nombre moyen  $B$  de cycles excitation-déexcitation que les molécules peuvent subir avant de se dégrader est effectuée en analysant l'augmentation de la transmission de l'échantillon au cours du temps. La transmission de l'échantillon à l'instant  $t$ , dans le cas d'une illumination spatialement uniforme s'écrit :

$$T(t) = \frac{e^{-\sigma_2 J_0}}{1 + e^{\Delta\sigma J_0 - 1} e^{-\sigma_1 \frac{n_0 t}{B}}}, \quad (\text{II.1})$$

où  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont les sections efficaces d'absorption en  $\text{m}^2/\text{mol}$  des espèces 1 et 2, respectivement des molécules absorbantes et des molécules blanchies,  $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$ ,  $n_0$  est le flux de photons incident, et  $J_0$  le nombre de molécules par unité de surface en  $\text{m}^{-2}$  :  $J_0 = N_0 e$ ,  $N_0$  étant la concentration volumique de colorant et  $e$  l'épaisseur de l'échantillon.

Cette formule n'est valable que si  $\sigma_2 N_0 e \ll 1$ , c'est-à-dire si l'absorption par les molécules blanchies est négligée, la limite de validité du modèle théorique analytique. Une formule exacte permet d'obtenir une solution numérique à ce modèle, mais celle-ci nécessite des temps de calculs beaucoup plus longs que la solution analytique. Des comparaisons entre les solutions analytique et numérique ont été faites avec des faibles valeurs de  $\sigma_2 N_0 e$ , et il a été trouvé que les résultats sont similaires. La solution analytique a donc été utilisée pour tout traitement de données de photodégradation.

En pratique, la source lumineuse générant le flux de photons continu incident sur l'échantillon est une source laser dont le faisceau est de profil gaussien et non uniforme. Il est alors nécessaire d'adapter la loi II.1 précédente en considérant que le flux de photons dépend de la position d'impact par rapport au centre du faisceau. On a donc le flux de photons incident :

$$n(r) = \frac{1}{\pi d_0^2} e^{-\frac{r^2}{d_0^2}}, \quad (\text{II.2})$$

où  $r$  est la distance radiale par rapport au centre du faisceau gaussien en mètre et  $d_0$ , la largeur à  $1/e$  du faisceau gaussien.

La transmission locale au point  $r$  et à l'instant  $t$  s'écrit alors :

$$T(r, t) = \frac{e^{-\sigma_2 J_0}}{1 + e^{\Delta\sigma J_0 - 1} e^{-\frac{\sigma_1 n(r) t}{B} \frac{P}{h\nu}}}, \quad (\text{II.3})$$

où  $P$  est la puissance du laser en Watt, et  $h\nu$  l'énergie d'un photon incident.

La transmission totale au cours du temps correspond à l'intégration de cette transmission locale sur la surface circulaire éclairée :

$$T(t) = 2\pi \int_0^{2\pi} T(r, t) n(r) r dr. \quad (\text{II.4})$$

En intégrant ces formules dans un programme, l'analyse de la courbe de transmission d'un échantillon sous illumination continue en fonction du temps, nous permet de remonter

au paramètre de photodégradation  $B$ . Ce paramètre nous permettra alors d'estimer la durée de vie en régime laser des différents matériaux.

## II.2.b Montage expérimental

Le montage expérimental pour la mesure de photodégradation des couches minces de polymères dopés de colorants organiques est schématisé figure II.29. La source lumineuse générant un flux de photons continu est un laser continu Nd :YAG doublé à 532 nm qui émet une puissance moyenne de 20 mW. Une série de densités optiques permet de faire varier la puissance moyenne du faisceau. Le cube polariseur permet de rendre la polarisation du faisceau rectiligne. Une lentille convergente  $L_1$  permet de corriger la divergence du faisceau en sortie du laser et obtenir un faisceau collimaté de  $700 \mu\text{m}$  de diamètre. Une lame semi-transparente renvoie une partie du faisceau vers une photodiode qui permet de contrôler l'énergie du faisceau et ses fluctuations éventuelles. Des lames demi-onde et quart-d'onde optionnelles permettent de contrôler la polarisation du faisceau incident : la lame demi-onde permet de faire tourner la polarisation rectiligne du faisceau, et la lame quart-d'onde permet de transformer une polarisation rectiligne en polarisation circulaire lorsque la polarisation incidente est à  $45^\circ$  de ses axes neutres.

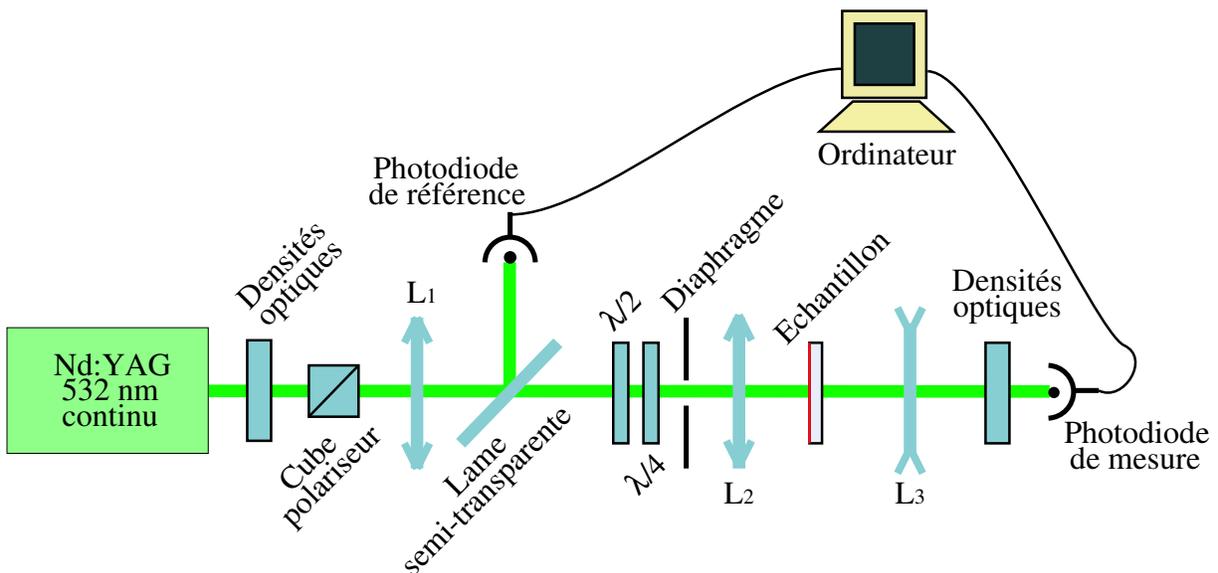


Figure II.29. Montage du banc de photodégradation.

La lentille convergente  $L_2$ , de focale 250 mm, permet de focaliser le faisceau pour augmenter la densité d'énergie incidente sur la couche mince de polymère dopé. Le rayon du faisceau à la surface de l'échantillon est de  $117.5 \mu\text{m}$ , donc la surface éclairée est de  $4.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ . La lentille  $L_3$ , divergente, permet d'étendre légèrement le faisceau pour éviter des problèmes thermiques au niveau des densités optiques placées devant la photodiode de détection.

Les deux photodiodes, de référence et de mesure, sont reliées à un ordinateur. Un programme écrit sous Labview (National Instruments) permet l'enregistrement des données. Le

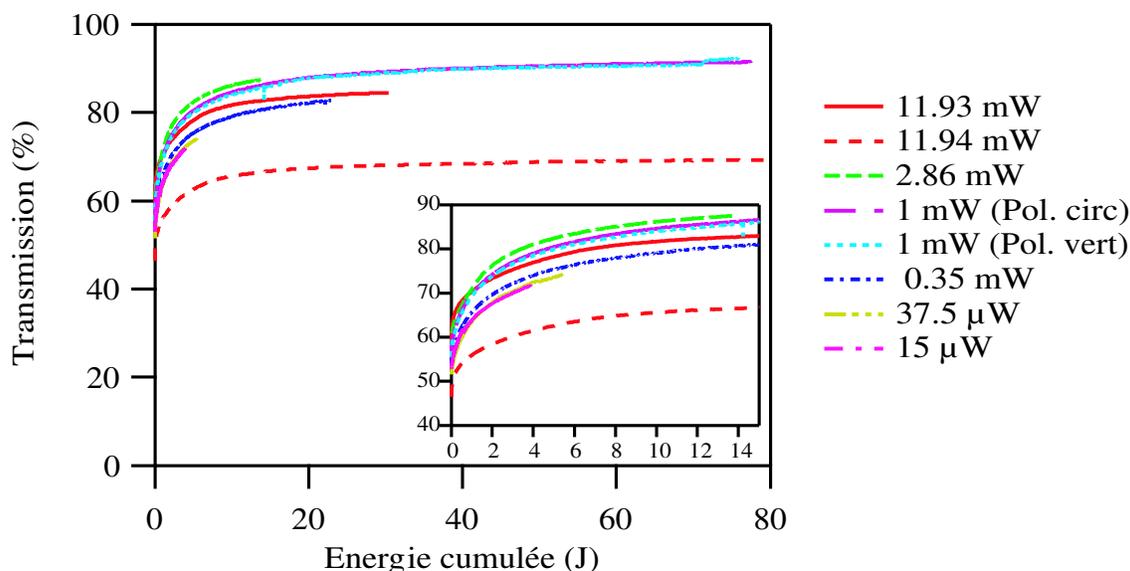
temps de mesure et les tensions des photodiodes sont enregistrées à intervalles réguliers. Le taux de transmission s'obtient en divisant le signal de mesure par la tension de la photodiode sans l'échantillon, mesurée au préalable. La photodiode de référence permet de corriger les signaux en fonction des fluctuations du laser. Le traitement des données se fait à l'aide du logiciel Igor Pro (Wavetech).

Dans un premier temps, l'absorption initiale à 532 nm de la couche mince est déterminée à partir du spectre d'absorption pour vérifier que chaque mesure de la transmission a la même valeur au départ et se fait donc bien sur une zone vierge de l'échantillon.

Pour chaque échantillon, plusieurs mesures sont faites à des puissances moyennes décroissantes parmi les suivantes : 12 mW, 3 mW, 1 mW, 300  $\mu$ W, 100  $\mu$ W, 30  $\mu$ W et 10  $\mu$ W. La polarisation du faisceau est circulaire. Quelques mesures ont été effectuées en polarisation verticale, mais les courbes résultantes sont très similaires. En effet, les molécules de colorants que nous utilisons sont sous la forme de bâtonnets, qui sont alors sensibles à la direction de polarisation du champ incident. Si les molécules étaient fixées en terme d'orientation dans les pores de la matrice, l'onde incidente de polarisation rectiligne verticale exciterait prioritairement les molécules possédant une composante géométrique selon la direction de polarisation. En changeant brusquement de polarisation, par exemple en passant en polarisation circulaire, toutes les molécules orientées ayant une composante géométrique selon le plan perpendiculaire au faisceau pourront être excitées. Dans le cas d'un matériau dopé de manière isotrope (ce qui est le cas pour nos échantillons), la population de molécules pouvant être excitées est alors doublée. La transmission du matériau serait alors atténuée, par rapport à la mesure en polarisation uniquement rectiligne verticale. Dans notre cas, nous n'avons pas observé de saute de transmission en effectuant cette manœuvre, ce qui implique que les molécules sont mobiles et donc l'échantillon reste isotrope au cours de l'expérience.

Un exemple de la variation de transmission d'un échantillon sous flux continu de photon est représenté figure II.30. L'enregistrement des données est coupé lorsque la transmission atteint un plateau. En théorie, à la fin de chaque mesure à puissance incidente différente, le plateau final devrait être le même car la photodégradation des colorants organiques les transforme en un composé organique d'absorption quasi-nulle à 532 nm, et cette transformation ne devrait pas être dépendante de la puissance moyenne. Ce problème peut être expliqué éventuellement par le phénomène de thermodégradation qui vient s'ajouter à la photodégradation et qui dégraderait les molécules en d'autres composants que ceux issus de la photodégradation. Les propriétés spectrales de ces autres produits pourraient ne pas avoir les mêmes propriétés spectrales, et selon la chaleur apportée par l'absorption du faisceau incident, proportionnelle à sa puissance moyenne, plus ou moins de produits thermodégradés seraient formés. Cette hypothèse suppose que les seuils de transmission finale seraient alors échelonnés selon la puissance moyenne incidente, mais ce n'est pas le cas pour nos mesures.

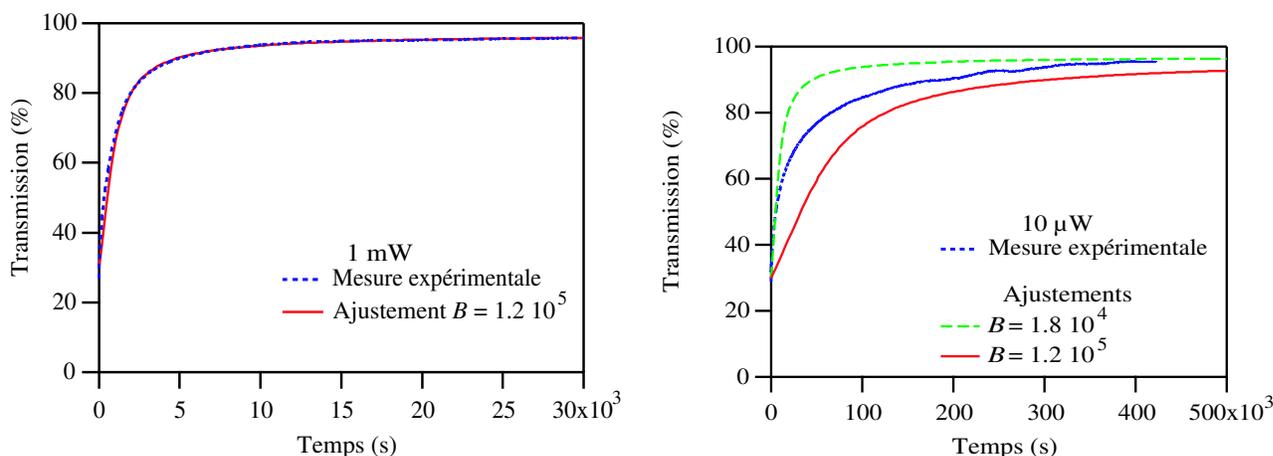
Les courbes de photodégradation sont ajustées à l'aide d'un programme dans lequel les équations II.1 et II.4 ont été insérées en tenant compte du profil gaussien du faisceau incident. Les paramètres connus sont la puissance moyenne incidente, le diamètre de la zone d'illumi-



**Figure II.30.** Évolution de la transmission en fonction de l'énergie incidente cumulée sur un échantillon de RhB/PMMA120 de concentration  $3.3 \times 10^{-2}$  mol/L et d'épaisseur  $2.7 \mu\text{m}$ .

nation, la longueur d'onde, la concentration des colorants, l'épaisseur de la couche mince et les taux de transmission initial et final. Le seul paramètre libre est le paramètre  $B$ , nombre moyen de cycles excitation-déexcitation que le colorant peut subir avant de se dégrader. La courbe d'ajustement ne colle pas très bien à toutes les mesures expérimentales. Un exemple où l'ajustement est correct se trouve dans la figure II.31 à gauche, pour le DCM/PMMA120 de concentration  $1.9 \times 10^{-1}$  mol/L et d'épaisseur  $3.1 \mu\text{m}$ , à la puissance incidente moyenne de 1 mW. Pour le même échantillon, pour une puissance de  $10 \mu\text{W}$ , l'ajustement est de mauvaise qualité, comme nous pouvons le voir sur la figure II.31 à droite. Les ajustements, malgré leur écart aux mesures expérimentales donnent des ordres de grandeur du nombre moyen  $B$  de cycles excitation-déexcitation qu'une molécule de colorant peut subir avant de se dégrader. Ce nombre  $B$  variant de manière importante sur plusieurs ordres de grandeur en fonction des colorants et des matrices hôtes, il représente une approximation du classement des matériaux en terme de photostabilité.

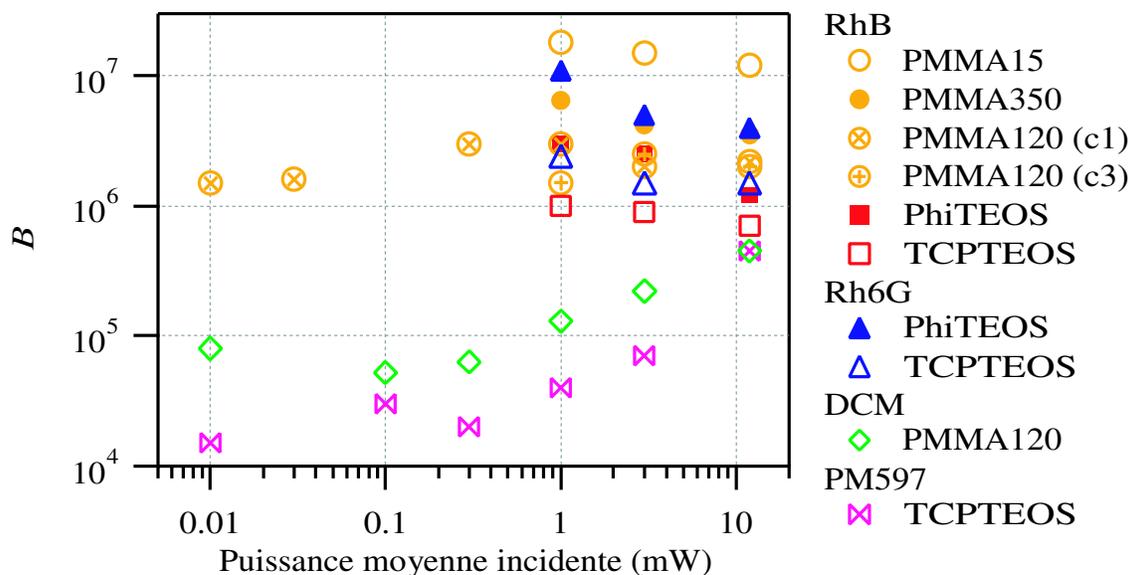
Le protocole de mesure est le suivant : on prend trois mesures à partir des puissances les plus élevées. Si le nombre  $B$  obtenu est stable, alors on considère que, pour ces valeurs de puissance, aucun effet de dégradation par la température n'est ajouté à la photodégradation. Sinon la valeur de  $B$  doit augmenter lorsque la puissance incidente diminue. On continue les mesures en baissant la puissance jusqu'à obtenir un palier pour le nombre  $B$  en fonction de la puissance.



**Figure II.31.** Ajustement des courbes de photodégradation du DCM/PMMA120 de concentration  $1.9 \times 10^{-1}$  mol/L et d'épaisseur  $3.1 \mu\text{m}$ , pour les puissances incidentes moyennes de 1 mW (à gauche) et  $10 \mu\text{W}$  (à droite).

### II.2.c Résultats

Les résultats de mesure de photodégradation sont rassemblés dans le tableau II.5 et représentés dans la figure II.32.



**Figure II.32.** Nombre moyen de cycles excitation-désexcitation  $B$  en fonction de la puissance moyenne incidente pour différents couples colorant-matrice.

Tout d'abord, nous pouvons voir qu'on n'obtient pas toujours un palier des valeurs de  $B$  en fonction de la puissance. De plus, au lieu d'augmenter avec la puissance, pour certains échantillons,  $B$  diminue! Pourtant, il est logique que plus la puissance incidente est faible, plus le colorant est stable car il y a moins d'apport de chaleur due à la pompe. Ceci est observé pour les PhiTEOS (en particulier Rh6G/PhiTEOS) et pour RhB/TCPTEOS, RhB/PMMA350 et RhB/PMMA15. Par contre, le  $B$  de DCM/PMMA120 et PM597/TCPTEOS

Colorant	Matrice	Paramètre $B$ ( $\times 10^4$ ) à la puissance (mW)						
		12	3	1	0.3	0.1	0.03	0.01
RhB	PMMA15	1200	1500	1800	-	-	-	-
	PMMA120 c1	220	200	300	300	-	160	130
	PMMA120 c3	200	250	150	-	-	-	-
	PMMA350	350	420	650	-	-	-	-
	TCPTEOS	70	90	100	-	-	-	-
	PhiTEOS	120	250	300	-	-	-	-
Rh6G	TCPTEOS	150	150	240	-	-	-	-
	PhiTEOS	400	500	1100	-	-	-	-
PM597	TCPTEOS	45	7	4	2	3	-	1.5
DCM	PMMA120	45	22	12	6.3	5.2	-	1.8

**Tableau II.5.** Nombre moyen  $B$  de cycles excitation-déexcitation en fonction de la puissance moyenne incidente pour différents couples colorant-matrice.

diminue avec une puissance incidente décroissante. Les RhB/PMMA120 aux deux concentrations c1 et c3, voient leur  $B$  qui augmente pour une baisse de la puissance incidente de 12 à 3 mW pour c3, et de 12 à 1 mW pour c1, puis il diminue pour des puissances plus faibles.

Une première explication de ce phénomène est que le nombre moyen de cycles excitation-déexcitation que les matériaux peuvent subir avant de perdre leur activité, provient d'un effet thermique dû à l'échauffement du matériau. Lorsque la puissance moyenne incidente est très forte, la thermodégradation des colorants entre en jeu pour dégrader les molécules plus rapidement que seule la photodégradation peut le faire. Par contre, au-dessous d'une puissance moyenne incidente optimale,  $B$  peut se retrouver diminué car l'effet thermique pourrait au contraire ralentir la dégradation de la molécule de colorant. Pour le RhB/PMMA120 c3 (respectivement c1), cette limite optimale se trouve à 3 mW (respectivement 1 mW), puissance moyenne en-dessous de laquelle les molécules ne sont plus stabilisées par l'apport de chaleur. La puissance moyenne optimale de DCM/PMMA120 et PM597/TCPTEOS n'a, par contre, pas été atteinte.

La deuxième explication à la baisse du nombre  $B$  pour des puissances moyennes incidentes faibles est que les mesures de transmission des échantillons sont trop longues pour atteindre la transmission finale du matériau. Les mesures les plus longues que nous ayons effectuées ont été faites sur trois jours, mais des mesures d'une semaine ou plus auraient été nécessaires pour bien observer le palier final de transmission. La figure II.31 à gauche illustre bien ce problème. La courbe de transmission du DCM/PMMA120 sous flux de  $10 \mu\text{W}$  n'a pas atteint de palier, et l'ajustement effectué pour obtenir la valeur de  $B$  en est mauvais en particulier au niveau de la pente au début de la mesure et la transmission d'origine.

Les colorants les moins stables sont le PM597 avec un paramètre de photodégradation  $B$  autour de  $10^4$ , puis le DCM avec  $B$  autour de  $10^5$ , puis les Rhodamines avec un  $B$  autour de  $10^6$ . Le nombre moyen de cycles excitation-désexcitation  $B$  d'une molécule de colorant dépend néanmoins de son environnement, et on observe de légères variations selon les matrices hôtes.

La RhB est la plus stable dans les trois matrices PMMA, avec un nombre moyen de cycles excitation-désexcitation d'environ  $10^7$  pour le PMMA15, de  $5 \times 10^6$  pour le PMMA350 et de  $3 \times 10^6$  pour le PMMA120. Viennent ensuite les échantillons de RhB/PhiTEOS autour de  $2 \times 10^6$  et en dernier les RhB/TCPTEOS avec un  $B$  autour de  $9 \times 10^5$ .

Pour la Rh6G, aucune mesure dans les organiques n'a été faite, mais on observe comme pour la RhB, qu'il est plus stable lorsqu'il est inséré dans le PhiTEOS ( $B \approx 5 \times 10^6$ ), que dans le TCPTEOS ( $B \approx 2 \times 10^6$ ).

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés spectrales des couches minces de matériaux polymères organiques et organo-minéraux de type sol-gel, dopés par des colorants organiques. Les paramètres que nous avons exploités sont :

**Absorption :** • coefficient d'absorption maximal (densité optique normalisée par l'épaisseur de l'échantillon),

- longueur d'onde d'absorption maximale  $\lambda_{Abs}$ ,
- absorption résiduelle aux grandes longueurs d'onde obtenue par l'ajustement linéaire du flanc droit du logarithme du spectre d'absorption,

**Fluorescence :** • longueur d'onde de fluorescence maximale  $\lambda_{Fl}$ ,

- largeur à mi-hauteur du spectre de fluorescence,
- Stokes-Shift (différence  $\lambda_{Abs} - \lambda_{Fl}$ ).

Nous avons observé que ces paramètres dépendent de divers facteurs :

**l'environnement des colorants :** la nature de la matrice hôte joue sur le coefficient d'absorption, la position des spectres et l'absorption résiduelle aux grandes longueurs d'onde,

**la concentration des colorants :** une surconcentration en colorant génère des agrégats qui diminuent l'efficacité d'absorption et de fluorescence des matériaux,

**l'épaisseur des couches minces :** plus l'échantillon est épais, plus il absorbe et fluoresce, et dans le cas de la Rhodamine B, plus ses spectres sont décalés vers le rouge,

**l'âge de l'échantillon :** au cours du temps, le solvant emprisonné dans la couche mince sol-gel au moment du dépôt s'évapore, ce qui décale les propriétés spectrales vers le bleu, dans le cas des matrices organiques, par contre, l'environnement des molécules reste stable,

**le temps de séchage en étuve :** la durée de séchage de la couche mince au moment de son dépôt joue sur la quantité de solvant qui reste emprisonné dans l'échantillon. De plus, une trop longue exposition à la chaleur peut dégrader par effet thermique les colorants, notamment les Rhodamines.

La Rhodamine B est le colorant le plus sensible à son environnement et aux conditions de dépôt, parmi les colorants étudiés au cours de ces travaux. On l'a donc utilisée comme sonde de l'environnement. Le Pyrrométhène 597 est, par contre, le moins sensible à son environnement.

Les variations des propriétés spectrales des colorants pour les différentes matrices polymères sol-gels sont plus restreintes que les variations entre sol-gels et organiques.

Pour améliorer la stabilité des propriétés spectrales des matériaux sol-gels dopés RhB, il faudrait modifier la procédure de dépôt des échantillons. Pour éviter la présence de solvant au sein du matériau, il est nécessaire d'augmenter la durée de séchage des couches minces. Par contre, la température de séchage doit être diminuée pour éviter la dégradation du colorant.

Les propriétés de fluorescence d'un mélange de colorants RhB-Péry Red, dopant une matrice MTEOS en échantillon massif ou une matrice PMMA120 en couche mince, montrent un couplage non-linéaire dû aux interactions entre colorants. Un transfert d'énergie s'opère : l'émission de fluorescence de la Rhodamine B, colorant donneur, est absorbée par le Pérylène Red, colorant accepteur. L'émission totale de l'échantillon est décalée vers les propriétés d'un échantillon dopé Péry Red uniquement malgré une majorité de RhB dans le matériau.

Finalement, nous avons étudié la stabilité des colorants, insérés dans différentes matrices, sous flux continu de photons. Une molécule de colorant peut subir un nombre moyen de cycles excitation-déexcitation avant d'être dégradée en un composé inactif aux longueurs d'onde de travail. Un modèle théorique de la photodégradation des molécules énoncé par A. Dubois *et al.* [Dubois et al., 1996b], modifié pour tenir compte du profil gaussien et non uniforme de la zone d'illumination, permet de déterminer ce nombre de cycles moyen  $B$  à partir des courbes de l'évolution de la transmission au cours du temps.

Parmi les quatre colorants étudiés, les Rhodamines B et 6G sont les plus photostables avec un  $B \approx 10^6 - 10^7$ . Le PM597 et le DCM sont, par contre, moins stables de deux ordres de grandeur avec  $B \approx 10^4 - 10^5$ . L'influence de l'environnement des molécules de colorant a aussi été évaluée pour les colorants Rhodamines, en particulier RhB. Les matrices organiques (PMMA15, PMMA120 et PMMA350) et le sol-gel PhiTEOS présentent une stabilité de deux à dix fois plus importante que la matrice sol-gel TCPTEOS.

Les matériaux dont on attend les meilleures performances laser sont ceux qui présentent le Stokes-Shift et le spectre de fluorescence les plus larges, la pente du flanc rouge du spectre d'absorption la plus abrupte avec une longueur d'onde de coupure la plus éloignée vers le bleu du bord rouge de la bande de fluorescence, et la photostabilité la plus élevée.

Les matériaux qui souscrivent au plus près à ces conditions sont la Rhodamine B dopée dans les matrices PMMA, puis dans le TCPTEOS. La Rh6G en sol-gel est légèrement moins attendue, et en dernière position viennent les matrices dopées PM597 et DCM, qui montrent

de très faibles performances en terme de photostabilité et d'absorption résiduelle, malgré de bonnes caractéristiques spectrales par ailleurs.



# Chapitre III

## Applications aux lasers

### Table des matières

---

<b>III.1 Effet laser par guidage par le gain</b> . . . . .	<b>114</b>
III.1.a Montage . . . . .	115
III.1.b Performances laser . . . . .	118
III.1.b.1 Spectre d'émission, rendement et seuil . . . . .	118
III.1.b.2 Durée de vie . . . . .	123
<b>III.2 Effet de rétroaction distribuée (DFB)</b> . . . . .	<b>130</b>
III.2.a Principe de l'effet de rétroaction distribuée . . . . .	130
III.2.b Effet de rétroaction distribuée dynamique . . . . .	131
III.2.b.1 Montage du miroir de Lloyd . . . . .	132
III.2.b.2 Spectres d'émission obtenus avec le miroir de Lloyd . . .	134
III.2.c Effet de rétroaction distribuée statique par réseau de substrat . . .	138
III.2.c.1 Préparation du réseau permanent . . . . .	138
III.2.c.2 Résultats . . . . .	139
III.2.d Mélanges de colorants . . . . .	142
III.2.d.1 Échantillons massifs . . . . .	142
III.2.d.2 Couches minces . . . . .	145
<b>III.3 Applications aux guides à confinement bidimensionnel</b> . . . . .	<b>148</b>
<b>III.4 Corrélation caractérisation et performances laser</b> . . . . .	<b>149</b>
III.4.a Spectres et émission laser . . . . .	149
III.4.b Absorption résiduelle et efficacité laser . . . . .	153
III.4.c Photodégradation et durée de vie laser . . . . .	159

---

Les performances laser en pompage transverse des couches minces de matériaux polymères dopés et leur durée de vie en régime laser ont été mesurées. L'effet de rétroaction distribuée, obtenu en induisant une périodicité au milieu, permet d'affiner et d'accorder en longueur d'onde l'émission des couches minces. Le cas particulier des mélanges de colorants est abordé. Des expériences préliminaires sur les guides d'onde à confinement bidimensionnel montrent la possibilité d'intégration de ces systèmes laser.

La comparaison des caractérisations spectrales et de photostabilité des matériaux avec les performances des systèmes en régime laser est effectuée.



# Introduction

Les matériaux polymères organiques et hybrides organiques/inorganiques dopés avec des colorants organiques possèdent un potentiel non négligeable dans le domaine de sources laser compactes et intégrées. De nombreux travaux sont d'ailleurs axés sur le développement de ces matériaux dans ce but.

Le groupe Optique Non Linéaire du Laboratoire Charles Fabry a un long passé dans l'étude des lasers à colorants solides. La première thèse publiée sur ce sujet a été soutenue en 1992 par M. Canva, et en 1997, M. Faloss soutint sa thèse. Depuis 2000, N. Tran vient travailler trois mois par an sur les lasers à colorants solides au LCFIO dans le cadre d'une collaboration franco-vietnamienne CNRS-CNST avec l'Institut de Physique de Hanoï. Les travaux du groupe se sont concentrés sur l'intégration des molécules de colorants organiques dans des matrices solides hybrides organiques/inorganiques de type sol-gel sans perdre leurs bonnes propriétés optiques. L'utilisation d'un milieu à gain solide possédant tous les avantages des lasers à colorants liquides permet en effet d'étendre l'utilisation des lasers à colorant sur une plus grande échelle. En effet, l'équipement (circulation de la solution de colorant, stockage des solvants souvent toxiques) nécessaire à maintenir le système opérationnel limite l'utilisation des lasers à colorants liquides. Les matériaux sol-gels en échantillon massif, en cours de développement depuis des années, ont atteint un tel niveau d'optimisation par leur qualité, leurs performances laser et leur durée de vie, que le transfert à l'optique intégrée est réaliste. Mon travail a donc consisté à étendre le champ d'application de ces matériaux par l'étude de leurs performances laser sous forme de couches minces et de guides d'onde à confinement bidimensionnel.

Après la caractérisation des matériaux exposée dans le chapitre précédent, nous allons nous pencher sur l'étude des systèmes laser à base de couches minces de polymère organique ou hybride dopé. Les performances obtenues en fonction des différents couples colorant-matrice seront discutées.

Dans un premier temps, nous étudierons les caractéristiques de l'effet laser par guidage par le gain dans les guides plans. Tout d'abord nous verrons le montage utilisé pour cette étude, puis les performances en terme de seuil et de rendement laser, de spectre d'émission et de durée de vie du composant.

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à l'effet de rétroaction distribuée qui permet d'affiner le spectre d'émission laser et d'accorder l'émission en longueur d'onde. Nous expliquerons le principe de la rétroaction distribuée ou DFB ("Distributed FeedBack" en anglais), puis son application en dynamique avec le montage du miroir de Lloyd, et en statique, grâce à la gravure d'un réseau d'épaisseur sur le substrat.

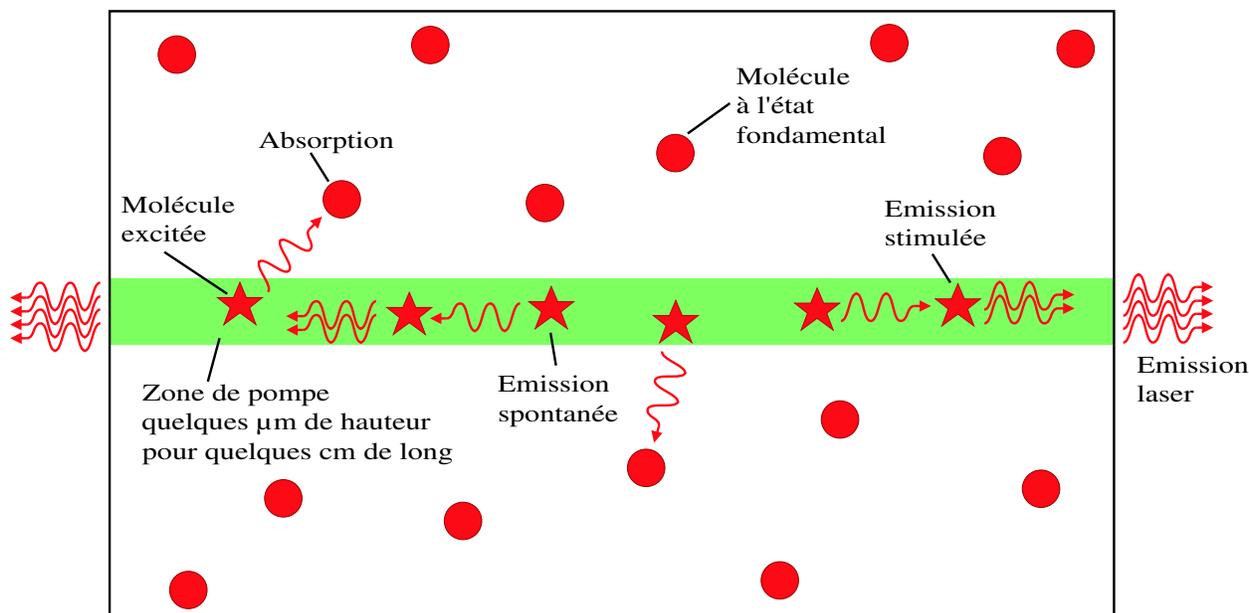
Dans un troisième temps, nous nous intéresserons aux applications laser préliminaires de guides d'onde à confinement bidimensionnel.

Finalement, les corrélations entre les mesures de caractérisation décrites dans le chapitre précédent et les mesures en régime laser est discutée. Notamment, les paramètres du spectre de fluorescence influent sur la position de l'émission laser et les bandes d'accorda-

bilité des échantillons. De plus, l'absorption résiduelle des échantillons à la longueur d'onde d'émission joue sur leur efficacité laser. Enfin, les mécanismes de dégradation en mesure de caractérisation par photodégradation et sous régime laser impulsionnel sont comparés.

### III.1 Effet laser par guidage par le gain

L'effet laser intervient lorsque des molécules excitées émettent spontanément un photon qui rencontre une autre molécule excitée. Dans ce cas, cette molécule excitée va émettre un deuxième photon, identique au premier photon incident, par émission stimulée. La plupart des lasers nécessitent une cavité laser qui permet aux photons de traverser le milieu à gain un grand nombre de fois, et donc d'augmenter l'amplification d'énergie par émission stimulée avant de sortir en un faisceau intense et cohérent (tous les photons sont en phase). Dans notre cas, nous nous affranchissons de la cavité laser en utilisant le principe du guidage par le gain. Ce type d'émission est souvent appelé Émission Spontanée Amplifiée ESA (ou ASE, "Amplified Spontaneous Emission" en anglais). Ce principe est efficace pour nos matériaux car le gain des colorants organiques est très élevé.



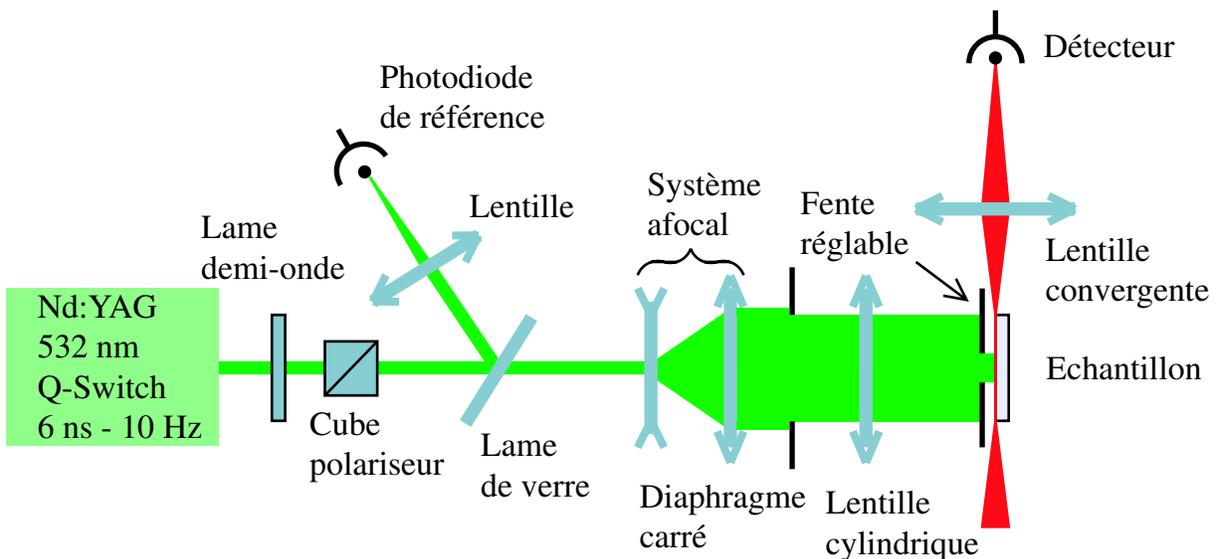
**Figure III.1.** Principe du guidage par le gain.

Le pompage d'un échantillon par un trait de lumière permet d'obtenir une émission guidée par le gain. En effet, un photon émis spontanément ne va pouvoir être amplifié que dans une direction (deux sens), celle où d'autres molécules ont été excitées par la pompe, et où il peut donc y avoir émission stimulée. Les photons spontanés émis dans toute autre direction seront vite absorbés par des molécules non-excitées (voir figure III.1). La lumière amplifiée est alors guidée par le gain. L'amplification de la lumière dans le guide est aussi augmentée grâce à la réflexion d'environ 4% aux bords de l'échantillon, à la limite polymère-air. Les bords de l'échantillon agissent alors comme une cavité laser. Il est à remarquer que les colorants sont

tellement efficaces qu'un si faible pouvoir de réflexion est suffisant pour obtenir une bonne oscillation laser. D'ailleurs, le miroir de sortie de la cavité laser d'un échantillon massif de polymère dopé ne réfléchit que 10% de la lumière, alors que le pouvoir de réflexion du miroir de sortie associé à un cristal dopé par des ions Ytterbium est de 50% [Chesnais, 2002] et celui d'un laser He-Ne atteint les 99% !

### III.1.a Montage

Le montage utilisé pour étudier l'effet laser par guidage par le gain dans une couche mince est schématisé dans la figure III.2.



**Figure III.2.** Montage laser en configuration de guidage par le gain. Le bras de détection peut se placer des deux côtés de l'échantillon, sur chaque bras d'émission. Les détecteurs utilisés sont, soit une photodiode silicium reliée à un oscilloscope pour des mesures d'énergie, soit une fibre optique reliée au spectromètre OMA pour des mesures spectrales.

Le faisceau pompe est généré par un laser impulsionnel Nd :YAG doublé ( $\lambda_p = 532 \text{ nm}$ ) pompé par flash. La durée des impulsions est de 6 ns à un taux de répétition de 10 Hz. Le laser peut fonctionner en régime mono-coup ou jusqu'à une fréquence de 10 Hz. Une lame demi-onde associée à un cube séparateur permet d'épurer la polarisation du faisceau. La polarisation choisie est rectiligne verticale. Une lame de verre permet de recueillir une fraction de la pompe sur une photodiode pour pouvoir calibrer l'énergie de la pompe et ses variations.

Le faisceau est ensuite étendu à l'aide d'une lentille divergente associée à une lentille convergente, qui forment un système afocal. Il faut remarquer que la lentille convergente diaphragme le faisceau et ne prend que le centre de celui-ci. Ceci permet de sélectionner le sommet de la gaussienne d'intensité du faisceau et limite les variations spatiales d'intensité.

Après avoir traversé un diaphragme carré de  $25 \times 25 \text{ mm}^2$ , le faisceau passe par une lentille cylindrique qui le fait converger sur une dimension, donc selon un trait dont le col mesure

8  $\mu\text{m}$ . Une fente réglable permet de sélectionner une fraction déterminée de ce trait qui vient alors pomper l'échantillon juste derrière, mobile grâce à des translations mécaniques dans les trois directions de l'espace. Il a été mesuré, avec l'aide d'une fente que l'on a translaté devant le faisceau, que l'énergie le long de tout le trait de pompe ne varie que de 10 à 20%. L'émission issue de la couche mince peut être recueillie, simultanément ou non, de part et d'autre de l'échantillon dans un détecteur. Celui-ci est, soit une photodiode reliée à un oscilloscope pour toutes les mesures d'énergie, soit une fibre optique plastique d'1 mm de diamètre et d'ouverture numérique 0.46 qui envoie le signal détecté vers un spectrophotomètre ARC SpetroPro-275 de type OMA (Analyseur Optique Multicanal).

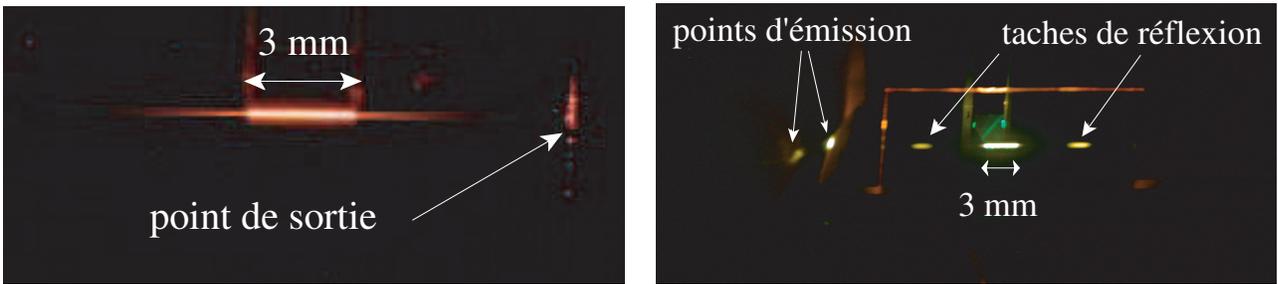
La calibration de la photodiode de référence pour connaître l'énergie incidente sur l'échantillon a été faite à l'aide d'une tête de joulemètre associée à un appareil Gentec- $\epsilon$  DUO 2-channel LaserPowerMeter.

La qualité de l'émission en sortie de l'échantillon peut dépendre de différents paramètres dont il faut tenir compte. L'échantillon étant une couche mince, la divergence du faisceau émis est assez importante. Pour un échantillon de RhB/PMMA120 de 2.2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, elle a été estimée à environ  $0.5^\circ$ . De plus, la présence d'un bourrelet aux bords de l'échantillon dû à la méthode de dépôt (voir figure I.34 dans le chapitre I) fausse l'interface de sortie. En effet, le matériau ne forme pas une couche bien propre avec des bords très nets et verticaux à la limite du substrat, mais dépasse le bord du substrat et forme une interface courbe qui s'accroche sur les côtés du substrat. Le guide plan se termine donc avec un virage, ce qui peut dévier le faisceau de sortie vers l'arrière de l'échantillon. De plus, les bords de la couche mince ne sont pas forcément réguliers, ce qui fait que la direction d'émission en sortie peut être variable en fonction de la hauteur d'attaque sur l'échantillon.

Dans le cas des sol-gels, il est possible de polir les bords de la couche mince pour enlever le surplus de matériau sur les côtés du substrats. Ceci ne permet pas d'enlever le bourrelet qui épaisse le guide aux bords de l'échantillon, mais la qualité du faisceau en sortie peut être très nettement améliorée. Dans le cas des polymères organiques, le polissage n'a malheureusement pas pu se faire. Le polissage nécessite la présence d'eau, et lorsque la pression est mise sur le bord de l'échantillon pour le polir, la couche mince du polymère plastique se détache du substrat en écailles.

La forme de l'émission en sortie de l'échantillon dépend aussi de la qualité guidante de la couche mince. En effet, si la couche mince ne possède pas un indice de réfraction plus élevé que l'indice du substrat, la lumière émise par la zone à gain n'est pas confinée dans le plan de la couche mince (voir annexe D pour le détail des calculs). Lorsque la zone de pompe est courte et placée au centre de l'échantillon, on peut facilement différencier les couches minces guidantes et non-guidantes. Les photos de la figure III.3 illustrent bien ce point.

À gauche, un échantillon de PMMA120 dopé RhB à  $1,6 \times 10^{-2}$  mol/L et d'épaisseur 5  $\mu\text{m}$  déposé sur un substrat de silice (configuration guidante), est pompé sur une longueur de 3 mm. De chaque côté de cette zone de pompe plus brillante, nous observons une émission de lumière dont l'intensité décroît. Sur le bord de l'échantillon, des points de diffusion marquent



**Figure III.3.** Photos d'émission guidée et non guidée. À gauche, un échantillon guidant de RhB/PMMA déposé sur de la silice, et à droite, un échantillon de Rh6G/VTEOS déposé sur du verre, sont pompés sur une longueur de 3 mm. Dans le cas non guidant, on observe aucune lumière de part et d'autre de la zone de pompe et deux points d'émission symétriques par rapport au plan de la couche mince sur un papier placé en sortie de l'échantillon. Dans le cas particulier de l'échantillon Rh6G/VTEOS, on observe de plus deux taches lumineuses de chaque côté de la zone de pompe, dues aux réflexions sur la face arrière du substrat des modes de substrat.

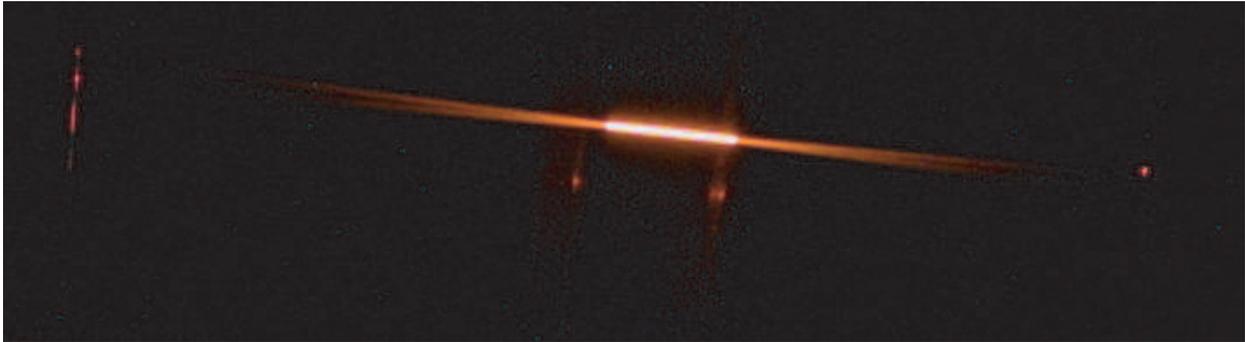
l'interface couche mince-air au niveau de la sortie du faisceau émis du guide plan. Une tache de lumière plus ou moins régulière, dans le plan d'incidence et centrée par rapport au plan de la couche mince (ou légèrement décalée vers l'arrière à cause du bourrelet de bord de l'échantillon), est visible sur un écran. Par contre, la photo de droite représente un échantillon de VTEOS dopé Rh6G ( $4 \mu\text{m}$ ,  $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) et déposé sur du verre (configuration non-guidante). Celui-ci est pompé sur une longueur de 3 mm. De part et d'autre de la zone de pompe, aucune émission n'est visible. Par contre, on observe deux taches de lumière dues aux réflexions des modes de substrat sur la face arrière du substrat de silice (effet pas observé pour tous les échantillons non-guidants). De plus, en sortie de l'échantillon, nous pouvons voir deux taches de lumière sur un écran, placées dans le plan d'incidence et symétriquement par rapport au plan de la couche mince.

Un autre phénomène permet de différencier les cas guidant et non-guidant : la longueur d'onde émise pour un même couple colorant-matrice en système guidant et en système non-guidant n'est pas la même. Pour un échantillon RhB/PMMA120 de  $2.2 \mu\text{m}$ , l'émission est à 635 nm dans le cas guidant (substrat de silice), et à 610 nm dans le cas non-guidant (substrat verre). Cette différence peut s'expliquer par le fait que dans le cas non-guidant, la lumière traverse moins de matériau car elle se propage dans le substrat, et subit donc moins de pertes dues à la réabsorption par les colorants. La longueur d'onde d'émission est alors moins décalée vers le rouge par rapport au spectre de fluorescence.

Ainsi, la visibilité de l'émission se propageant dans la couche mince de part et d'autre de la zone de pompe, le nombre de taches d'émission en sortie de l'échantillon et la longueur d'onde du spectre d'émission nous informent sur le caractère guidant ou non de l'échantillon étudié.

Nous avons aussi remarqué que le faisceau émis dans la couche se dédoublait au bout de quelques minutes, et parfois moins, d'excitation à 10 Hz. Ce phénomène se voit à l'œil nu

aux faibles énergies d'impulsion de pompe. Une photo de l'émission dédoublée se propageant dans une couche mince de RhB/TCPTEOS de  $8\ \mu\text{m}$  d'épaisseur se trouve dans la figure III.4. La zone de pompe, la partie la plus brillante, est de 3 mm de long, et de chaque côté, nous observons deux traits de lumière qui se séparent. Ce phénomène est dû au blanchiment des colorants plus important au centre de la zone de pompe car le profil du faisceau pompe est gaussien [Sarkisov et al., 1998]. L'indice de réfraction de la couche est localement modifié, ce qui change les propriétés de propagation des faisceaux émis.



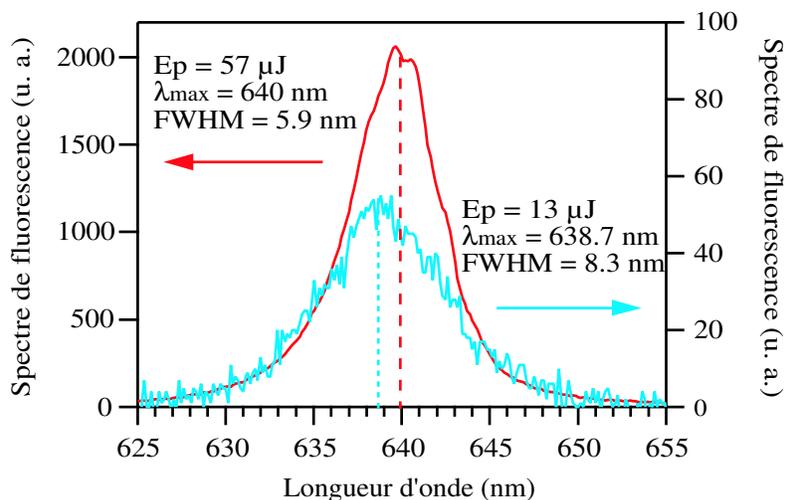
**Figure III.4.** Dédoublément du faisceau émis se propageant dans la couche mince.

Nous avons négligé ce phénomène en sortie de l'échantillon, l'écart des faisceaux émis étant très faible. De plus, chaque point de nos mesures d'efficacité laser se fait sur une zone différente et sur toute la longueur de l'échantillon, ce qui permet d'outre-passer ce problème.

## III.1.b Performances laser

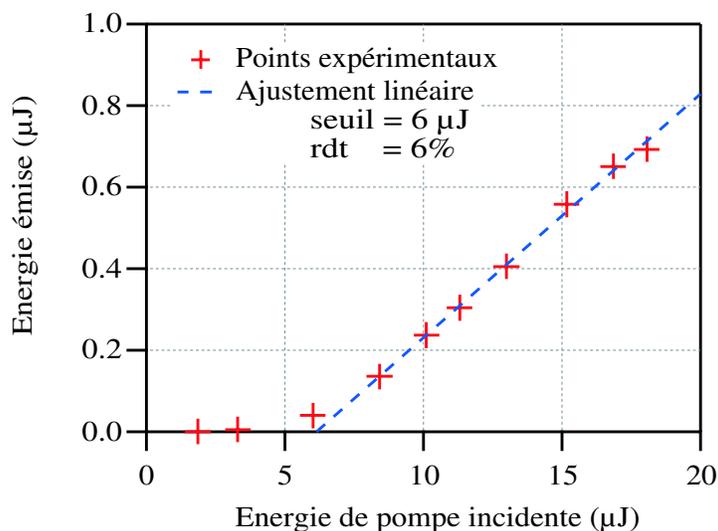
### III.1.b.1 Spectre d'émission, rendement et seuil

L'étude d'un échantillon commence par la visualisation du point laser à sa sortie en pompant l'échantillon sur toute sa longueur. Ensuite, une mesure du spectre d'émission est de mise. Le détecteur utilisé en sortie de l'échantillon est une fibre optique qui guide la lumière jusqu'au spectrophotomètre OMA (utilisé avec un réseau de 600 traits/mm). Le spectre est enregistré et la longueur d'onde d'émission maximum et la largeur à mi-hauteur sont relevées. Le trajet par la fibre (non optimisée pour notre application) atténue considérablement l'intensité de l'émission de l'échantillon, donc seuls des spectres à énergie de pompe assez élevée ont pu être observés. La transformation du spectre de fluorescence ( $\approx 30\ \text{nm}$ ) en un spectre plus étroit d'émission laser ( $\approx 6\ \text{nm}$ ) n'a donc malheureusement pas pu être enregistrée. Il faut noter que la position du pic d'émission laser est décalée vers le rouge quand on augmente l'énergie de pompe par impulsion (voir figure III.5). On remarque aussi que la largeur à mi-hauteur (Full Width Half Maximum en anglais ou FWHM) du spectre d'émission diminue lorsque l'énergie de pompe augmente. L'énergie de pompe de chaque mesure de spectre n'a pas été systématiquement relevée donc il existe une incertitude d'environ 1 nm sur les mesures de longueur d'onde laser. Ces paramètres, obtenus pour les divers couples colorant-matrice, sont rassemblés dans le tableau III.1.



**Figure III.5.** Décalage du pic d'émission laser en fonction de l'énergie de pompe pour RhB/TCPTEOS d'épaisseur 7.9  $\mu\text{m}$ .

Les mesures de rendement sont effectuées sur toute la longueur de l'échantillon (25 mm). Pour chaque point de mesure, effectué avec un seul coup du faisceau pompe, les tensions en sortie des photodiodes de référence et de mesure sont relevées sur l'oscilloscope. Ces tensions sont converties en énergie à partir des courbes de calibration à la longueur d'onde de travail de chaque photodiode et en tenant compte des densités optiques placées devant chaque détecteur. Chaque mesure est effectuée sur une zone nouvelle de l'échantillon par translation de l'échantillon. Ceci permet d'éviter de faire une mesure sur une zone déjà blanchie, ce qui fausserait la mesure. Il peut tout de même arriver que des points soient aberrants, trop faibles, et ceci peut provenir des irrégularités sur la surface de sortie qui gênent l'émission laser. Dans ce cas, il suffit de translater le trait de pompe vers une autre zone et refaire une mesure à la même énergie de pompe.



**Figure III.6.** Rendement et seuil de RhB/TCPTEOS d'épaisseur 7.9  $\mu\text{m}$ .

Échantillon	Ép ( $\mu\text{m}$ )	Conc $10^{-2}$ mol/L	Abs à 532 nm (DO)	$\lambda_L$ (nm)	$\text{FWHM}_L$ (nm)	Seuil ( $\mu\text{J}$ )	Rdt (%)	Rdt $E_{\text{Abs}}$ (%)
RhB/PMMA120 (c3)	2.6	3.2	0.203	634	6.0	40	2	5.5
	1.3	3.3	0.097	635	3.0	30	2	10
	$\approx 1.3$	9.5	0.426	648	10.5	15	1	1.6
RhB/PMMA350	$\approx 2.1$	3.2	0.110	634	6.1	20	0.5	2.2
	-	3.2	0.030	629	7.5	10	0.06	0.9
RhB/PMMA15	-	3.4	-	630	7.2	0	0.2	-
RhB/TCPTEOS	7.9	2.2	1.61	635	6.2	6	6	6.2
	5.0	2.2	1.13	633	6.5	5	4	4.3
	3.5	2.2	0.815	639	-	35	5	5.9
	2.1	2.2	0.587	635	7.3	20	2	2.7
RhB/PhiTEOS	6.1	2.2	1.40	638	4.1	4	1.5	1.6
	4.4	2.2	0.970	637	5.0	17	2	2.2
	4.3	2.2	1.01	637	5.4	4	1.4	1.6
	2.9	2.2	0.746	639	4.3	15	3.5	4.3
Rh6G/TCPTEOS	4.7	0.24	0.302	584	8.3	3	2	4
	3.4	0.24	0.218	580	10	2	0.6	1.5
	2.4	0.24	0.164	602	5.4	4	1.4	4.5
	1.7	0.24	0.114	590	-	4	1	4.3
	1.3	0.24	0.084	590	4.4	20	2	11.4
PM597/TCPTEOS	5.5	0.2	0.170*	590	4.8	25	1	3.1
PM597/PMMA120	2.8	4.5	0.223	593	-	1	21 <sup>†</sup>	52 <sup>†</sup>
DCM/PMMA120	2.8	19	0.622	640	-	7.5	0.08	0.11
	2.2	19	0.470	640	-	7	0.06	0.09
	2.1	19	0.440	637	-	7.5	0.07	0.11
	2.1	19	0.440	632	11.5	20	0.1	0.16
Péry Red/PMMA120	2.5	3.2	0.301	647	7.8	0.2	0.03	0.09

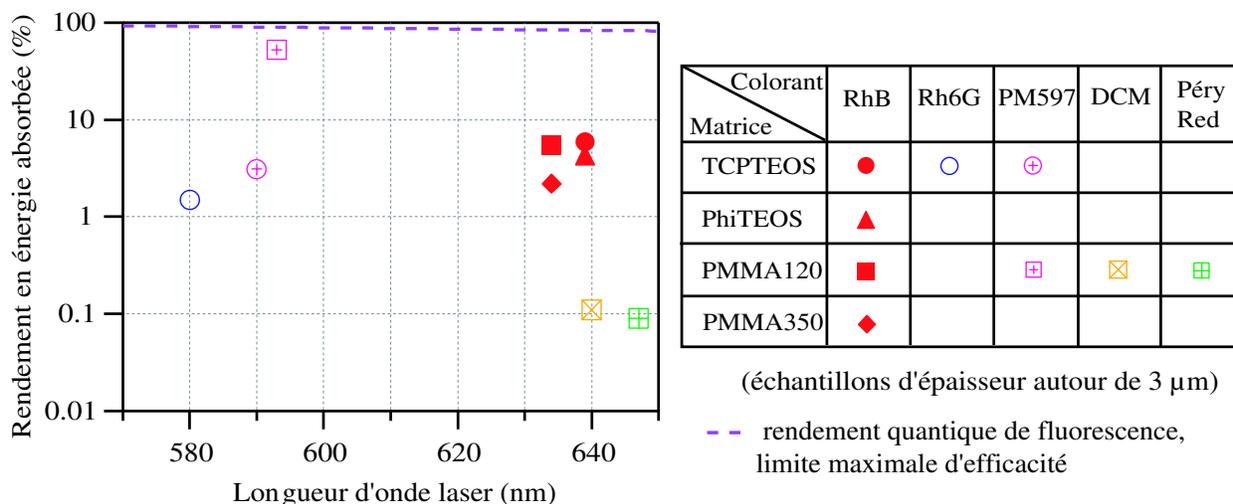
\* mesure spectrale faite sur un échantillon jumeau d'épaisseur 4.8  $\mu\text{m}$ .

† mesure effectuée le lendemain du dépôt. L'efficacité de cet échantillon diminue au cours du temps.

**Tableau III.1.** Paramètres d'émission laser par guidage par le gain.  $\lambda_L$  est la longueur d'onde d'émission laser,  $\text{FWHM}_L$  est la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission, Rdt est le rendement laser effectué sur toute la longueur de l'échantillon (25 mm) et  $(\text{Rdt } E_{\text{Abs}} = \frac{\text{Rdt}}{(1-10^{-d\alpha})})$  est le rendement laser en considérant l'énergie effectivement absorbée par la couche mince d'absorbance  $d\alpha$  à 532 nm.

Les points de mesure sont pris en augmentant l'énergie du faisceau de pompe d'une très faible énergie d'impulsion jusqu'à une valeur suffisante pour observer la courbe de rendement. La courbe d'énergie émise en fonction de l'énergie de pompe est ensuite tracée et un ajustement linéaire est effectué sur les points pertinents (figure III.6). La pente de cette droite correspond au rendement d'énergie de l'échantillon, et son intersection avec l'axe des abscisses correspond à son seuil d'émission. Les valeurs de seuil ( $\approx$  une dizaine de  $\mu\text{J}$ ) et de rendement ( $\approx$  quelques %) obtenues pour chaque couple colorant-matrice sont rassemblées dans le tableau III.1. Il faut noter que l'énergie de pompe peut être considérée comme étant l'énergie directement lue par la photodiode de mesure, ou comme étant l'énergie réellement absorbée par le matériau. Dans ce cas, l'énergie de pompe directement lue est ajustée en fonction de la densité optique de l'échantillon à 532 nm mesurée au spectrophotomètre.

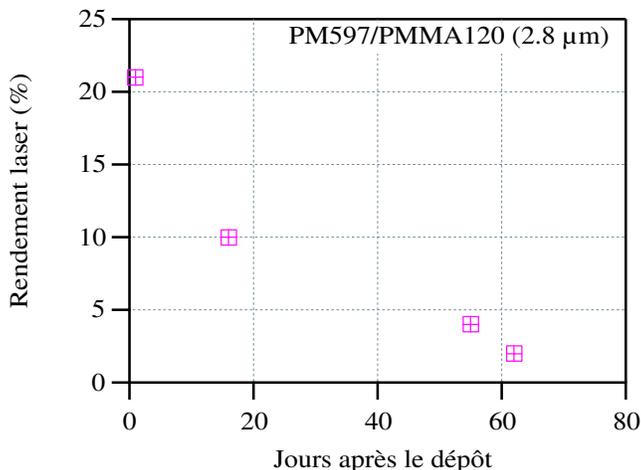
Sur la figure III.7, le rendement laser en considérant l'énergie de pompe réellement absorbée par l'échantillon est tracé en fonction de la longueur d'onde d'émission laser pour des échantillons d'environ  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Nous observons des groupes distincts de points dépendants des colorants qui composent le matériau.



**Figure III.7.** Rendement laser en énergie absorbée en fonction de la longueur d'onde d'émission laser d'échantillons d'environ  $3 \mu\text{m}$  d'épaisseur. La courbe pointillée représente la limite maximale d'efficacité laser, le rendement quantique de fluorescence, défini par le rapport de l'énergie de pompe ( $h\nu_p$ ) sur l'énergie émise à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $h\nu$ ).

Les échantillons PM597/PMMA120 sont les échantillons de loin les plus efficaces avec un rendement de 21% (52% en énergie absorbée). Jamais un rendement d'énergie aussi élevé pour une couche mince n'a été publié. Malheureusement, cette grande efficacité laser ne se maintient pas avec l'âge de l'échantillon. Le rendement de 21% a été obtenu le lendemain du dépôt de l'échantillon, mais une quinzaine de jours après, l'efficacité de l'échantillon a été mesuré à 10% seulement, malgré le stockage de l'échantillon dans le noir. À une cinquantaine de jours, le rendement était à 4%, et à une semaine après à 2%. Cette évolution est représentée sur la figure III.8. C'est la seule composition pour laquelle on a observé cet effet

de vieillissement. Un autre problème mis au jour est l'inhomogénéité de l'échantillon, notamment sur ses bords : deux mesures de rendement laser effectuées le même jour ont donné des résultats différents, 2 et 4%. Ce problème est dû au fait que les bords des échantillons PMMA ne peuvent pas être polis. Le PM597/PMMA120 émet à 593 nm.



**Figure III.8.** Évolution du rendement laser de PM597/PMMA120 en fonction de son âge.

Le PM597/TCPTEOS de 5.5 µm d'épaisseur, émet à 590 nm avec une efficacité autour de 4% en terme de rendement en énergie absorbée. La concentration de cet échantillon étant très faible pour des raisons de solubilité, le rendement laser "classique" reste faible, mais à concentration plus élevée, cette efficacité pourrait se montrer supérieure et rattrapper les performances du PM597/PMMA120, avec l'avantage d'une émission plus nette grâce à la possibilité de polissage des bords des échantillons sol-gels.

Les échantillons dopés RhB ont une efficacité similaire au PM597/TCPTEOS pour des échantillons d'épaisseur autour de 3 µm, et lasent autour de 635-640 nm. Le TCPTEOS et le PMMA120 dominent ce groupe avec un rendement en énergie absorbée entre 3 et 10% selon les épaisseurs, tandis que le PhiTEOS et le PMMA350 ont un rendement en énergie absorbée entre 1.5 et 4%. Nous pouvons noter que l'émission laser des PMMA est tout de même plus difficile à obtenir que dans les sol-gels. Nous pouvons remarquer aussi que la largeur à mi-hauteur de l'émission laser des échantillons PhiTEOS et PMMA120 à concentration c1, est plus étroite que pour le TCPTEOS et le PMMA350. RhB/PMMA120 à concentration c3 a l'émission la plus large et très décalée vers le rouge (de 13 nm) par rapport à l'échantillon similaire de concentration c1 à cause des problèmes de réabsorption due à la surconcentration en colorants et aux agrégats.

Rh6G/TCPTEOS possède des caractéristiques d'émission laser relativement similaire en terme de rendement en énergie absorbée et en largeur d'émission au RhB/TCPTEOS, mais autour de 590 nm. En rendement laser "classique", il est plus faible, mais cela s'explique par sa concentration inférieure. À concentration équivalente, la Rh6G pourrait égaler les performances de rendement de la RhB sinon les dépasser.

Le DCM/PMMA120 et le Péry Red/PMMA120 présentent un rendement en énergie absorbée plus faible d'un ordre de grandeur par rapport aux autres colorants. Le DCM/PMMA120, qui lase dans les mêmes gammes que la RhB, est en effet un mauvais candidat dans le cadre de nos gammes d'énergie dû à son faible seuil de dégradation. Le Péry Red émet vers 647 nm, ce qui est la longueur d'onde la plus décalée vers le rouge parmi nos colorants.

Le Pyrrométhène 597 se présente donc comme le meilleur candidat en terme de rendement, comme c'est le cas avec les échantillons massifs [Faloss et al., 1997, Rahn and King, 1999]. Les Rhodamines se maintiennent tout de même avec des rendements laser plus élevés que ceux trouvés dans la littérature. Le DCM et le Pérylène Red présentent par contre de trop faibles efficacités pour espérer être utiles dans les domaines d'énergie utilisés ici. En effet, T. Ben Messaoud du Laboratoire de Physique Quantique Moléculaire de l'ENS Cachan utilise du DCM dans des structures intégrées en anneaux, mais n'utilise que des énergies de pompe de quelques nanojoules seulement [Ben Messaoud, 2004]. En utilisant du PM597, des énergies plus importantes pourraient être manipulées.

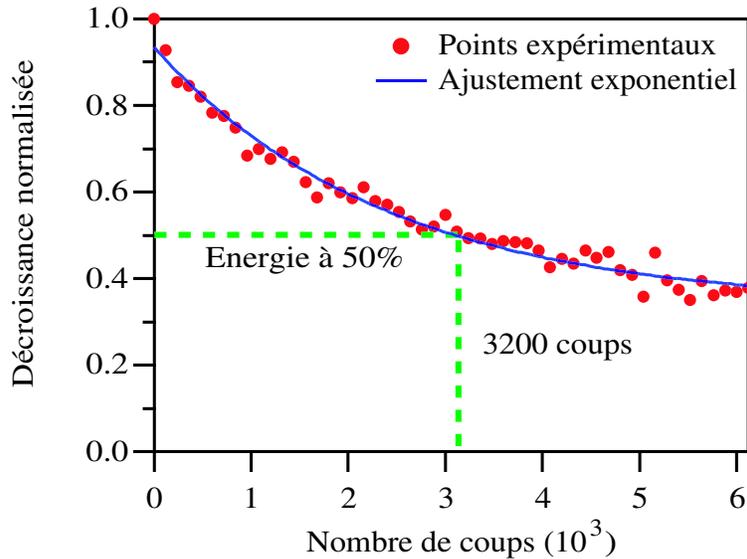
### III.1.b.2 Durée de vie

L'efficacité laser n'est pas le seul point permettant de juger si un matériau est un bon candidat pour la réalisation de sources laser. Celui-ci doit garder son efficacité pendant un temps d'utilisation suffisant. La durée de vie en régime laser est donc un aspect primordial de la recherche sur les matériaux pour sources laser. Des mesures de durée de vie à différentes énergies d'impulsions et différents taux de répétition du laser de pompe ont donc été effectuées pour évaluer les performances de nos différents matériaux dans le temps. Le travail développé dans cette sous-section a été effectué dans le cadre du stage de Cédric Glière en troisième année de la Nouvelle Formation d'Ingénieur en Optronique de l'Université d'Orsay.

Les mesures de durée de vie ont été faites dans la même configuration expérimentale que les mesures d'efficacité laser. Les tensions des photodiodes de référence et de mesure sont lues par l'oscilloscope, qui est lui-même relié à un ordinateur par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition de type GPIB. Un programme écrit sous Igor (Wavetech) gère l'acquisition des données. Les paramètres du programme sont l'intervalle d'acquisition en secondes et la fréquence des impulsions du laser de pompe. L'évolution du signal de mesure, c'est-à-dire l'intensité d'émission de l'échantillon, corrigé par les fluctuations du faisceau pompe mesurées par la photodiode de référence, est enregistré en fonction du nombre de coups subis par l'échantillon.

L'intensité de l'émission de l'échantillon décroît généralement de façon exponentielle comme l'illustre la figure III.9. Le paramètre de durée de vie déduit de cette décroissance est le nombre de coups que l'échantillon peut subir avant d'émettre à 50% de sa valeur initiale. Nous avons fait intervenir d'autres grandeurs, notamment l'**énergie accumulée** par l'échantillon jusqu'à ce que le signal émis chute de 50% de sa valeur initiale, calculée en multipliant le nombre de coups à 50% par l'énergie des impulsions de pompe, et la **den-**

sité de puissance moyenne, en  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ , à laquelle l'échantillon est soumis, déterminée par le produit de l'énergie par impulsion et du taux de répétition du faisceau pompe divisé par la surface de pompe, égale à  $2.5\text{ cm}\times 8\text{ }\mu\text{m}$ , soit  $2\times 10^{-3}\text{ cm}^2$ . Nous introduisons aussi l'énergie moyenne accumulée qui correspond à la moyenne des valeurs d'énergie accumulée à différentes énergies d'impulsions pour un même taux de répétition.



**Figure III.9.** Courbe de durée de vie laser d'un échantillon de RhB/TCPTEOS d'épaisseur  $2.1\text{ }\mu\text{m}$  pour un taux de répétition de  $10\text{ Hz}$  et une énergie d'impulsion de  $175\text{ }\mu\text{J}$ .

Les résultats obtenus pour un échantillon de RhB/TCPTEOS d'épaisseur  $3.5\text{ }\mu\text{m}$  sont reportés dans le tableau III.2. Sur la figure III.10, est représenté le nombre de coups à 50% en fonction de l'énergie d'impulsion et du taux de répétition de la pompe pour cet échantillon.

Nous pouvons observer que la durée de vie en nombre de coups décroît généralement lorsque l'énergie de pompe augmente, quel que soit le taux de répétition. Cette durée monte jusqu'à 19000 coups pour une énergie de pompe de  $190\text{ }\mu\text{J}$  et un taux de répétition de  $5\text{ Hz}$ . Utilisons le paramètre de "photostabilité normalisée" mis en place par Rahn et King [Rahn and King, 1999] :

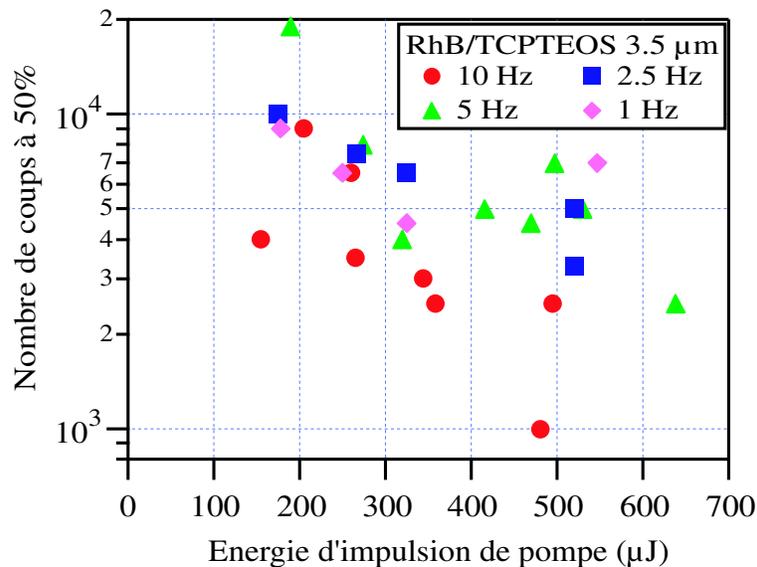
$$\text{"photostabilité normalisée"}\text{ (GJ/mol)} = \frac{E_{imp}N_{coups}}{SeC}, \quad (\text{III.1})$$

où  $E_{imp}$  est l'énergie d'impulsion (GJ),  $N_{coups}$  le nombre de coups à 50%,  $S$  la surface de pompe ( $\text{dm}^2$ ),  $e$  l'épaisseur de l'échantillon (dm) et  $C$  la concentration du colorant (mol/L).

Taux de répétition (Hz)	Énergie d'impulsion ( $\mu\text{J}$ )	Densité de puissance moyenne ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Nombre de coups à 50%	Énergie accumulée à 50% (J)	Énergie moyenne accumulée à 50% (J)
10	495	2.48	2500	1.24	1.1 $\pm 0.5$
	481	2.41	1000	0.48	
	358	1.79	2500	0.90	
	344	1.72	3000	1.03	
	265	1.33	3500	0.93	
	260	1.30	6500	1.69	
	205	1.03	9000	1.85	
	155	0.78	4000	0.62	
5	638	1.60	2500	1.60	2.4 $\pm 0.4$
	530	1.33	5000	2.65	
	497	1.24	7000	3.48	
	470	1.18	4500	2.12	
	416	1.04	5000	2.08	
	320	0.80	4000	1.28	
	274	0.69	8000	2.19	
	190	0.48	19000	3.61	
2.5	520	0.65	5000	2.6	2.0 $\pm 0.4$
	325	0.41	6500	2.11	
	267	0.33	7500	2.00	
	175	0.22	10000	1.75	
1	547	0.27	7000	3.83	2.1 $\pm 1.1$
	325	0.16	4500	1.46	
	250	0.13	6500	1.63	
	178	0.09	9000	1.60	

**Tableau III.2.** Mesures de durée de vie pour RhB/TCPTEOS d'épaisseur  $3.5 \mu\text{m}$ , de concentration  $2.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  pour différents taux de répétition et différentes énergies d'impulsion.

En prenant le meilleur point ( $E_{imp} = 190 \mu\text{J}$ ,  $N_{coups} = 19000$  à 5 Hz), nous obtenons un paramètre de "photostabilité normalisée" de 234 GJ/mol. Pour les trois autres taux de répétition (10, 2.5 et 1 Hz) avec une énergie d'impulsion autour de  $180 \mu\text{J}$  et une durée de vie autour de 10000 coups, le paramètre de "photostabilité normalisée" est autour de 115 GJ/mol. Ces valeurs sont très bonnes pour la famille des xanthènes, comparées aux valeurs dans les massifs qui s'étendent entre 0.1 et 60 GJ/mol, que la matrice soit plastique ou sol-gel, avec un seul échantillon à 400 GJ/mol dans les articles publiés entre 1984 et 1999 [Rahn and King, 1999].

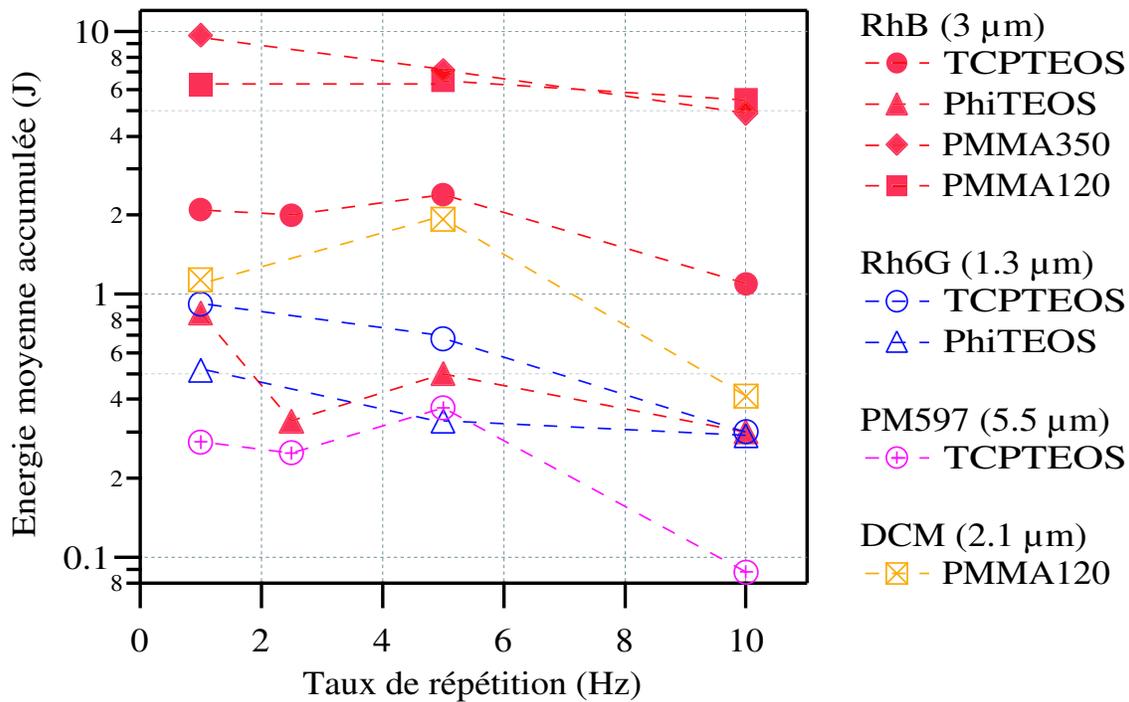


**Figure III.10.** Nombre de coups à 50% en fonction de l'énergie d'impulsion et du taux de répétition de la pompe pour RhB/TCPTEOS de 3.5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Tous les résultats obtenus pour les différents échantillons selon la composition colorant-matrice et l'épaisseur, sont détaillés en annexe B. Les mesures de durée de vie de l'échantillon de PM597/PMMA120, qui présente le meilleur rendement laser, n'ont malheureusement pas été faites, car cette composition n'a été étudiée qu'en fin de thèse. Des figures récapitulatives font ressortir les points importants de nos mesures.

D'après la figure III.11, où l'énergie moyenne accumulée à 50% du signal émis initialement pour un taux de répétition donné est représentée en fonction du taux de répétition de pompe, nous observons que tous les échantillons, sauf les échantillons PhiTEOS, ont une chute de leur durée de vie à 10 Hz. Pour les PhiTEOS, cet effet se retrouve pour toute fréquence supérieure à 1 Hz. Les durées de vie sont par contre assez stables pour les taux de répétition 5, 2.5 et 1 Hz. Les échantillons RhB/PMMA350 et Rh6G/TCPTEOS présentent tout de même une légère augmentation de leur durée de vie lorsque le taux de répétition diminue.

Les variations de durée de vie peuvent s'expliquer par le fait que pour une puissance moyenne incidente donnée correspond une température moyenne dans le matériau. En effet, chaque impulsion chauffe le matériau. Le temps de dissipation de la chaleur dans le matériau et le taux de répétition des impulsions de pompe déterminent la température d'équilibre du matériau au niveau de la zone d'illumination [Popov, 1998a, Popov, 1998b]. Les colorants se dégradent lorsque cette température atteint un certain seuil, ainsi la chute du signal laser émis est accélérée lorsque ce seuil est atteint. Ainsi, plus l'énergie d'impulsion incidente est élevée, plus la température du matériau est grande. De même, plus le taux de répétition est élevé, plus la température d'équilibre sera élevée. Pour tous les échantillons, le taux de répétition de 10 Hz est trop rapide pour éviter un supplément de dégradation par effet thermique pour la gamme d'énergie entre 50 et 350  $\mu\text{J}/\text{cm}^3$  utilisée. Pour les échantillons RhB/PMMA350 et Rh6G/TCPTEOS et PhiTEOS, le seuil de dégradation thermique est



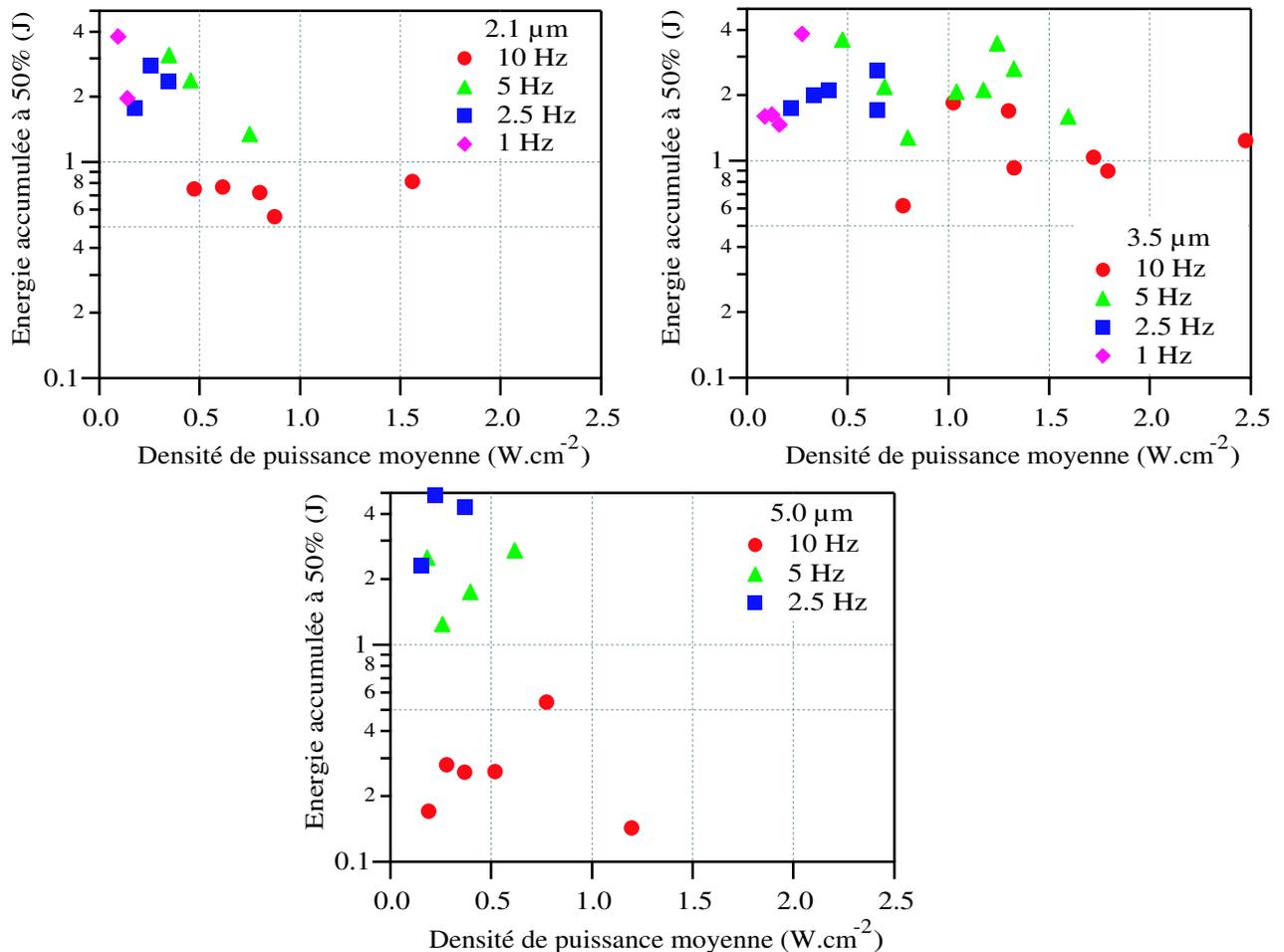
**Figure III.11.** Énergie moyenne accumulée à un taux de répétition donné, avant que le signal émis ne chute de 50%, en échelle log, en fonction du taux de répétition du laser de pompe pour divers échantillons représentatifs.

inférieur à 2.5 Hz, vu qu'on n'observe pas de plateau en terme de durée de vie.

En comparant les échantillons, le PM597/TCPTEOS a visiblement une durée de vie bien inférieure, de 0.2 J d'énergie accumulée au palier, quel que soit le taux de répétition de travail. Ceci s'explique notamment par la faible concentration en colorant qui se traduit par un faible gain dans le matériau. Lorsque le gain est faible, la photodégradation des colorants fait chuter rapidement la concentration de molécules actives en-dessous du seuil de gain, ce qui a un effet drastique sur la durée de vie laser [Sinha et al., 2004]. Les échantillons PhiTEOS dopés RhB et Rh6G n'ont pas une durée de vie beaucoup plus importante (autour de 0.5 J). Le Rh6G/TCPTEOS a une durée de vie à peu près double des précédents à 1 Hz, mais ne se détache pas beaucoup du groupe faible. Le RhB/TCPTEOS se démarque de ce groupe pouvant accumuler environ 2 J d'énergie avant que son émission laser ne chute en-dessous des 50%. La RhB dans les polymères organiques PMMA120 et PMMA350 montre la meilleure stabilité d'émission dans le temps. Il faut tout de même noter que la qualité de l'émission pour ces derniers échantillons est moins bonne : la présence d'un point laser n'est pas toujours évidente, malgré l'observation d'un seuil d'énergie, auquel cas l'émission en sortie des organiques pourrait être de la superfluorescence, à mi-chemin entre la fluorescence et le laser. Avec ses considérations, et se référant aux performances des différents échantillons, nous pouvons supposer que le meilleur matériau est le RhB/TCPTEOS.

L'influence de l'épaisseur des échantillons a été abordée. Sur la figure III.12, l'énergie accumulée pour trois échantillons de RhB/TCPTEOS d'épaisseurs différentes a été tracée

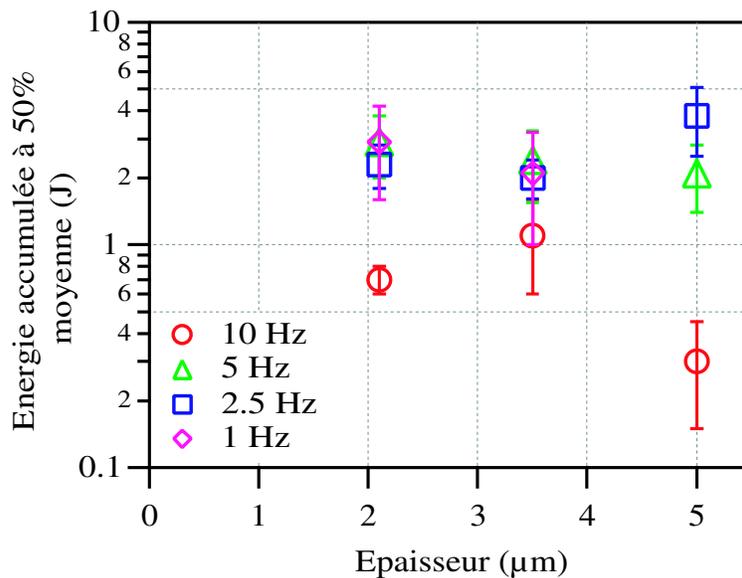
en fonction de la densité de puissance moyenne. En haut et au centre, l'énergie accumulée des échantillons les plus fins ( $2.1 \mu\text{m}$  et  $3.5 \mu\text{m}$ ) augmente lorsque la densité de puissance moyenne diminue, mais présente peu de distinction selon le taux de répétition de la pompe. Il faut remarquer que les mesures sur l'échantillon médian sont très bruitées. Dans le cas de l'échantillon le plus épais ( $5.0 \mu\text{m}$ ), l'énergie accumulée augmente de même avec la diminution de la densité de puissance moyenne, mais les points expérimentaux correspondants aux différents taux de répétition forment des groupes plus séparés.



**Figure III.12.** Énergie accumulée par l'échantillon jusqu'à ce que le signal émis ait chuté de 50% en fonction de la densité de puissance moyenne de pompe et le taux de répétition pour des échantillons d'épaisseur RhB/TCPTEOS de  $2.1 \mu\text{m}$  (en haut à gauche),  $3.5 \mu\text{m}$  (en haut à droite) et  $5.0 \mu\text{m}$  (en bas).

Ce dernier point peut être observé en regardant l'énergie moyenne accumulée à 50% pour chaque taux de répétition. Celle-ci a été calculée avec pour barre d'erreur l'écart-type des points expérimentaux dépendants de l'énergie d'impulsion, pour un taux de répétition donné. Elles délimitent ainsi les valeurs limites (dans la gamme d'énergie par impulsion étudiée) d'énergie accumulée à 50% du matériau pour le taux de répétition donné. L'énergie moyenne accumulée est tracée sur la figure III.13 en fonction de l'épaisseur des échantillons de RhB/TCPTEOS. On observe que la valeur moyenne de l'énergie accumulée pour un taux

de répétition de 10 Hz est plus faible que celles pour les taux de répétition inférieurs. La barre d'erreur ne recouvre pas les points correspondants aux autres taux de répétition, ce qui veut dire que, quelle que soit l'énergie d'impulsion, la durée de vie est stable à 10 Hz. On peut noter que pour l'échantillon le plus épais, l'énergie moyenne accumulée à 10 Hz est beaucoup plus faible que pour les deux autres échantillons. La température d'équilibre du matériau induite par le taux de répétition de 10 Hz, est plus élevée et accélère la dégradation des colorants. Pour les deux échantillons les plus fins, les valeurs moyennes de l'énergie accumulée pour 5 Hz, 2.5 Hz et 1 Hz sont sensiblement égales, alors que pour l'échantillon le plus épais, la valeur moyenne pour 2.5 Hz est le double de celle à 5 Hz et leurs barres d'erreur se recouvrent à peine. Pour les échantillons fins, les variations de durée de vie proviennent des valeurs des énergies d'impulsions plus que de la baisse du taux de répétition (pour taux inférieur à 10 Hz). Par contre, pour l'échantillon épais, les variations de durée de vie proviennent de ces deux paramètres.



**Figure III.13.** Énergie moyenne accumulée à 50% pour un taux de répétition donné en fonction de l'épaisseur des échantillons de RhB/TCPTEOS.

Ces variations de durée de vie sont le signe d'une dégradation thermique notable à 10 Hz. Pour l'échantillon le plus épais, la dégradation thermique est aussi notable à 5 Hz. La chaleur induite dans le matériau est moins dissipée dans l'échantillon épais et accélère la dégradation des colorants. Par contre, sa durée de vie à 2.5 Hz est augmentée par rapport aux autres échantillons car son gain est plus important vu qu'il contient plus de matière.

Un compromis doit donc être effectué dans le choix de l'épaisseur de l'échantillon. En effet, si l'échantillon est épais pour avoir une meilleure efficacité, il faut savoir que la dégradation des colorants sera plus rapide qu'avec un échantillon plus fin.

## III.2 Effet de rétroaction distribuée (DFB)

L'effet de rétroaction distribuée permet d'affiner le spectre d'émission laser et de l'accorder en longueur d'onde en changeant la périodicité du milieu à gain.

### III.2.a Principe de l'effet de rétroaction distribuée

Le principe de l'effet de rétroaction distribuée est d'induire une périodicité dans le milieu à gain qui va imposer la longueur d'onde d'émission. Qualitativement, les ondes qui sont en phase à l'ordre  $m$  avec la périodicité du gain sont amplifiées, tandis que toutes les autres ondes s'amenuisent. Les ondes en phase sont alors les seules à participer à l'émission stimulée. La figure III.14 illustre ce phénomène. La périodicité induite dans le milieu est sinusoïdale et seules les ondes dont les oscillations du champ électrique présentent un pas correspondant à cette périodicité à un ordre  $m$  près, rencontrent des molécules excitées à leur pic d'amplitude et peuvent induire une émission stimulée, donc peuvent être amplifiées. Sur cette figure, quelques exemples d'ondes amplifiables sont représentées.

Le réseau périodique du milieu à gain agit comme un réseau de Bragg qui diffracte la lumière et la renvoie dans la direction opposée. La périodicité du milieu agit alors comme une cavité laser, ce qui permet une meilleure amplification de l'émission. La longueur d'onde  $\lambda_L$  émise par le système peut s'écrire, d'après la relation de Bragg :

$$\lambda_L = \frac{2N\Lambda}{m}, \quad (\text{III.2})$$

où  $N$  est l'indice effectif du milieu,  $m$ , l'ordre de diffraction de Bragg et  $\Lambda$ , le pas de la périodicité du réseau.

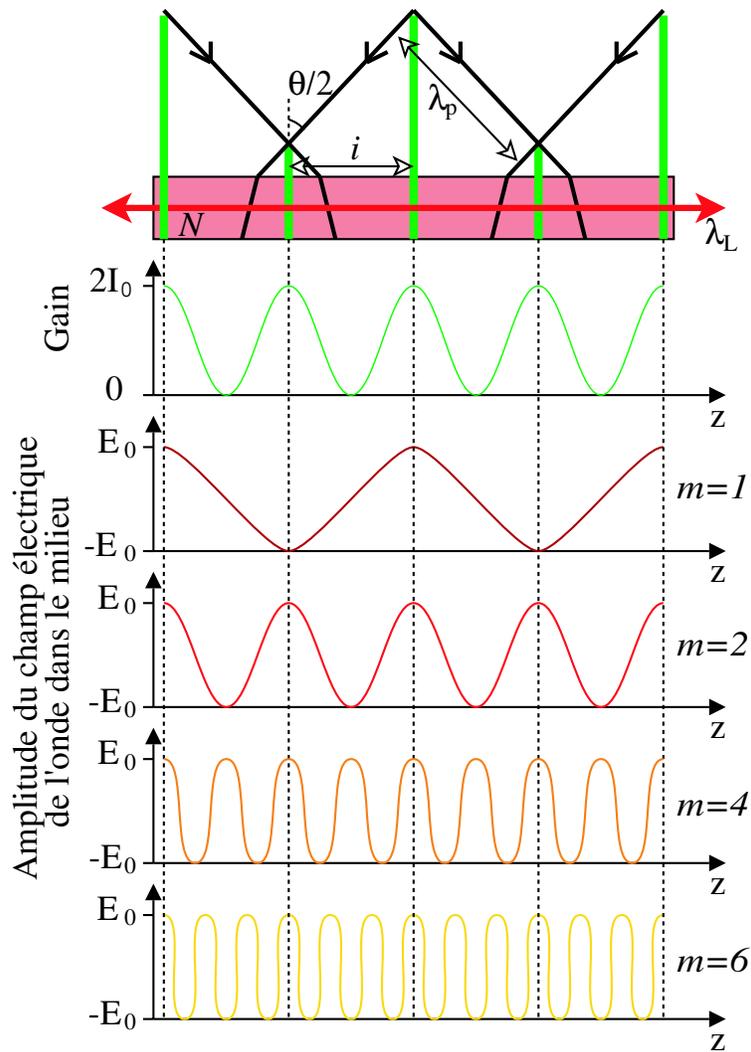
Le spectre d'émission d'un tel système est extrêmement étroit et a été mesuré par Voss *et al.* à 30 pm pour le système qu'ils ont étudié et ce qui est confirmé ci-dessous par le calcul [Voss *et al.*, 2001].

La théorie linéaire des modes couplés développée en annexe E nous permet d'obtenir une approximation numérique des conditions d'oscillation DFB et de la largeur spectrale de l'émission. Dans le cadre d'une approximation fort gain, la sélectivité spectrale  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  de l'émission de la structure DFB s'écrit :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\ln G}{2\beta L}, \quad (\text{III.3})$$

où  $G$  est le gain du matériau,  $\beta = \frac{2\pi n}{\lambda}$  la constante de propagation, et  $L$  la longueur de la périodicité.

Si on considère un composant DFB de RhB/TCPTEOS dont l'indice est autour de 1.54, la longueur d'onde d'émission est 634 nm, le gain est supposé égal à 100 et la zone de modulation périodique de longueur 3 mm, la largeur spectrale de l'émission DFB de ce composant est d'environ 0.03 nm, ce qui est en-dessous de la limite de résolution du spectromètre OMA que l'on utilise. Dans le cas d'une modulation uniquement par le gain, le seuil d'oscillation laser



**Figure III.14.** Principe de la rétroaction distribuée. Le milieu d'indice  $N$  possède une périodicité de gain sinusoïdale représentée par la courbe verte. Ici, il s'agit d'une périodicité de gain dues aux interférences du faisceau pompe, mais le raisonnement est le même pour un périodicité d'indice. En dessous, les courbes  $m = 1$ ,  $m = 2$ ,  $m = 4$  et  $m = 6$  représentent les profils d'amplitude du champ électrique de quelques ondes d'ordre  $m$  qui peuvent se propager et s'amplifier dans le milieu.

est obtenu pour une modulation de gain d'au moins 40%, et pour une modulation périodique uniquement d'indice, le seuil d'oscillation DFB ne peut être obtenu que pour une modulation d'indice supérieure à  $3 \times 10^{-5}$ . Ces conditions d'oscillation sont facilement obtenues par de nombreuses méthodes.

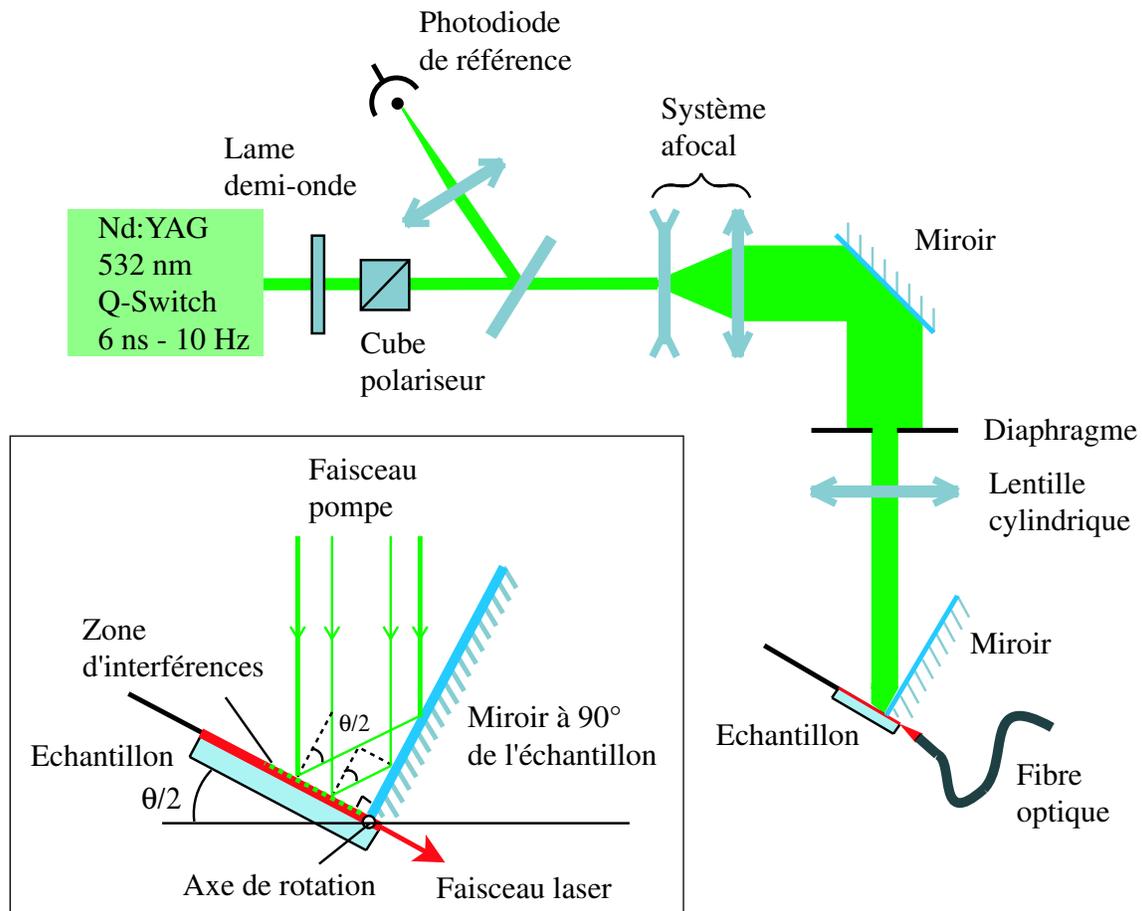
### III.2.b Effet de rétroaction distribuée dynamique

L'effet de rétroaction distribuée dynamique est obtenu en excitant l'échantillon par un réseau de gain, créé par des interférences entre deux faisceaux se croisant à un angle  $\theta$ . Le système est dynamique car il est facile de faire varier la périodicité du gain en changeant l'angle d'interférences  $\theta$ . L'accordabilité de l'émission laser est alors continue, et modifiable au cours d'une expérience.

### III.2.b.1 Montage du miroir de Lloyd

Le montage dit du miroir de Lloyd est un système permettant d'obtenir des interférences pour créer une périodicité de la zone de pompe sur l'échantillon.

Le montage de l'expérience utilisant le miroir de Lloyd (figure III.15) est identique au montage en configuration de guidage par le gain jusqu'au système afocal. Ensuite, un miroir sert à renvoyer le faisceau pompe vers un diaphragme et une lentille cylindrique. Le faisceau converge alors pour former un trait au plan focal que l'on place juste avant l'axe de rotation du montage de Lloyd. Le montage de Lloyd est constitué d'un miroir placé à  $90^\circ$  de l'échantillon, tous les deux disposés sur une platine de rotation graduée. La droite de croisement de leurs plans respectifs correspond à l'axe de rotation de l'ensemble. Le faisceau incident au montage arrive centré sur l'axe de rotation tel qu'une moitié du faisceau arrive directement sur l'échantillon et l'autre moitié arrive sur le miroir. Cette dernière moitié de faisceau est alors réfléchiée vers l'échantillon. L'angle du miroir par rapport à la perpendiculaire au faisceau incident correspond au demi-angle d'interférences  $\theta/2$ .



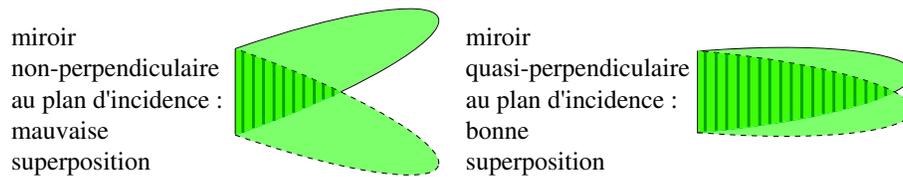
**Figure III.15.** Montage du miroir de Lloyd : effet de rétroaction distribuée dynamique.

Le miroir doit être réglé parfaitement à  $90^\circ$  de l'échantillon pour que la correspondance des angles relevés sur la platine tournante et l'angle d'interférences des demi-faisceaux pompe soit correcte. De plus, le réglage du miroir à  $90^\circ$  perpendiculairement au plan d'incidence doit être parfait pour obtenir une bonne superposition des demi-faisceaux sur l'échantillon,

ce qui permet de créer une zone d'interférences suffisantes. En effet, dans le cas contraire, les demi-faisceaux ne se superposent pas suffisamment pour que la zone de pompe modulée soit assez longue. Ce point est illustré sur la figure III.16.

Le plan focal de la lentille cylindrique doit être légèrement en arrière de l'axe de rotation du montage de Lloyd pour que les demi-faisceaux soient sensiblement de la même taille lorsqu'ils arrivent sur la couche mince. La différence de marche induite par la réflexion sur le miroir est assez faible et ne perturbe pas trop la visibilité des interférences.

Le signal émis par l'échantillon est recueilli du côté de l'axe de rotation par la fibre optique qui envoie le signal vers le spectrophotomètre.

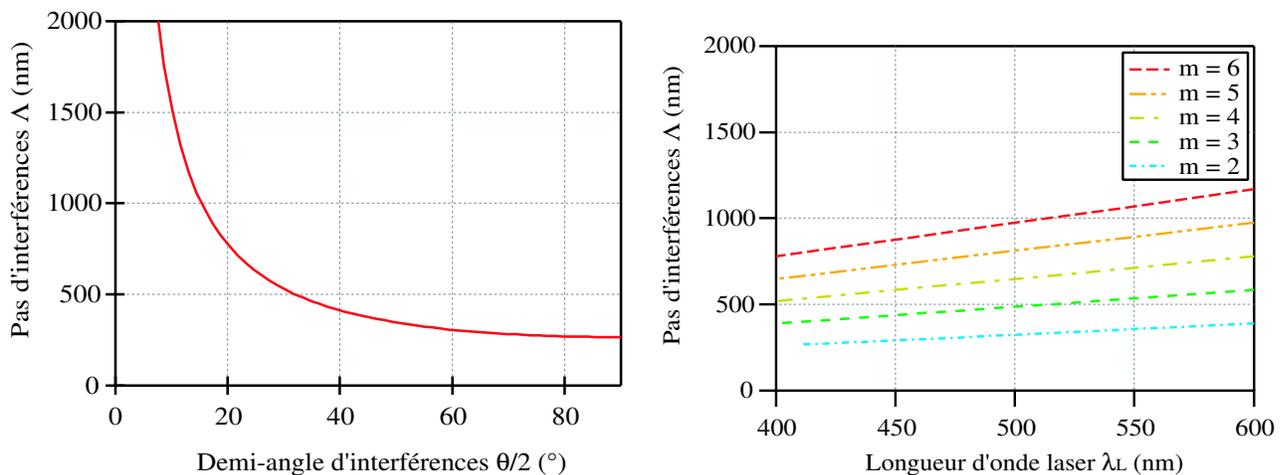


**Figure III.16.** Superposition des demi-faisceaux sur l'échantillon pour le montage du miroir de Lloyd. Le faisceau entouré d'un trait plein correspond au faisceau arrivant directement sur l'échantillon, et celui entouré d'un trait pointillé correspond au faisceau d'abord réfléchi sur le miroir.

Les interférences créées sur l'échantillon ont un pas  $\Lambda$  défini par le demi-angle d'interférences  $\theta/2$  et la longueur d'onde de pompe  $\lambda_p$  :

$$\Lambda = \frac{\lambda_p}{2 \sin \theta/2}. \quad (\text{III.4})$$

L'allure du pas d'interférences en fonction du demi-angle d'interférences est montré sur la figure III.17 à gauche.



**Figure III.17.** Dépendance du pas d'interférences  $\Lambda$  sur l'angle d'interférences  $\theta/2$  à gauche, et de la longueur d'onde laser DFB  $\lambda_L$  sur le pas d'interférences  $\Lambda$  à droite.

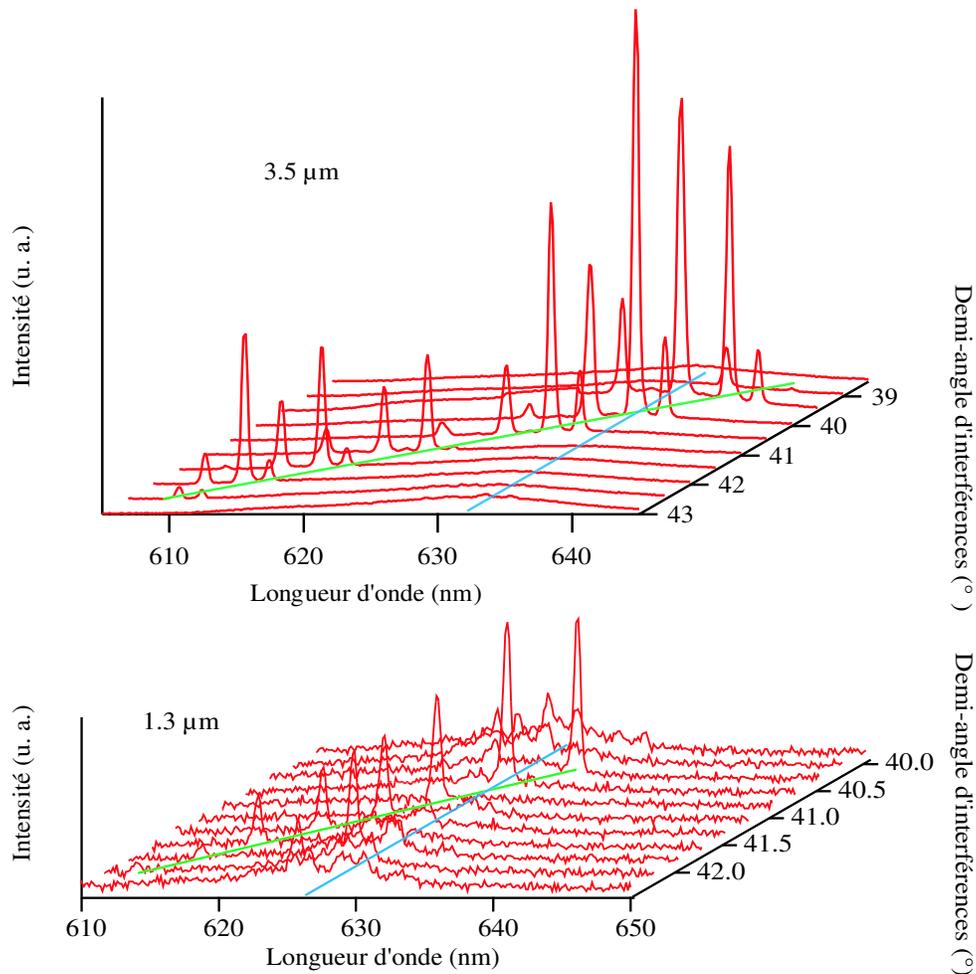
En insérant cette relation dans l'équation III.2 régissant l'effet de rétroaction distribuée, nous obtenons

$$\lambda_L = \frac{N}{m} \frac{\lambda_p}{\sin \theta/2}, \quad (\text{III.5})$$

où  $N$  est l'indice effectif du milieu, et  $m$ , l'ordre du réseau de gain. La dépendance de la longueur d'onde laser DFB émise est illustrée sur la même figure à droite.

### III.2.b.2 Spectres d'émission obtenus avec le miroir de Lloyd

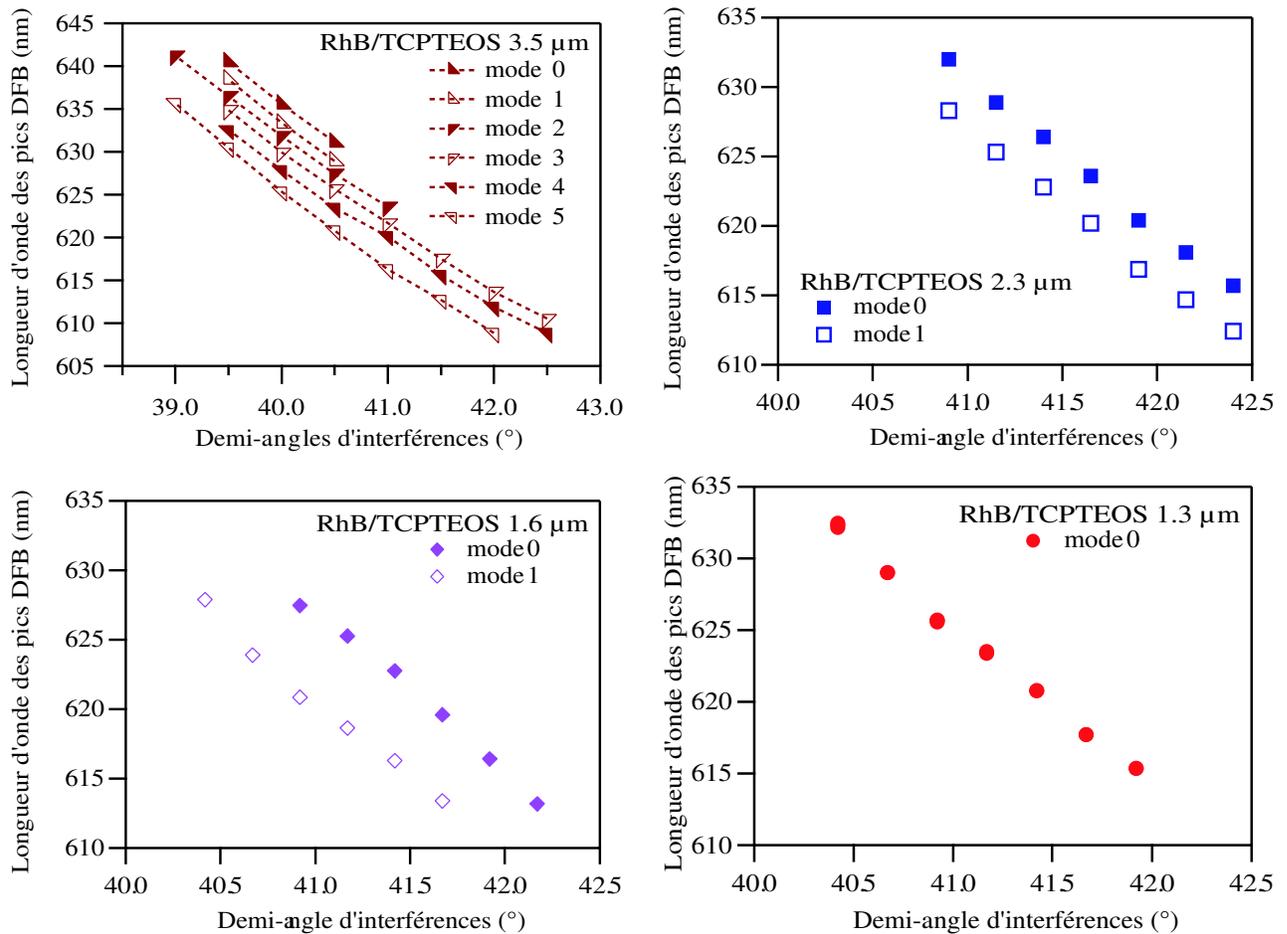
Des pics DFB ont été obtenus pour différents couples colorant-matrice : RhB/TCPTEOS, PM597/TCPTEOS et du PMMA120 dopé avec un mélange de RhB et Péry Red qui sera abordé ultérieurement. Aucune émission n'a pu être observée avec les matrices PhiTEOS et les échantillons de Rh6G/TCPTEOS ont présenté des pics instables. Les autres couples n'ont pas été étudiés par manque de temps.



**Figure III.18.** Spectres DFB en fonction de l'angle d'interférences pour RhB/TCPTEOS d'épaisseur 3.5 µm (en haut) et 1.3 µm (en bas). Le trait parallèle à l'axe des angles (donc à une  $\lambda$  donnée) marque la position du pic d'émission laser en guidage par le gain, l'autre trait correspond à la variation de position du(des) pic(s) DFB.

Des exemples de spectres d'émission DFB en fonction du demi-angle d'interférences sont représentés sur la figure III.18. On observe le balayage en longueur d'onde des pics DFB avec l'angle, tandis que l'émission spontanée amplifiée reste centrée sur une même longueur d'onde. La largeur des pics DFB a été mesurée à 0.2 nm, ce qui correspond à la résolution du spectromètre OMA avec le réseau à 1200 traits/cm.

Le nombre de pics DFB dépend de l'épaisseur des échantillons [Dumarcher et al., 2000]. Plus l'échantillon est épais, plus il est multimode. Les calculs de l'Annexe D le confirment. L'échantillon RhB/TCPTEOS d'épaisseur  $3.5 \mu\text{m}$  possède jusqu'à six pics DFB, ceux à  $2.3 \mu\text{m}$  et  $1.6 \mu\text{m}$  n'en possèdent que deux, et l'échantillon de  $1.3 \mu\text{m}$  d'épaisseur est monomode, comme le montre la figure III.19.

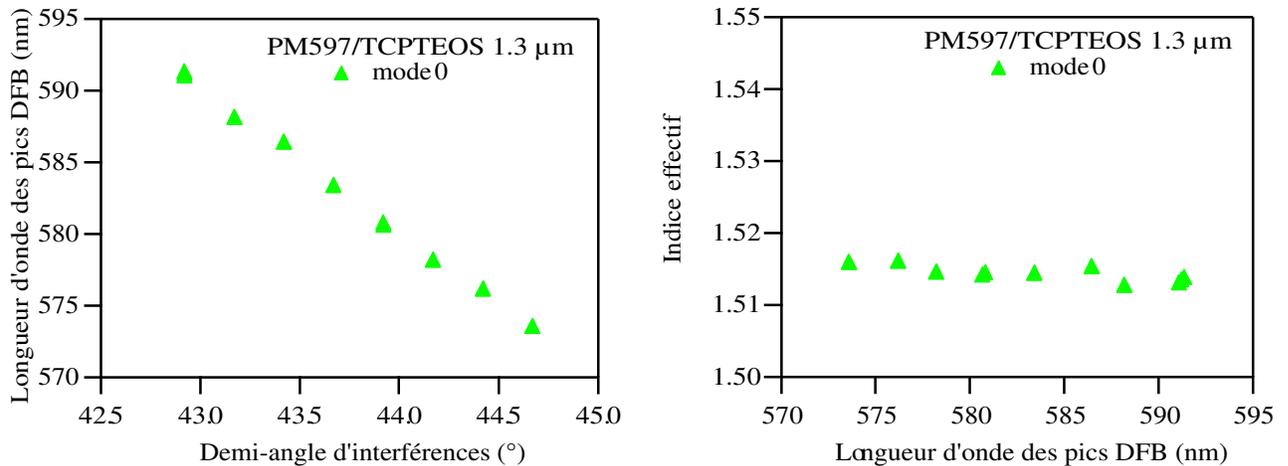


**Figure III.19.** Dépendance de la position du pic DFB en fonction de l'angle d'interférences pour RhB/TCPTEOS d'épaisseur  $3.5 \mu\text{m}$  (en haut à gauche),  $2.3 \mu\text{m}$  (en haut à droite),  $1.6 \mu\text{m}$  (en bas à gauche) et  $1.3 \mu\text{m}$  (en bas à droite).

L'accordabilité des échantillons dépend aussi de l'épaisseur. En effet, la bande d'accordabilité de l'échantillon épais de RhB/TCPTEOS ( $3.5 \mu\text{m}$ ) s'étend sur une trentaine de nanomètres de 608 à 641 nm. Par contre, celle de l'échantillon fin est réduite à une quinzaine de nanomètres, de 615 à 632 nm. En effet, l'épaisseur étant plus faible, le nombre de molécules de colorant est inférieur, et donc le gain de l'échantillon est plus petit. Les pics sur les bords de la bande d'accordabilité sont les premiers à disparaître vu que ce sont ceux

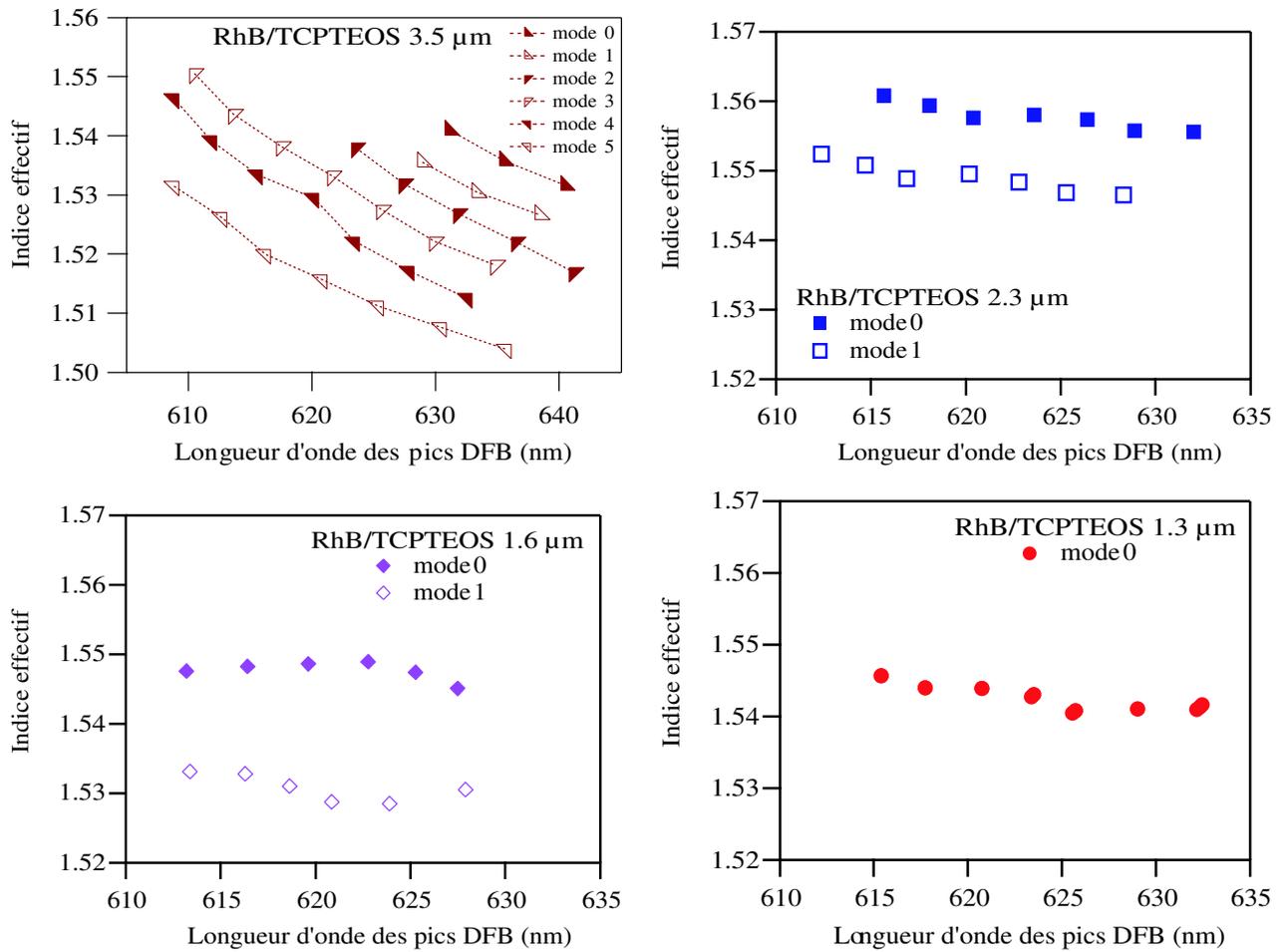
dont l'intensité est la plus faible. Les pics les plus efficaces sont ceux qui se trouvent proches de la longueur d'onde laser émise dans le cas d'une pompe homogène, mais cette remarque reste qualitative car aucune mesure précise de l'énergie émise n'a été effectuée, et la mesure du spectre se fait sur plusieurs impulsions dont le nombre n'a pas été contrôlé.

La dépendance de l'émission DFB sur le demi-angle d'interférences pour le PM597/TCPTEOS d'épaisseur  $1.3 \mu\text{m}$  est représentée sur la figure III.20 à gauche. La bande d'accordabilité du matériau est centrée sur 580 nm et s'étend sur une vingtaine de nanomètres, entre 572 et 592 nm.



**Figure III.20.** Dépendance de la position du pic DFB sur l'angle d'interférences (à gauche) et indice effectif en fonction de la longueur d'onde d'émission (à droite) pour le PM597/TCPTEOS ( $1.3 \mu\text{m}$ ).

En utilisant l'équation III.5, nous pouvons calculer le rapport de l'indice effectif sur l'ordre de diffraction de Bragg pour chaque échantillon. Par exemple, pour le RhB/TCPTEOS, nous calculons un rapport  $N/m$  de l'ordre de 0.77 pour  $\lambda_p = 532 \text{ nm}$  et  $\theta/2$  entre 39 et 43°. Si l'ordre de diffraction de Bragg  $m = 1$ , l'indice effectif du matériau est autour de 0.77, ce qui est impossible, vu que le milieu est guidant et que l'indice du verre (le substrat) est égal à 1.515. Si  $m = 2$ , alors l'indice effectif est de l'ordre de 1.54. Cette valeur est la seule logique car le TCPTEOS est un matériau proche du verre. Les indices effectifs des échantillons RhB/TCPTEOS de différentes épaisseurs ont donc été tracés en fonction de la longueur d'onde des pics DFB en prenant  $m = 2$  sur la figure III.21. Il faut noter que pour le PM597/TCPTEOS, on calcule un indice effectif d'environ 1.515 (figure III.20 à droite). Comme le PM597 est beaucoup moins concentré que la RhB dans la matrice de TCPTEOS pour des raisons de synthèse et qu'en plus sa masse molaire est plus faible, nous voyons la grande influence des colorants organiques sur l'indice du matériau : ils augmentent considérablement l'indice.



**Figure III.21.** Indice effectif en fonction de la longueur d'onde d'émission pour le RhB/TCPTEOS d'épaisseur 3.5  $\mu\text{m}$  (en haut à gauche), 2.3  $\mu\text{m}$  (en haut à droite), 1.6  $\mu\text{m}$  (en bas à gauche) et 1.3  $\mu\text{m}$  (en bas à droite).

### III.2.c Effet de rétroaction distribuée statique par réseau de substrat

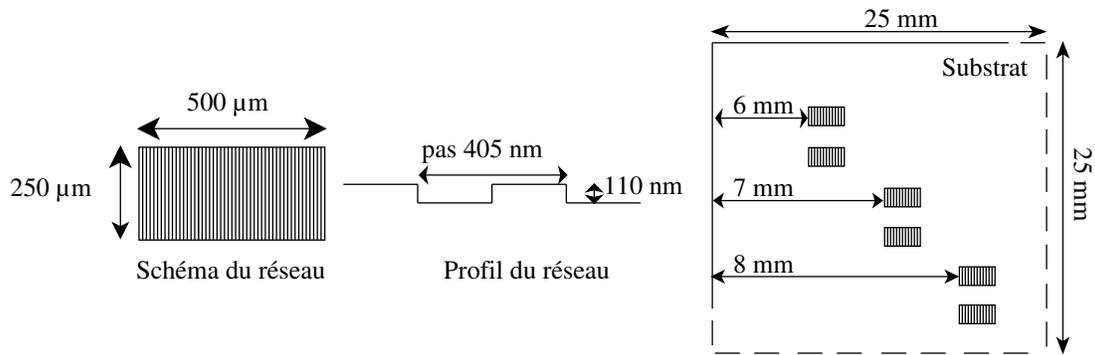
L'effet de rétroaction distribuée nécessite un milieu à gain modulé périodiquement. Une méthode décrite précédemment est de moduler périodiquement la zone de gain en pompant l'échantillon par des faisceaux interférants. Une autre méthode est de moduler l'indice effectif du matériau. Cette modulation peut être obtenue en modifiant périodiquement l'indice du milieu à gain. Dans le cas des diodes laser DFB, ceci est fait en alternant deux matériaux. Une autre méthode est de blanchir les colorants selon un réseau périodique [Hattori et al., 2000, Kranzelbinder et al., 2001]. L'indice effectif est ainsi modifié en même temps que le gain [Fukuda and Mito, 2003]. Récemment, Dorkenoo *et al.* obtiennent un réseau permanent en utilisant une matrice photopolymérisable, qui se polymérise à différentes vitesses selon l'intensité de l'éclairement [Dorkenoo et al., 2004]. Avec les interférences obtenues avec le dispositif de Lloyd, ils obtiennent ainsi une modulation de l'indice dans le matériau entre 1.48 et 1.52. Dans le cas d'une couche mince, l'indice effectif peut aussi être modulé périodiquement en créant un réseau d'épaisseur [Holzer et al., 2002].

#### III.2.c.1 Préparation du réseau permanent

Pour ce faire, un réseau est gravé dans la profondeur du substrat. La résolution et la finesse des motifs qui peuvent être obtenus dans la salle blanche du Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique ne sont pas suffisantes pour la fabrication de réseaux nécessaires pour obtenir une émission DFB dans le visible avec les matériaux utilisés. En effet, une couche mince de RhB/PMMA120 déposée sur de la silice, d'épaisseur  $\approx 2.5 \mu\text{m}$ , a, d'après les mesures faites précédemment au miroir de Lloyd, une bande d'accordabilité entre 605 et 640 nm avec un indice effectif d'environ 1.5 pour le mode 0. Pour obtenir un pic laser à 610 nm, d'après la relation de Bragg III.2 en considérant l'ordre de diffraction  $m = 2$ , le pas du réseau doit être d'environ 405 nm. Or, la résolution accessible au LCFIO est d'1  $\mu\text{m}$ .

Nous avons donc fait appel à Éric Bourillot *et al.* du Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne à Dijon qui nous a gravé, sur un substrat de verre recouvert d'une couche de silice, des réseaux avec la méthode de lithographie par faisceau d'électrons dont le principe est le suivant : une mince couche de polymère électrosensible (PMMA, ici PMMA950.000 qui donne les meilleures résolutions) est déposée à la surface du substrat. Un faisceau d'électrons balaye ce polymère selon les motifs souhaités et brise ses chaînes à son contact. Une combinaison de solvants permet par la suite de dissoudre les régions de polymères brisés, faisant apparaître les motifs désirés. Une couche de métal est ensuite évaporée sur la surface du substrat. Le motif final est alors obtenu après dissolution des couches de polymère restantes. Cette technique offre l'avantage par rapport à d'autres (par exemple la photolithographie U.V.) de procéder par écriture directe sur les échantillons et de donner une grande souplesse pour la modification rapide des motifs (pour les détails voir l'annexe C).

Holzer *et al.* ont gravé des réseaux d'épaisseur par lithographie par faisceau d'électrons dans une couche de silice de 8.3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur déposée sur du silicium. Leurs réseaux sont



**Figure III.22.** Schéma et profil du réseau gravé dans le substrat, et disposition des réseaux sur le substrat.

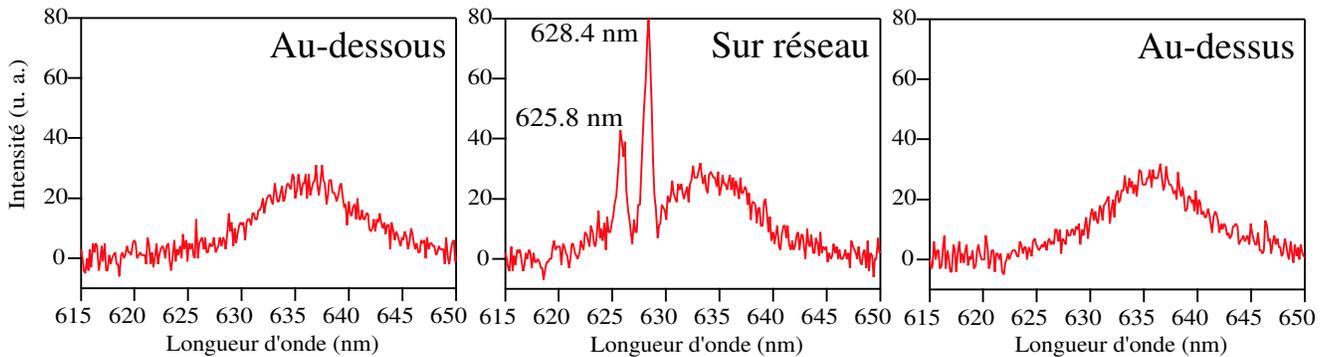
gravés sur une profondeur de 100 nm et selon un rectangle de 1.5 mm par 0.7 mm (bord parallèle au réseau) [Holzer et al., 2002]. Les réseaux réalisés par Éric Bourillot, qui sont schématisés sur la figure III.22, sont gravés sur des zones rectangulaires de 250  $\mu\text{m}$  par 500  $\mu\text{m}$ , dans la couche de silice d'épaisseur  $\approx 2$  à 3  $\mu\text{m}$  déposée sur une lame de verre de 25  $\times$  25  $\text{mm}^2$ . Leur profil est carré, sur une profondeur d'environ 110 nm avec une périodicité de 405 nm et un taux de remplissage de 50%. Plusieurs zones de réseaux parallèles aux bords de l'échantillon, ont été placées sur le substrat, distantes du bord de quelques millimètres.

### III.2.c.2 Résultats

Du fait de la longueur de nos réseaux, bien inférieure à celle de ceux de Holzer *et al.*, nous n'étions pas sûrs de pouvoir observer l'affinement spectral dû à l'effet de rétroaction distribuée. De plus, notre premier essai avec une couche mince de RhB/PMMA120 fut un échec car la couche obtenue s'est montrée non guidante. La couche de silice ne devait pas être assez épaisse pour diminuer suffisamment l'indice du substrat. Nous avons donc opté pour un autre couple colorant-matrice, le RhB/TCPTEOS qui possède des propriétés spectrales très proches, mais aussi un indice effectif suffisamment élevé, autour de 1.55, comme nous l'avons observé en DFB dynamique. D'après les mesures obtenues avec le miroir de Lloyd, nous devrions observer deux pics DFB pour un échantillon de RhB/TCPTEOS de 2.3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (voir figure III.19). Le pas de 405 nm du réseau de substrat que nous avons, correspond à un demi-angle d'interférences de 41,1° en DFB dynamique. Les longueurs d'onde des deux modes DFB prévus d'après les mesures au miroir de Lloyd, sont alors 628.9 nm (mode 0) et 625.3 nm (mode 1).

Pour vérifier que l'effet DFB avec le réseau de substrat est identique au DFB par périodicité de gain, nous avons déposé une couche de RhB/TCPTEOS (de concentration  $2.2 \times 10^{-2}$  mol/L) de 2.2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur notre substrat gravé. Nous avons ensuite pompé l'échantillon sur 2.5 mm de longueur et 8  $\mu\text{m}$  de largeur, de telle manière que l'extrémité de la zone de pompe la plus éloignée du bord sortant recouvre un réseau, gravé à 6 mm du bord de l'échantillon. Les spectres d'émission enregistrés pour trois positions de la zone de pompe, l'une 0.1 mm en-dessous du réseau, l'autre sur le réseau, et la dernière 0.2 mm au-dessus du

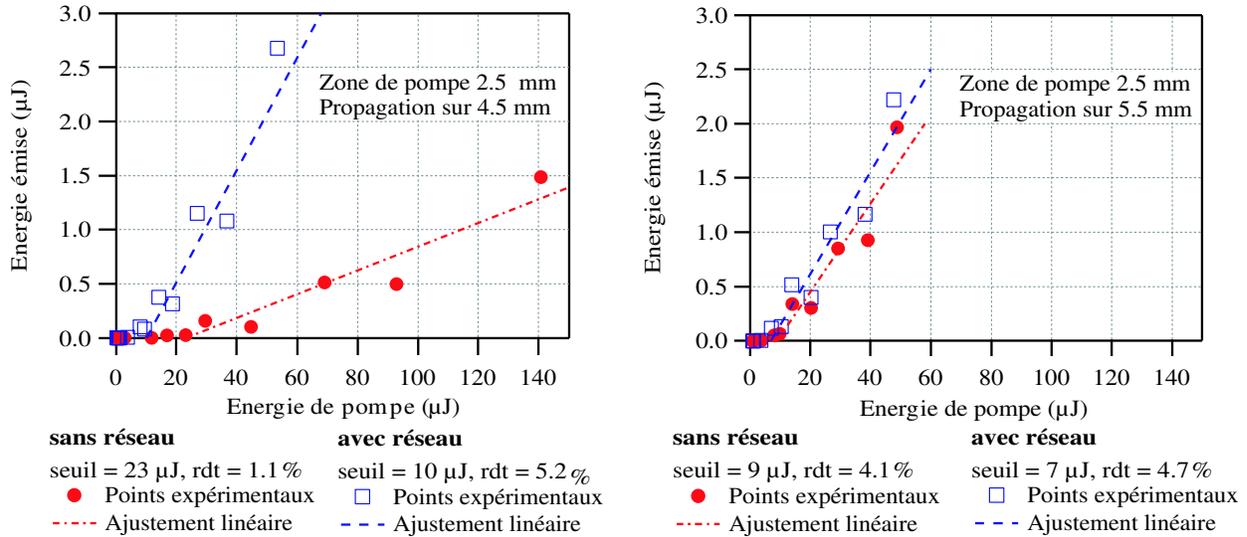
réseau sont montrés sur la figure III.23. Deux modes DFB sont observés, l'un à 628.4 nm et l'autre à 625.8 nm. Ces valeurs sont similaires aux longueurs d'onde prévues par le calcul, ce qui montre que l'effet DFB dû aux périodicités de gain et d'indice effectif donnent les mêmes résultats. De plus, les dimensions du réseau sont suffisantes pour observer un effet de rétroaction distribuée.



**Figure III.23.** Spectres d'émission en présence ou non d'un réseau DFB statique. La zone de pompe est de 2.5 mm de longueur, 8  $\mu\text{m}$  de hauteur et à 3.5 mm du bord de l'échantillon. Le réseau (pas = 405 nm, longueur = 500  $\mu\text{m}$ ) est à 6 mm du bord de l'échantillon. À gauche, la zone de pompe est 0.1 mm en-dessous du réseau. À droite, la zone de pompe est 0.2 mm au-dessus du réseau. Au centre, la zone de pompe est sur le réseau.

Par ailleurs, des mesures de rendement ont été effectuées en présence ou non d'un réseau DFB et sont reportés sur la figure III.24. La zone de pompe de 3.5 mm de longueur est située à 3.5 mm (respectivement 4.5 mm) du bord sortant pour recouvrir, de son extrémité la plus éloignée du bord, un réseau situé à 7 mm (respectivement 8 mm). L'émission se propage ainsi sur 4.5 mm (respectivement 5.5 mm). On observe une légère augmentation du rendement laser en présence du réseau avec un passage de 1 à 5% (respectivement de 4 à 5%) dans le cadre d'une propagation de 4.5 mm (respectivement 5.5 mm). L'émission laser serait donc plus efficace en présence de réseaux DFB. Il faut noter que le rendement sans réseau pour une propagation de 4.5 mm est faible, surtout comparé au rendement sur 5.5 mm de propagation. La mesure a peut-être été prise sur une zone de l'échantillon blanchie ou peu homogène, ce qui aurait fait baisser l'intensité d'émission.

Les valeurs de rendement que nous avons obtenues sont tout à fait respectables en les comparant aux résultats publiés. Oki *et al.* ont obtenu un rendement de 6% avec un échantillon de Rh6G/PMMA de 2.8  $\mu\text{m}$  et de concentration  $1.6 \times 10^{-2}$  mol/L dont le substrat avait été gravé d'un réseau d'épaisseur [Oki et al., 2002d]. Un même échantillon excité avec un DFB dynamique, a présenté un rendement de 2% uniquement. La durée de vie de ces deux lasers était d'environ  $4 \times 10^4$  coups pour une densité d'énergie de pompe de 2.2 mJ/cm<sup>2</sup> et 90  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  pour le DFB dynamique et permanent respectivement, pour un taux de répétition de 10 Hz. Avec des guides d'onde rubans de Rh6G/PMMA (concentration  $3 \times 10^{-2}$  mol/L) de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, 100  $\mu\text{m}$  de large et 20 mm de long, ils ont obtenu un laser DFB de 2.4% de rendement et de seuil 3  $\mu\text{J}$  [Oki et al., 2002b].



**Figure III.24.** Seuil et rendement d'énergie en présence ou non de réseau DFB. La zone de pompe est de 2.5 mm de longueur et 8  $\mu\text{m}$  de hauteur. Le faisceau émis de la zone de pompe doit respectivement se propager sur 4.5 mm et le réseau est à 7 mm du bord (en haut), et sur 5.5 mm et le réseau est à 8 mm du bord (en bas).

Turnbull *et al.* ont obtenu une efficacité laser de 7% avec un échantillon polymère semiconducteur luminescent MEH-PPV de 100 nm d'épaisseur [Turnbull et al., 2003]. La périodicité DFB s'étend sur deux dimensions dans le substrat, et a été fabriquée par photolithographie holographique dans une résine qui a ensuite servi de masque pour une gravure RIE.

Lawrence *et al.* ont, par contre, obtenu un rendement très faible, inférieur à 0.1%, avec un autre polymère semiconducteur luminescent OC<sub>1</sub>C<sub>10</sub>-PPV de 100 nm d'épaisseur en configuration DFB statique avec un réseau à deux dimensions fabriqué par micro-moulage ("micromolding" en anglais) [Lawrence et al., 2003].

Récemment, Watanabe *et al.* ont obtenu une efficacité laser de 8.9% avec un seuil de 0.2  $\mu\text{J}$  pour une structure DFB formée par la couche active de PMMA dopée Rh6G et par des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> déposée sur un substrat de PMMA, et sur laquelle est déposée une couche de PMMA/HEMA dans lequel le réseau DFB a été inscrit [Watanabe et al., 2003]. L'amélioration du rendement est due aux nanoparticules de SiO<sub>2</sub> qui diffusent la lumière de manière homogène dans toute la couche active de manière à augmenter la population de colorants excités.

Peu de publications font état des efficacités laser des échantillons qu'ils étudient, mais le matériau que nous avons utilisé, RhB/TCPTEOS, présente une bonne efficacité pour une structure DFB. Il serait intéressant d'intégrer des nanoparticules diffusantes dans notre matériau pour augmenter l'efficacité de la pompe, comme Watanabe *et al.*.

Après des expériences présentant une émission laser par effet de rétroaction distribuée en système dynamique par réseau de gain, nous avons démontré la possibilité d'obtenir le même type d'émission de manière statique à l'aide d'un réseau d'indice effectif au sein du matériau. Une nouvelle étape vers l'intégration des systèmes laser à base de polymères dopés

de colorants organiques a été validée au sein de notre laboratoire.

### III.2.d Mélanges de colorants

Les mélanges de colorants caractérisés dans le chapitre II, section II.1.e, ont été étudiés pour déterminer si leur utilisation est intéressante pour la réalisation de sources laser performantes et largement accordables.

Une première étude des performances laser de mélanges de colorants a été effectuée avec des échantillons massifs de MTEOS dopés par un mélange de RhB et de Péry Red [Tran et al., 2004], ou de PM567 et de PM597 au sein d'une collaboration franco-vietnamienne CNRS-CNST avec Nhung Tran de l'Institut de Physique de Hanoï. Les résultats obtenus étant intéressants, nous avons poussé l'étude vers les mélanges de colorants dans des couches minces de polymère plastique.

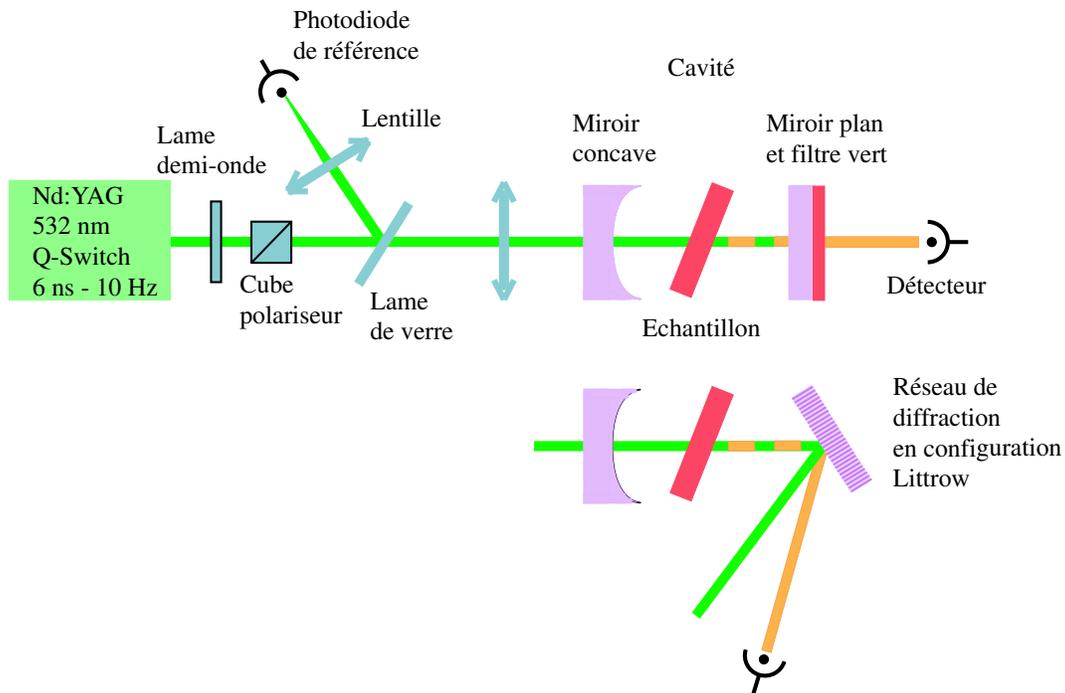
#### III.2.d.1 Échantillons massifs

L'étude laser des échantillons massifs de mélange a été faite sous pompage par un laser Nd :YAG impulsif doublé (532 nm), le même qui a été utilisé pour l'étude des sources lasers en couches minces (voir section III.1 sur les applications laser en guidage par le gain). Les échantillons ont été placés dans une cavité de 10 cm de long, constituée d'un miroir d'entrée concave et d'un miroir de sortie plan (pour les mesures d'énergie) ou d'un réseau de diffraction en configuration Littrow (pour les mesures d'accordabilité) (figure III.25). Un filtre en sortie de la cavité permet d'éliminer le faisceau pompe qui traverse la cavité. Un détecteur est ensuite placé en sortie de cavité pour recueillir l'émission de l'échantillon, soit une photodiode, soit une fibre optique reliée à un spectrophotomètre OMA.

La longueur d'onde d'émission laser en cavité miroirs a été mesurée pour chaque échantillon dopé par le mélange de RhB/Péry Red en différentes proportions. Les données sont recueillies dans la figure III.26 à gauche. On remarque que la longueur d'onde laser émise est très rapidement similaire à celle d'un échantillon de Péry Red dopé à la même concentration de ce colorant. Les échantillons mélange ont donc des propriétés spectrales d'émission très proches d'échantillons dopés de Péry Red seul.

Par contre, le rendement d'énergie des échantillons massifs de mélange RhB/Péry Red démontre une différence notable avec les échantillons Péry Red seul. Sur la figure III.26 à droite, le rendement d'énergie est représenté en fonction de la longueur d'onde d'émission laser. On observe tout de suite qu'à même longueur d'émission les échantillons mélange sont bien plus efficaces que les échantillons de Péry Red seul. La présence de la RhB permet d'exciter plus de molécules de Péry Red qui seront donc plus nombreuses à participer à l'oscillation laser. Le transfert d'énergie de la RhB vers le Péry Red permet d'augmenter l'absorption de la pompe et donc le rendement énergétique des échantillons.

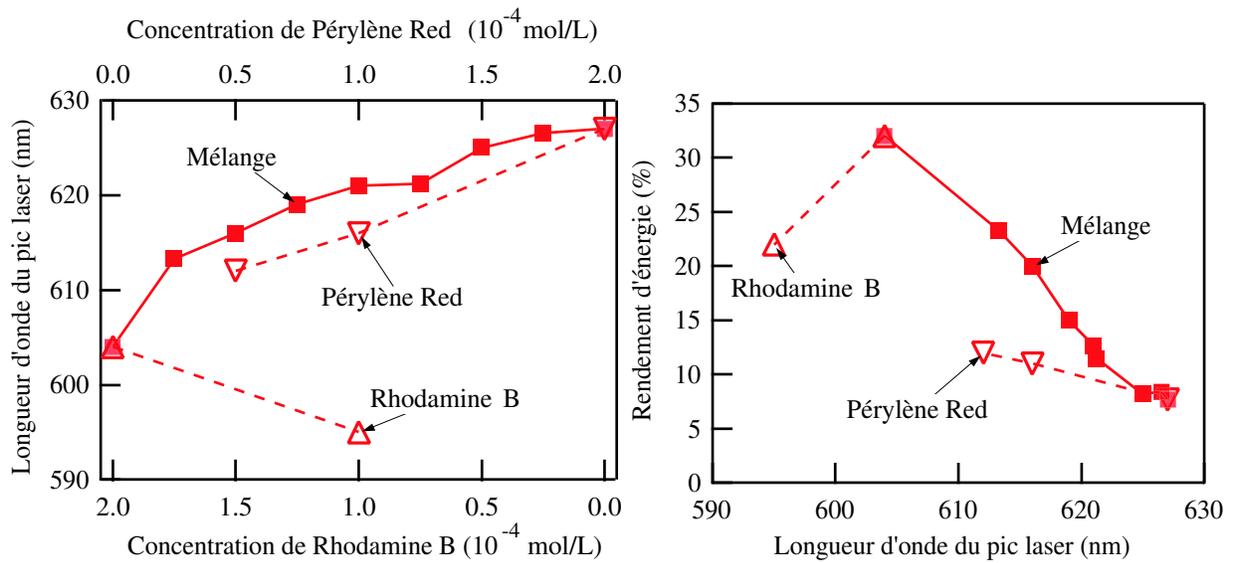
L'accordabilité des lasers à mélanges de colorant a, par contre, été décevante. Malgré l'élargissement de la bande de fluorescence due au mélange de colorant, celui-ci n'a pas été



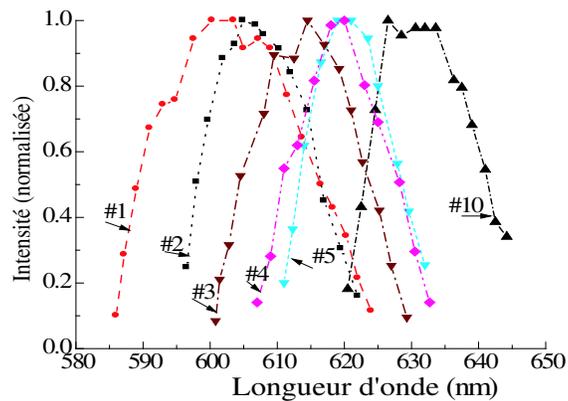
**Figure III.25.** Montage de la cavité laser pour les échantillons massifs, en configuration miroirs ou Littrow.

aussi spectaculaire qu'espéré. Ceci s'est répercuté sur les bandes d'accordabilité des lasers massifs mélange, mesurées par la cavité avec un réseau de diffraction en configuration Littrow en guise de sortie (figure III.27). Les bandes d'accordabilité des quelques échantillons massifs représentés (majoritairement dopés RhB (#3, #4, #5), et RhB (#1 et #2) et Péry Red (#10) seuls) sont toutes relativement étroites ( $\approx 20$  nm), elles ne sont pas élargies par rapport aux échantillons dopés par un seul colorant. Par contre, l'utilisation d'un mélange de proportions définies permet de décaler la bande d'accordabilité sur une trentaine de nanomètres et donc de choisir la bande d'accordabilité adaptée à une application donnée.

En conclusion, nous pouvons dire que l'utilisation d'un mélange de RhB/Péry Red permet d'obtenir un laser efficace émettant entre 600 et 630 nm grâce au transfert d'énergie entre la RhB et le Péry Red qui permet l'optimisation des performances en terme de bande d'accordabilité et de rendement du colorant accepteur.



**Figure III.26.** Longueur d'onde d'émission laser en fonction du taux de colorants, à gauche, et rendement d'énergie en fonction de la longueur d'onde d'émission laser, à droite, des mélanges de colorants RhB/Péry Red.



**Figure III.27.** Bandes d'accordabilité laser de quelques échantillons mélange RhB/Péry Red massifs en fonction de la concentration des colorants.

### III.2.d.2 Couches minces

Le mélange de colorants a été étudié dans des échantillons sous forme de couches minces dans le but de transférer les données obtenues en massif aux structures intégrées. Quatre échantillons PMMA120 de concentration totale en colorants égale à  $3.3 \times 10^{-2}$  mol/L et d'épaisseur environ  $2.5 \mu\text{m}$  ont été déposés : RhB (100%), Péry Red (100%), RhB (75%) avec Péry Red (25%) et RhB (50%) avec Péry Red (50%). Ces échantillons sont notés ci-dessous respectivement RhB(100), Péry Red(100), RhB-Péry Red(75-25) et RhB-Péry Red(50-50). Ces concentrations relatives ont été choisies par rapport aux résultats obtenus avec les échantillons massifs, le RhB-Péry Red(75-25) étant le plus efficace, et le RhB-Péry Red(50-50) étant représentatif des échantillons à dominante Péry Red.

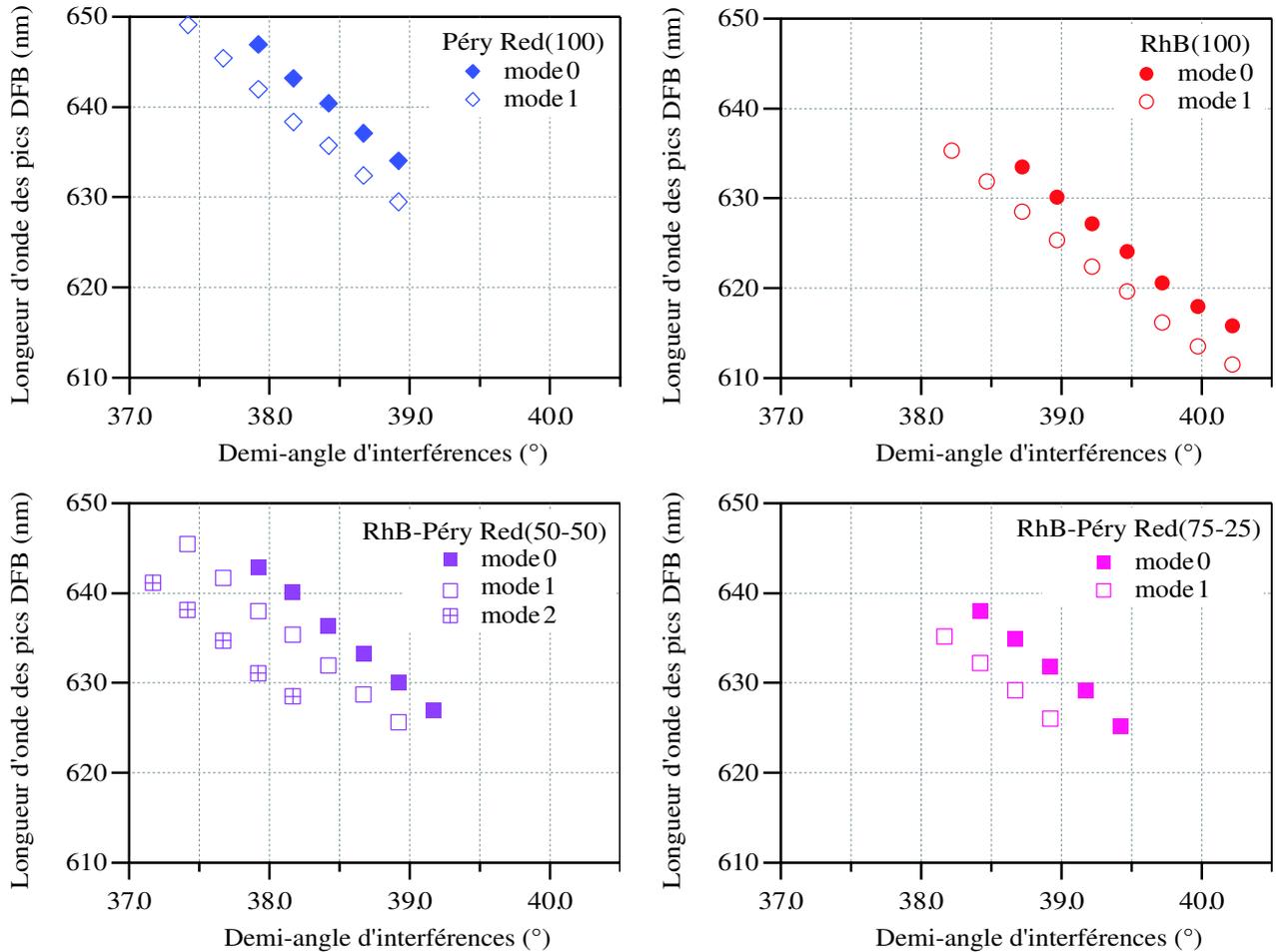
Des mesures d'accordabilité en effet de rétroaction distribuée dynamique avec le miroir de Lloyd ont été effectuées. Les courbes d'accordabilité en longueur d'onde d'émission en fonction du demi-angle d'interférences pour les quatre échantillons sont retranscrites dans la figure III.28. Les résultats par échantillon sont retranscrits dans le tableau III.3.

Nom	Conc RhB ( $10^{-2}$ mol/L)	Conc Péry Red ( $10^{-2}$ mol/L)	Conc to- tale ( $10^{-2}$ mol/L)	Ép ( $\mu\text{m}$ )	Nb de modes DFB	Bandes d'ac- cordabilité (largeur (nm))	Indice cal- culé
RhB(100)	3.3	0	3.3	$\approx 2.5$	2	611-635 (24)	1.495
75-25	2.4	0.9	3.3	2.3	2	625-638 (12)	1.497
50-50	1.6	1.6	3.2	2.7	3	625-645 (20)	1.491
Péry Red(100)	0	3.2	3.2	2.5	2	629-649 (20)	1.500

**Tableau III.3.** Paramètres d'émission et d'accordabilité des couches minces mélange de RhB-Péry Red/PMMA120.

Le calcul des modes guidés TE et TM (transverse électrique et transverse magnétique) pouvant se propager dans ces couches minces, est effectué par la modélisation des modes d'un guide plan asymétrique décrite en annexe D. Sur la figure III.29, les indices effectifs des différents modes DFB ont été tracés en fonction de la longueur d'onde des pics DFB, calculés à partir de l'équation III.5. Le modèle théorique prévoit la propagation de trois modes TE possibles dans les couches minces en considérant les paramètres suivants : les indices de substrat et de milieu couvrant sont 1.45 et 1 respectivement, l'épaisseur et l'indice de la couche guidante sont reportés dans le tableau III.3 pour chaque échantillon.

Il faut noter que dans la polarisation de l'émission DFB dépend de la polarisation des faisceaux créant les interférences [Lo et al., 2003]. Dans le cas où les deux faisceaux interférents ont une polarisation "s", c'est-à-dire perpendiculaire au plan d'incidence, l'émission DFB est uniquement du type TE. C'est le cas pour notre expérience avec le montage de Lloyd, où la périodicité induite dans la couche mince est un réseau d'intensité. Nous ne pouvons donc



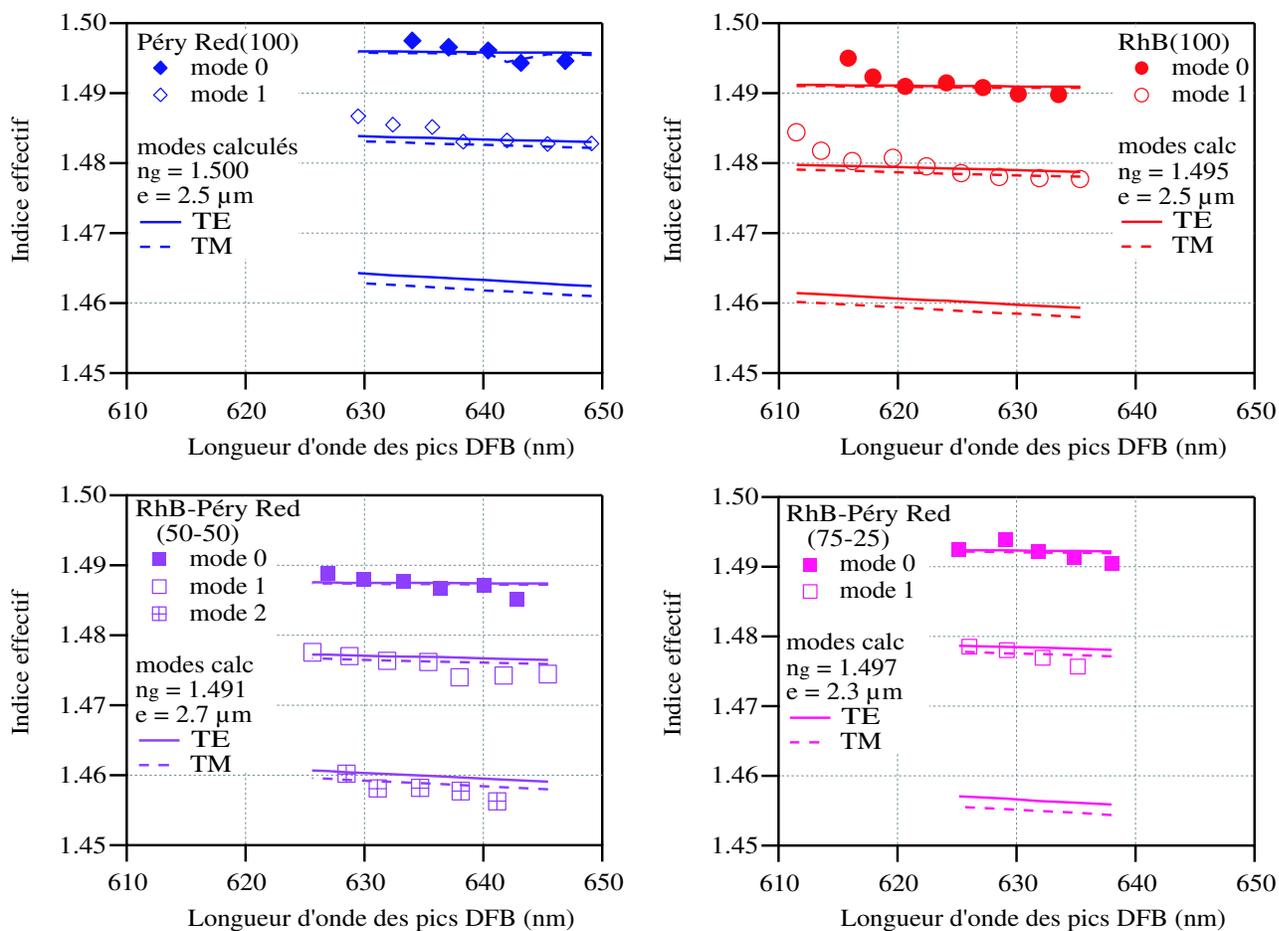
**Figure III.28.** Longueur d'onde des pics DFB en fonction du demi-angle d'interférences pour PMMA120 dopé par Péry Red(100) (en haut à gauche), RhB(100) (en haut à droite), RhB-Péry Red(50-50) (en bas à gauche) et RhB-Péry Red(75-25) (en bas à droite). Tous les échantillons sont d'épaisseur  $\approx 2.5 \mu\text{m}$ .

pas observer de mode TM. Mais lorsqu'un des faisceaux est de polarisation "s" et l'autre de polarisation "p" (parallèle au plan d'incidence), la périodicité induite dans la couche mince est un réseau de polarisation uniquement. Une émission DFB peut être obtenue, sachant que le seuil d'émission est plus élevé. Dans ce cas, les deux types de modes, TE et TM, peuvent être émis par la couche mince. Dans le cas intermédiaire, la visibilité du réseau d'intensité s'affaiblit, ce qui diminue l'intensité du pic DFB et augmente le fond d'émission par guidage par le gain. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de contrôler parfaitement la polarisation des faisceaux interférents en réglant très précisément le miroir de Lloyd.

Dans le cas où les deux faisceaux interférents sont de polarisation "p" ou circulaire, les modes TE et TM sont émis par le laser DFB [Ye et al., 2003].

Nous avons travaillé en polarisation "s" pour toutes nos mesures DFB.

Le Pérylène Red a une accordabilité en longueur d'onde sur une vingtaine de nanomètres entre 630 et 650 nm, et la Rhodamine B sur 25 nanomètres entre 610 et 635 nm. Les mélanges RhB-Péry Red s'accordent sur une vingtaine de nanomètres entre 625 et 645 nm



**Figure III.29.** Indice effectif en fonction de la longueur d'onde des pics DFB pour PMMA120 dopé par Péry Red(100) (en haut à gauche), RhB(100) (en haut à droite), RhB-Péry Red(50-50) (en bas à gauche) et RhB-Péry Red(75-25) (en bas à droite). Les modes théoriques TE et TM, d'un guide plan asymétrique d'épaisseur  $e$ , d'indices de substrat égal à 1.45, de milieu couvrant égal à 1, et d'indice de couche guidante  $n_g$ .

pour le mélange 50-50, et sur une quinzaine de nanomètres entre 625 et 640 nm pour le mélange 75-25. Sans surprise, ces bandes d'accordabilité se situent entre celles de RhB et Péry Red. La largeur des bandes d'accordabilité n'est pas augmentée dans le cas des mélanges comme pour les échantillons massifs. Au contraire, elle est même bien diminuée pour le RhB-Péry Red(75-25). La différence d'épaisseur du 75-25, légèrement inférieure avec  $2.3 \mu\text{m}$ , peut éventuellement expliquer la diminution de sa bande d'accordabilité, car son gain est diminué. Nous observons de plus que tous les échantillons montrent deux modes d'émission DFB, sauf le 50-50 qui en présente trois. Une explication possible de ce point est le fait que l'échantillon 50-50 est légèrement plus épais que les autres avec  $2.7 \mu\text{m}$  contre  $2.3$  à  $2.5 \mu\text{m}$ . Il possède alors un gain légèrement plus élevé, qui permet de faire apparaître le mode d'ordre 2.

D'autres équipes ont utilisé le mélange de colorants pour atteindre de nouvelles longueurs d'onde, en particulier Oki *et al.* qui étendent le spectre des lasers à colorants solides en couches minces de 554 à 994 nm avec des Rhodamines et des colorants émettant dans

l'infrarouge notés LDS [Oki et al., 2002a].

Le phénomène du transfert d'énergie entre le Pérylène Orange (donneur) et le Pérylène Red (accepteur) dopants des couches minces de PMMA de  $1.5 \mu\text{m}$  a été étudié par Sheridan *et al.* [Sheridan et al., 2002]. Ils étudient l'émission laser par guidage par le gain en fonction de la concentration relative des colorants donneur et accepteur. Jusqu'à 6% de Pérylène Red, l'émission de l'échantillon est centrée autour de 580 nm et ne provient que du Pérylène Orange. À partir de 10% de l'accepteur, l'émission laser est centrée autour de 620 nm, longueur d'onde d'émission d'un échantillon dopé uniquement de Pérylène Red.

Le transfert d'énergie peut se faire avec de nombreux mélanges de colorants pour étendre la bande spectrale d'émissions par des lasers à colorants et, si les résultats obtenus en massif se confirment en couches minces, augmenter l'efficacité laser aux longueurs d'onde d'émission du colorant accepteur pour une excitation dans la bande d'absorption du donneur en jouant sur le taux relatif en concentration des deux colorants.

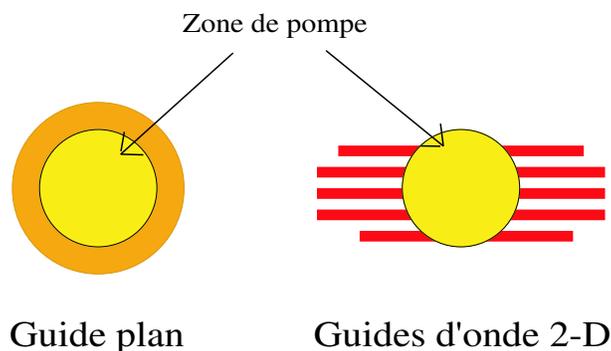
### III.3 Applications aux guides à confinement bidimensionnel

Pour pouvoir utiliser les sources laser à base de polymères dopés dans des circuits intégrés, il faut utiliser non plus une structure en guide plan, mais plutôt une structure guidante bidimensionnelle. La fabrication de tels guides d'onde a été développée précédemment, dans le chapitre I sous-section I.2.b. L'étude des performances laser de ces structures n'a été que très préliminaire. Aucune mesure expérimentale, mais seulement des résultats qualitatifs ont été obtenus. Les expériences ont été effectuées dans la configuration d'étude des couches minces, illustrée sur la figure III.2.

Lorsqu'une couche mince (guide plan) est éclairée avec le faisceau de pompe sous forme de tache ronde (sans lentille cylindrique), on peut observer en bordure de cette zone, si la densité d'énergie incidente est suffisante, un léger halo de lumière qui se diffuse dans la couche uniformément dans toutes les directions (voir figure III.30). Ce halo provient de la propagation de l'émission spontanée qui se trouve guidée dans la couche sans contrainte de direction contrairement aux expériences avec un trait de pompe où le guidage par le gain entre en jeu.

Si la couche mince a été structurée par des guides d'onde linéaires, en bordure de la zone ronde de pompe, l'émission dans la couche se retrouve confinée dans les guides et on observe des traits correspondants aux guides, plus rouges que le halo précédent (figure III.30). L'émission étant confinée dans une direction privilégiée, le taux d'émission stimulée est plus élevé, ce qui décale le spectre vers le rouge.

Pour sélectionner un seul guide et pour concentrer l'énergie de pompe, on peut utiliser la lentille cylindrique pour rendre la zone de pompe rectangulaire. L'alignement de la zone de pompe avec le guide d'onde doit alors être effectué en observant la figure de diffraction sur un écran derrière l'échantillon.



**Figure III.30.** Halos de lumière autour d'une zone de pompe ronde pour un guide plan et pour un ensemble de guides d'onde bidimensionnels.

## III.4 Corrélation caractérisation et performances laser

Le but de cette partie est d'établir une corrélation entre les mesures de caractérisation et les performances laser des échantillons pour mettre en évidence les compromis à faire dans le choix des matériaux. Les qualités laser des matériaux pourront alors être prévues à partir de leurs propriétés spectrales et de photodégradation. Tout d'abord, les propriétés d'absorption et de fluorescence des échantillons sont comparées à leur émission laser et leur accordabilité en régime DFB. Ensuite, l'influence de l'absorption résiduelle des matériaux à la longueur d'onde d'émission sur l'efficacité laser sera discutée. Enfin, les paramètres de durée de vie laser seront confrontés aux mesures de photodégradation.

### III.4.a Spectres et émission laser

Tout d'abord, nous pouvons observer que la position des pics d'émission laser dépend de la position des spectres d'absorption et de fluorescence.

Dans la table III.4 sont reportées les longueurs d'onde de fluorescence maximale et laser, ainsi que leur différence, pour différents couples colorant-matrice. Y sont ajoutées les longueurs d'onde de coupure obtenues par extrapolation du flanc rouge du spectre d'absorption pour un coefficient d'absorption égal à  $1 \text{ cm}^{-1}$ , comme décrit dans le chapitre précédent II.1.b.2.

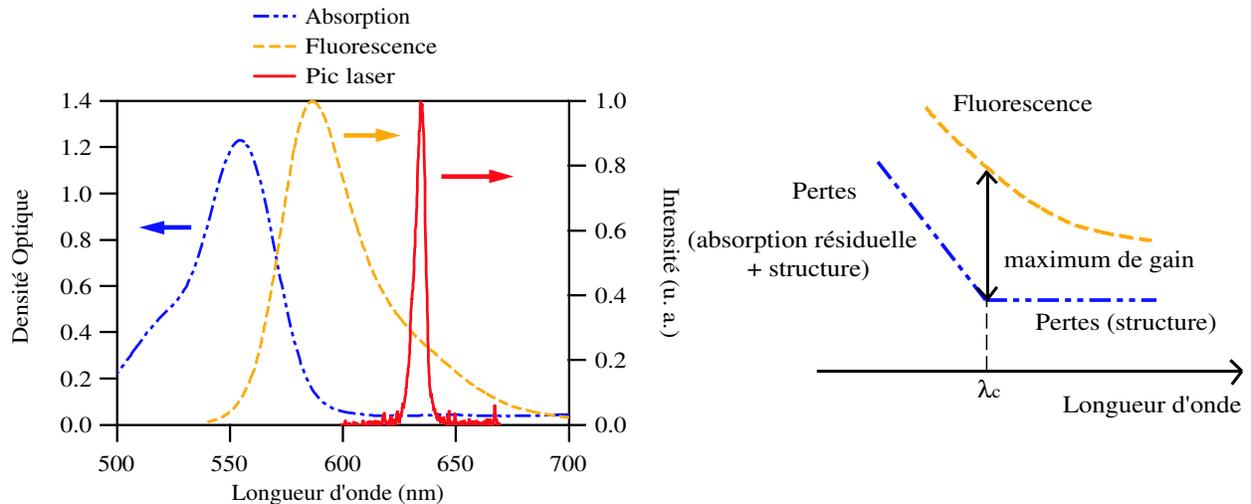
Nous pouvons remarquer que les différences  $\lambda_L - \lambda_{Fl}$  pour les différentes combinaisons à base de RhB sont toutes autour du même ordre de grandeur, 47 nm, avec une petite diminution pour le PhiTEOS. Les variations de la position du pic de fluorescence sont répercutées dans la position du pic laser. Pour le DCM et Péry Red dans du PMMA120, l'écart du pic laser au pic de fluorescence est d'une quarantaine de nanomètres, et pour la Rh6G et le PM597 dans du TCPTEOS, cet écart est réduit à 25 nm, mais reste tout de même important.

Colorant	Matrice	Conc ( $10^{-2}$ mol/L)	Ép ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Fl}$ (nm)	$\lambda_L$ (nm)	$\lambda_L - \lambda_{Fl}$ (nm)	$\lambda_c$ à $1 \text{ cm}^{-1}$ (nm)
RhB	PMMA120	3.2	2.6	587.2	634	47	627
	PMMA350	3.2	$\approx 2.1$	586.4	634	48	637
	TCPTEOS	2.2	3.5	591.8	639	47	639
	PhiTEOS	2.2	2.9	597.4	639	42	635
Rh6G	TCPTEOS	0.24	3.4	555.4	580	25	587
PM597	TCPTEOS	0.2	5.5	565.0	590	25	591*
DCM	PMMA120	19	2.8	603.2	640	37	652
Péry Red	PMMA120	3.2	2.5	609.2	647	38	649

\* extrapolation faite sur un échantillon jumeau d'épaisseur  $4.8 \mu\text{m}$ .

**Tableau III.4.** Positions des pics de fluorescence et laser, et longueur d'onde de coupure au coefficient d'absorption extrapolé à  $1 \text{ cm}^{-1}$  en fonction des couples colorant-matrice.

En fait, ceci peut s'expliquer par la superposition de la bande d'absorption sur le flanc bleu de la bande de fluorescence, comme le montre la figure III.31 à gauche. La présence d'absorption induit des pertes par absorption qui vont décaler la bande de gain vers le rouge par rapport au spectre de fluorescence.

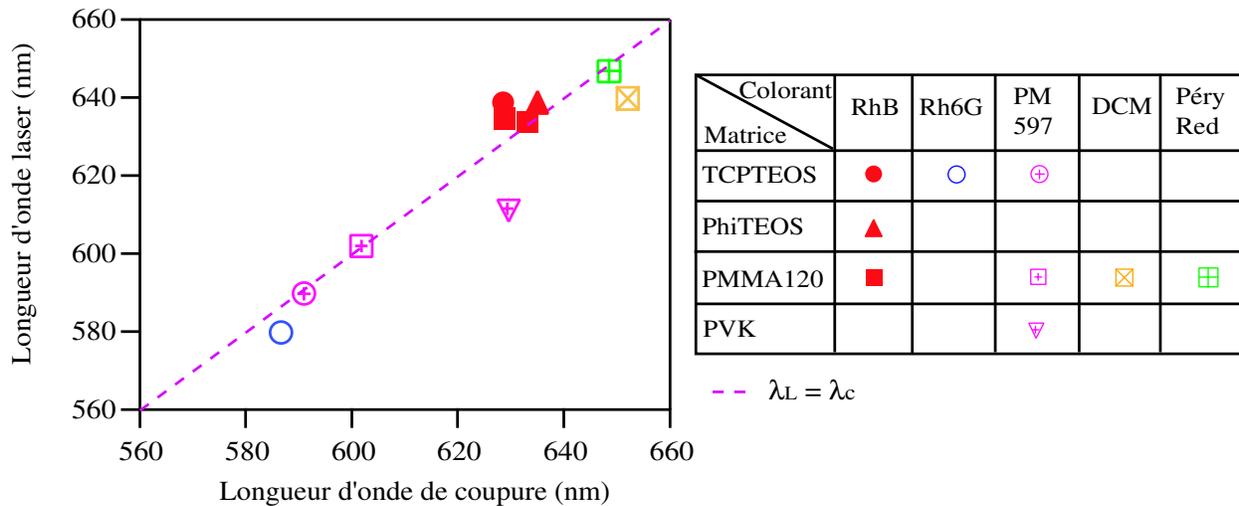


**Figure III.31.** À droite, position du pic laser en fonction des spectres d'absorption et de fluorescence pour RhB/TCPTEOS d'épaisseur  $2.3 \mu\text{m}$ . À gauche, schématisation du maximum de gain à la longueur d'onde de coupure,  $\lambda_c$ .

Lorsqu'on compare la longueur d'onde du pic d'émission laser avec la longueur d'onde de coupure obtenue par extrapolation du flanc rouge du spectre d'absorption à  $1 \text{ cm}^{-1}$  (coefficient estimé de pertes dues à la structure), on observe une forte similitude, comme le montre la figure III.32.

On peut donc voir que le maximum de gain se situe autour de  $\lambda_c$  déterminée à partir des

spectres d'absorption. Ceci est en fait logique car pour toute longueur d'onde supérieure à la longueur d'onde de coupure, l'absorption résiduelle devient négligeable devant les pertes de structure. Ainsi, pour toute  $\lambda < \lambda_c$ , les pertes sont égales, mais le gain diminue (car on est dans le flanc rouge du spectre de fluorescence). Ceci est schématisé dans la figure III.31 à droite.



**Figure III.32.** Longueur d'onde d'émission laser en fonction de la longueur d'onde de coupure extrapolée pour une absorption résiduelle de  $1 \text{ cm}^{-1}$  pour différents couples colorant-matrice.

Ceci montre qu'en extrapolant les spectres d'absorption aux grandes longueurs d'onde pour déterminer la longueur d'onde de coupure, limite au-dessus de laquelle les pertes de structure prennent le dessus sur les pertes par absorption, on peut prévoir la longueur d'onde d'émission laser en configuration guidage par le gain des échantillons.

Passons maintenant à l'étude de la position des bandes d'accordabilité. Dans le tableau III.5, les paramètres de fluorescence et les bandes d'accordabilité des échantillons RhB/TCPTEOS sont rassemblés.

On remarque que les bandes d'accordabilité des trois échantillons les plus fins de RhB/TCPTEOS sont plus étroites, décalées vers le bleu par rapport à la longueur d'onde laser en guidage par le gain sur pompage sur 25 mm et ne la contiennent même pas. Ceci peut s'expliquer sur le fait que la longueur de la zone de pompe est seulement de 6 mm maximum (problème de superposition des faisceaux interférents comme nous l'avons vu précédemment paragraphe III.2.b sur l'effet DFB dynamique). Le gain dans le matériau est alors moins important, ce qui défavorise le flanc rouge de la bande d'accordabilité, jusqu'à non apparition des modes dans cette zone pour les échantillons les plus fins. De plus les mesures d'accordabilité de ces derniers échantillons n'ont pas été faites le même jour, et les réglages du montage n'étaient probablement pas exactement les mêmes.

Dans le tableau III.6, les paramètres de fluorescence et les bandes d'accordabilité des couches minces du mélange RhB-Péry Red dans du PMMA120 sont reportés.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Fl}$ (nm)	FWHM $_{Fl}$ (nm)		$\lambda_L$ (nm)	Accordabilité (nm)	
		bande	largeur		bande	largeur
7.9	594.8	578.2 - 621.2	43.0	635	609 - 642	33
5.0	593.2	578.1 - 618.8	40.7	633	608 - 640	32
3.5	590.8	576.2 - 615.2	39.0	639	608 - 641	33
2.3	586.4*	570.4 - 611.7*	41.3*	634	612 - 632	20
1.6	586.0*	569.0 - 611.3*	42.3*	634	613 - 628	15
1.3	585.0*	568.1 - 610.6*	42.5*	634	615 - 632	17

\* mesures de fluorescence effectuées trois mois après les mesures laser.

**Tableau III.5.** Paramètres de fluorescence et accordabilité laser pour les échantillons RhB/TCPTEOS.

RhB (%)	Péry Red (%)	$\lambda_{Fl}$ (nm)	FWHM $_{Fl}$ (nm)		$\lambda_L$ (nm)	Rdt (%)	Accordabilité (nm)	
			bande	largeur			bande	largeur
100	0	587.6	571.1 - 612.9	41.9	634	2	611 - 635	24
75	25	604.8	584.2 - 636.6	52.3	-	-	625 - 638	12
50	50	607.0	588.2 - 640.8	52.6	-	-	625 - 645	20
0	100	609.0	591.1 - 641.6	50.5	647	0.03	629 - 649	20

**Tableau III.6.** Paramètres de fluorescence et bande d'accordabilité pour le mélange RhB-Péry Red/PMMA120.

Nous observons de la même manière que la bande d'accordabilité des échantillons se situe plutôt vers le bleu des émissions laser dans le cas des échantillons non mélange. Malheureusement, par manque de temps, les mesures de rendement des échantillons mélange n'a pas été effectué, et nous n'avons donc pas la position du pic d'émission laser lorsque l'échantillon est pompé transversalement sur toute sa longueur.

Nous pouvons tout de même voir que la bande d'accordabilité des échantillons contenant un taux de plus en plus important de Pérylène Red se décale vers le rouge, vers les valeurs d'accordabilité de l'échantillon ne contenant que du Péry Red. Ce décalage s'effectue en parallèle avec le décalage du pic de fluorescence.

En l'absence de mesures de gain et de fluorescence absolue qui auraient nécessité dans le dernier cas l'utilisation d'une sphère intégrante, nous n'avons pas pu émettre de conclusion sur les intensités d'émission.

On a observé dans cette section que les longueurs d'onde d'émission laser et leur bande d'accordabilité en régime DFB sont toutes décalées vers le rouge par rapport au spectre de fluorescence. Ceci est dû au pied du spectre d'absorption, qui se superpose au spectre de fluorescence. La longueur d'onde d'émission laser en guidage par le gain peut être prévue

par la longueur d'onde de coupure obtenue par extrapolation du flanc rouge du spectre d'absorption. Il a donc été montré l'importance de l'étude sur les pertes par absorption pour chaque matériau.

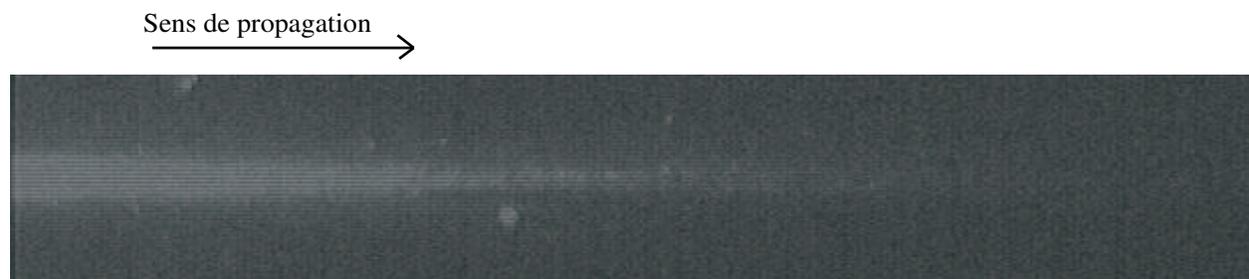
### III.4.b Absorption résiduelle et efficacité laser

L'importance de l'absorption résiduelle des matériaux à la longueur d'onde d'émission sur le rendement laser des échantillons est démontrée dans le paragraphe qui suit. En effet, l'absorption résiduelle induit des pertes par absorption dans la couche mince, ce qui réduit d'autant l'intensité émise par l'échantillon.

Nous devons d'abord vérifier si les coefficients d'absorption résiduelle extrapolés à la longueur d'onde laser sont représentatifs de la réalité, nous avons effectué des mesures de pertes de propagation dans la couche mince à la longueur d'onde laser. Nous avons choisi d'étudier des échantillons de PM597 dopés dans des matrices organiques de température de transition vitreuse  $T_g$  différentes pour évaluer en même temps l'influence de la rigidité de la matrice sur les pertes (PMMA15 : 100°C, PMMA120 : 114°C, PMMA350 : 122°C et PVK : 200°C). Ces mesures ont été faites en collaboration avec Nhung Tran de l'Institut de Physique de Hanoï et Buntha Ea-Kim de l'équipe Physique des Films Minces de notre laboratoire.

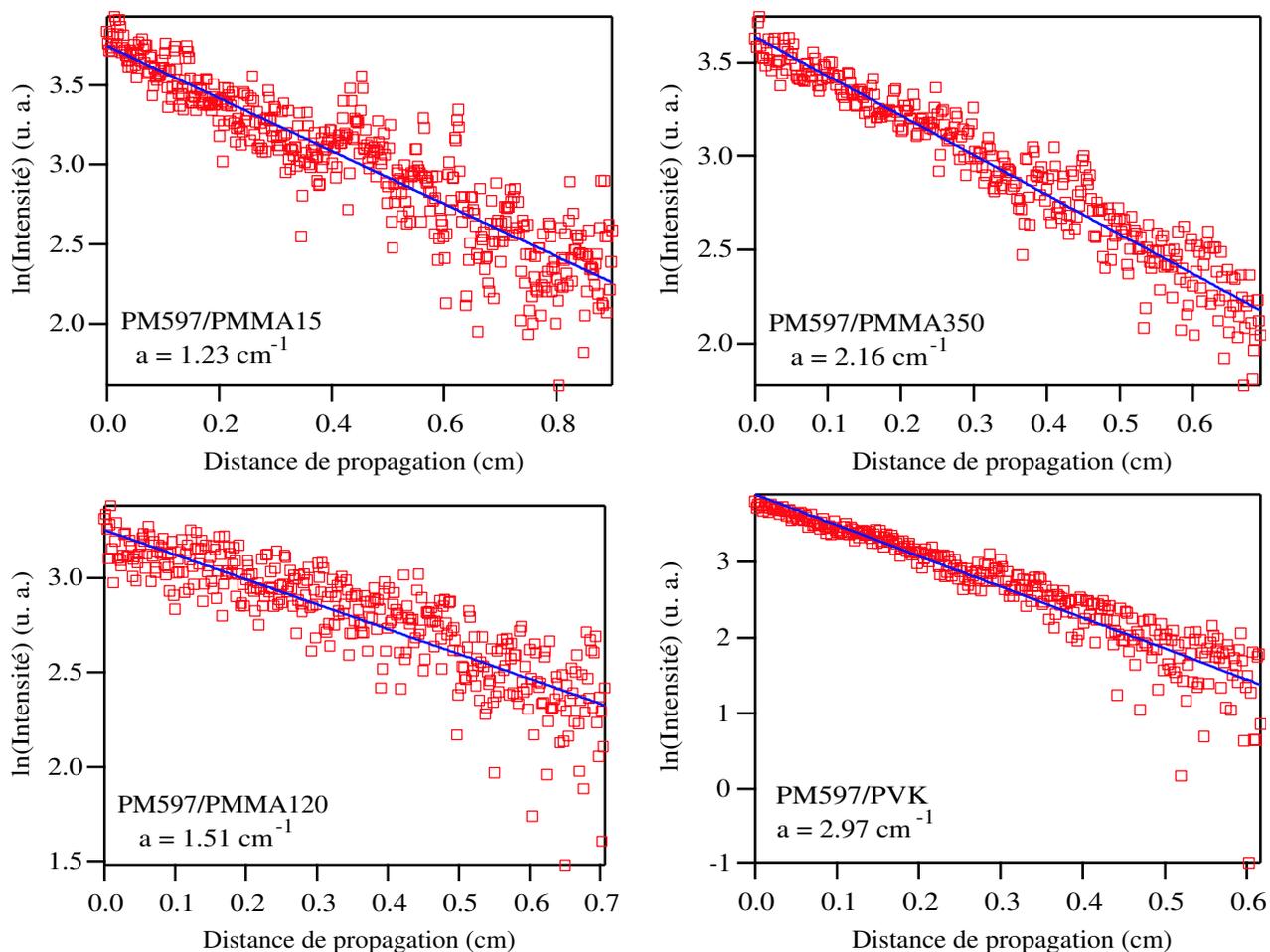
La prise de mesure a été effectuée en prenant l'image de la lumière diffusée dans l'échantillon au cours de sa propagation. Ce système a été décrit précédemment dans le paragraphe I.1.c.3 sur l'évaluation des pertes de propagation dans un guide plan.

Nous avons excité les échantillons sur une zone de pompe de longueur de 10 mm en leur centre. De part et d'autre de la zone de pompe, la propagation de la lumière émise dans la couche est visible à cause de la diffusion de la lumière au sein du matériau. Sur la figure III.33, nous pouvons voir l'image prise par la caméra CCD dans le cas d'un échantillon PM597/PVK.



**Figure III.33.** Photo de la propagation de l'émission laser générée dans du PM597/PVK.

Des courbes représentatives de la décroissance du logarithme népérien de l'intensité diffusée en fonction de la distance de propagation ont été tracées dans la figure III.34 pour PM597 dopé dans PMMA15 (en haut à gauche), PMMA120 (en bas à gauche), PMMA350 (en haut à droite) et PVK (en bas à droite).

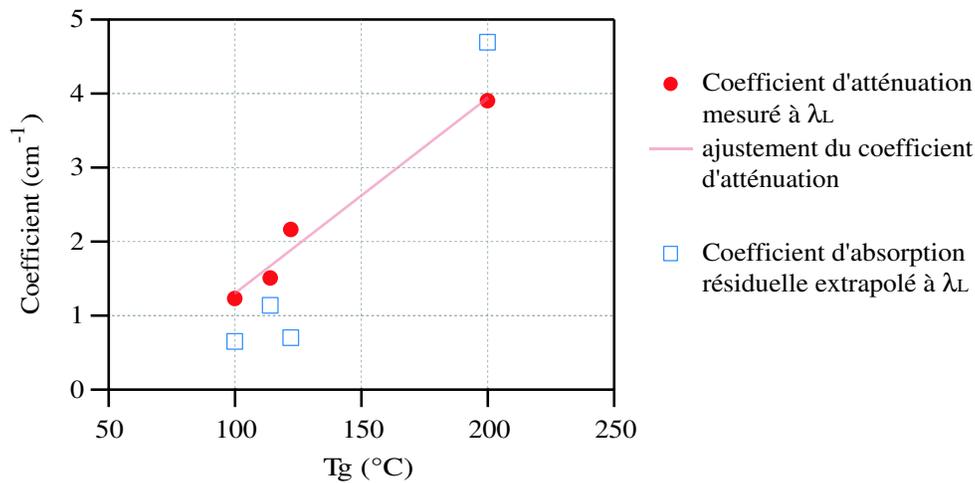


**Figure III.34.** Logarithme népérien de l'intensité de diffusion en fonction de la distance de propagation pour PM597 dopé dans PMMA15, PMMA120, PMMA350 et PVK, respectivement de  $T_g$  100°C, 114°C, 122°C et 200°C. Le coefficient de pertes de propagation  $a$  est déterminé en ajustant linéairement les points expérimentaux.

À partir des spectres d'absorption des échantillons PM597 dopés dans les matrices organiques (non représentés), nous avons extrapolé le coefficient d'absorption résiduelle à la longueur d'onde d'émission laser de chaque échantillon et nous les avons tracés en fonction de la température de transition vitreuse  $T_g$  des échantillons (figure III.35). Nous y avons joint les coefficients d'atténuation mesurés à la longueur d'onde laser.

La dépendance du coefficient de pertes à  $T_g$ , c'est-à-dire à la rigidité de la matrice est linéaire. Il faut donc noter que les pertes de propagation dans des matrices plus rigides seront plus importantes. Or, le rendement quantique de fluorescence est généralement plus élevé lorsque que la molécule de colorant est rigide. Il y a donc un compromis à faire entre les pertes de propagation et l'efficacité de fluorescence.

Nous observons que les coefficients d'absorption résiduelle extrapolés sont relativement proches des pertes de propagation, même s'il est beaucoup plus faible pour PMMA350 ( $T_g = 122^\circ\text{C}$ ) et plus grand pour PVK ( $T_g = 200^\circ\text{C}$ ). Il est d'ailleurs impossible que les pertes par absorption soient supérieures aux pertes de propagation, vu que ces dernières sont la somme



**Figure III.35.** Coefficients d'absorption résiduelle extrapolé et d'atténuation mesurés à la longueur d'onde laser en fonction de la température de transition vitreuse  $T_g$ . La droite est un ajustement linéaire du coefficient d'atténuation.

des pertes par absorption et des pertes de structure, de diffusion, de rugosités d'interface ... L'extrapolation du coefficient d'absorption résiduel a donc une grande barre d'erreur, mais donne tout de même une approximation des pertes induites dans le matériau.

Après cette vérification, nous nous intéressons aux performances laser des échantillons sous pompage laser impulsionnel à 532 nm en guidage par le gain sur toute la longueur de l'échantillon (25 mm). Dans le tableau III.7 sont rassemblés les caractéristiques matériau de quelques échantillons (concentration, épaisseur, longueur d'onde de coupure pour une absorption résiduelle de  $1 \text{ cm}^{-1}$ ) et leurs caractéristiques laser (longueur d'onde laser, rendement). L'avant-dernière colonne constitue le lien entre ces deux types d'étude, l'extrapolation du coefficient d'absorption résiduelle à la longueur d'onde d'émission laser. La comparaison de ce paramètre avec le rendement laser nous renseigne sur la figure de mérite du matériau. Nous avons déjà montré la corrélation entre les longueurs d'onde de coupure et d'émission laser dans le paragraphe précédent.

Colorant	Matrice	Conc ( $\times 10^{-2}$ mol/L)	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_c$ à $1 \text{ cm}^{-1}$ (nm)	$\lambda_L$ (nm)	Coef d’Abs à $\lambda_L$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Rdt (%)
RhB	PMMA120	3.2	2.6	627	634	0.368	2
		3.3	1.3	629	635	0.436	2
		9.5	$\approx 1.3$	641	648	0.383	1
	PMMA350	3.2	$\approx 2.1$	637	634	1.37	0.5
	PMMA15	3.4	1.3	641	630*	3.89	0.2*
	TCPTEOS	2.2	7.9	629	635	0.393	6
		2.2	5.0	630	633	0.670	4
		2.2	3.5	629	639	0.194	5
		2.2	2.3	633	634	0.901	0.6
		2.2	1.6	628	634	0.413	0.1
		2.2	1.3	635	634	1.16	0.1
	PhiTEOS	2.2	6.1	639	638	1.11	1.5
		2.2	4.4	638	637	1.14	2
		2.2	2.9	635	639	0.534	3.5
Rh6G	TCPTEOS	0.24	4.7	588	584	1.71	2
		0.24	3.4	587	580	2.69	0.6
		0.24	2.4	596	602	0.516	1.4
		0.24	1.7	593	590	1.38	1
		0.24	1.3	596	590	1.93	2
PM597	TCPTEOS	0.2	5.5	591 <sup>†</sup>	590	1.12 <sup>†</sup>	1
DCM	PMMA120	19	2.8	652	640	2.13	0.1
		19	2.2	655	640	2.49	0.1
		19	2.1	645	637	1.70	0.1
Péry Red	PMMA120	3.2	2.5	649	647	1.22	0.03

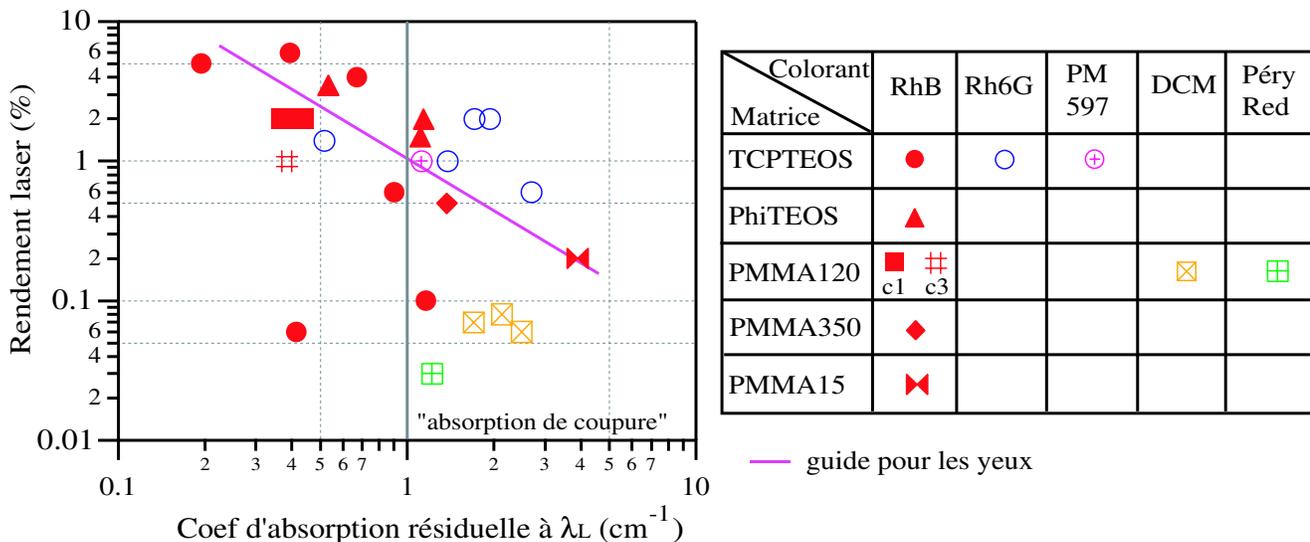
\* mesures faites sur un échantillon d’épaisseur plus faible non mesurée.

<sup>†</sup> mesures faites sur un échantillon jumeau d’épaisseur  $4.8 \mu\text{m}$ .

**Tableau III.7.** Coefficient d’absorption résiduelle extrapolé à la longueur d’onde d’émission laser et rendement pour différents couples colorant-matrice.

La figure III.36 représente le rendement laser des échantillons en fonction du coefficient d'absorption résiduelle extrapolé à la longueur d'onde laser. Nous pouvons tout d'abord remarquer que le coefficient de pertes de structure estimé à  $1 \text{ cm}^{-1}$  est du bon ordre de grandeur, mais qu'il a été surestimé pour certains échantillons dont les pertes de structure sont aussi basses que  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ . La tendance générale, matérialisée par un guide pour les yeux, est à l'augmentation du rendement laser lorsque la transparence du matériau augmente, à quelques exceptions près, les DCM/PMMA120 et le Péry Red/PMMA120, qui montrent des différences dues aux colorants, et les deux échantillons de RhB/TCPTEOS fins ( $< 2 \mu\text{m}$ ), qui montrent des pertes liées à la structure et aux rugosités aux interfaces, non négligeables à faible épaisseur. Ces exceptions se distinguent par une plus forte diminution de leur efficacité malgré leur relative transparence.

S'échelonnent autour du guide pour les yeux, dans l'ordre du plus au moins efficace, les RhB/TCPTEOS, les RhB/PMMA120 c1 et c3, les RhB/PhiTEOS et les Rh6G/TCPTEOS, le PM597/TCPTEOS, le RhB/PMMA350, et enfin, le RhB/PMMA15. On observe ici l'effet de matrice dans le cas des RhB, en particulier pour les PMMA. Le PMMA120 est le plus transparent et donc le plus efficace, par contre, le PMMA15 est le moins transparent et le moins efficace. Le PMMA350 se situe entre les deux, en transparence et en efficacité. On peut remarquer que la concentration joue un rôle mineur pour RhB/PMMA120, l'échantillon de concentration plus élevé étant aussi transparent à sa longueur d'onde d'émission que le c1, mais avec simplement une légère baisse d'efficacité.



**Figure III.36.** Rendement laser en fonction de l'absorption résiduelle à la longueur d'onde laser, normalisée par l'épaisseur.

Les Rh6G/TCPTEOS et PM597/TCPTEOS ne montrent qu'un léger désavantage par rapport aux RhB/TCPTEOS, PhiTEOS et PMMA120. Ils représentent donc des choix aussi intéressants dans l'optique absorption résiduelle-efficacité laser que la RhB, mais dans une gamme de longueur d'onde différente.

Nous avons vu dans le chapitre II.1.b.2 que la longueur d'onde de coupure de tous les

matériaux étudiés sauf ceux dopés PM597 et DCM était hors de la bande de fluorescence du matériau. Il est intéressant de regarder la position de la longueur d'onde laser de quelques échantillons (tableau III.8).

Colorant	Matrice	Conc (10 <sup>-2</sup> mol/L)	Ép ( $\mu$ m)	$\lambda_{1/2Fl}$ (nm)	$\lambda_c$ (nm)	$\lambda_c -$ $\lambda_{1/2Fl}$ (nm)	$\lambda_L$ (nm)	$\lambda_L -$ $\lambda_{1/2Fl}$ (nm)	$\lambda_L -$ $\lambda_c$ (nm)
RhB	PMMA120	3.3	2.6	613.0	633.1	20.1	634	23	1
		3.3	1.3	610.6	628.9	18.3	635	24	6
	TCPTEOS	2.2	3.5	615.2	628.5	13.3	639	24	11
Rh6G	TCPTEOS	0.24	3.4	578.3	586.7	8.4	580	2	-7
PM597	TCPTEOS	0.2	4.8	608.2	591.0	-17.2	590*	-18	-1
DCM	PMMA120	19	2.8	673.4	652.1	-21.3	640	-33	-12
Péry Red	PMMA120	3.2	2.5	643.4	648.5	5.1	647	4	-2

\* mesure laser effectuée sur un échantillon jumeau de 5.5  $\mu$ m d'épaisseur.

**Tableau III.8.** Longueurs d'onde de fluorescence à mi-hauteur du flanc rouge et de coupure en absorption comparées à la longueur d'onde d'émission laser pour quelques échantillons.

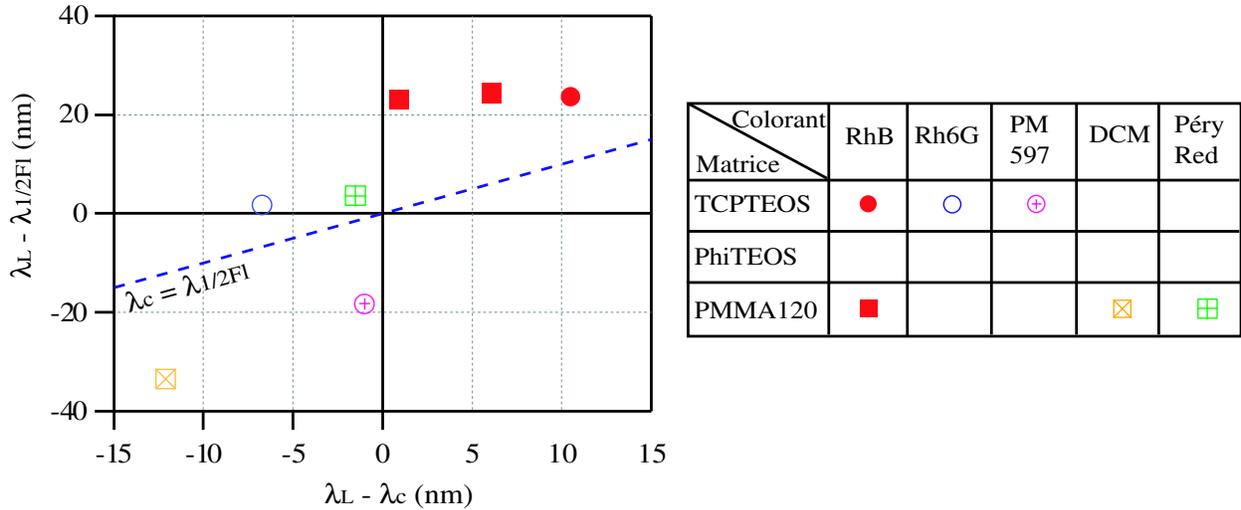
Sur la figure III.37 est tracé l'écart de la longueur d'onde laser au bord de la bande de fluorescence en fonction de l'écart de la longueur d'onde laser à la longueur d'onde de coupure en absorption. Les échantillons dopés RhB lasent loin au-dessus de leur bande de fluorescence, et au-dessus de leur longueur d'onde de coupure. Par contre, les échantillons dopés Rh6G et Péry Red lasent proche du bord de leur bande de fluorescence, mais pour Rh6G, l'émission est inférieure à la longueur d'onde de coupure, tandis que pour Péry Red,  $\lambda_L$  est proche de  $\lambda_c$ . Les échantillons dopés PM597 et DCM lasent par contre bien à l'intérieur de leur bande de fluorescence, et en-dessous de leur longueur d'onde de coupure.

Malgré l'avantage du DCM/PMMA120 qui lase bien dans sa bande de fluorescence, il possède de fortes pertes par absorption ce qui fait que son efficacité est très faible. De plus, son seuil de dommage est faible et ne supporte pas de fortes énergies de pompe.

Les échantillons Rh6G/TCPTEOS présentent des pertes par absorption non négligeables, vu que leur longueur d'onde d'émission laser est inférieure à la longueur d'onde de coupure. L'échantillon RhB/PMMA15 a de même des pertes par absorption trop fortes pour avoir une bonne efficacité laser.

Les échantillons RhB/PhiTEOS et PMMA350 montrent des pertes d'absorption à la limite des pertes dues à la structure en guide d'onde, près de 1 cm<sup>-1</sup>. Le PhiTEOS en particulier présente un rendement laser relativement intéressant, ce qui n'exclut pas immédiatement son utilisation potentiel en tant que milieu à gain.

L'échantillon Péry Red/PMMA120 a un rendement laser très faible, mais son émission est proche de la longueur d'onde de coupure et ne subit donc pas des pertes par absorption



**Figure III.37.** Écart de la longueur d'onde laser au bord de la bande de fluorescence en fonction de l'écart à la longueur d'onde de coupure en absorption à  $1 \text{ cm}^{-1}$ . La droite pointillée représente le cas où  $\lambda_c = \lambda_{1/2Fl}$ .

très importante par rapport aux pertes de structure. De plus, son émission est au bord de sa bande de fluorescence. La possibilité d'augmenter son efficacité laser par l'utilisation du mélange de colorant RhB-Péry Red (comme dans la section III.2.d.1) permet de ne pas éliminer ce matériau.

Les échantillons qui ont montré la meilleure efficacité laser sont les RhB/PMMA120 et surtout les RhB/TCPTEOS. Ces matériaux émettent au-dessus de la longueur d'onde de coupure, mais loin de leur bande de fluorescence. Ces échantillons n'utilisent donc pas tout leur potentiel en terme de gain.

Le colorant qui offre le meilleur potentiel est peut-être le PM597. En effet, le PM597/TCPTEOS lase dans sa bande de fluorescence et profite ainsi d'un meilleur gain. De plus, ses pertes par absorption sont à peine plus élevées que les pertes de structure. Dans le paragraphe II.1.b.2 où nous avons caractérisé l'absorption résiduelle du PM597 pour différentes matrices, nous avons vu que le PMMA120 présentait des propriétés très proches du TCPTEOS. L'étude en régime laser d'un échantillon PM597/PMMA120 nous a d'ailleurs confirmé ce point avec la mesure d'un rendement exceptionnel de 21%. Malheureusement, les propriétés spectrales du PM597/PMMA120 se détériorent au cours du temps, vu que nous avons observé une chute du rendement d'un facteur 10 en deux mois.

### III.4.c Photodégradation et durée de vie laser

La corrélation entre les mesures de caractérisation de la photodégradation des matériaux et leur durée de vie en régime laser est étudiée dans ce paragraphe.

Pour la photodégradation, la formule générale régissant le taux de transmission au cours du temps est la suivante :

$$\log T = \alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 + \log T_s, \quad (\text{III.6})$$

où  $\alpha_1$  (resp.  $\alpha_2$ ) est l'absorption d'une molécule de colorant à l'état actif (respectivement à l'état blanchi),  $C_1$  (resp.  $C_2$ ) la concentration de molécules à l'état actif (respectivement à l'état blanchi), avec  $C_0 = C_1 + C_2$  la concentration totale de molécule de colorant, et  $T_s$  la transmission du substrat. Dans le cas du verre, la transmission du substrat  $T_s$  est de 91.6% et dans le cas de la silice, de 93%.

Le paramètre utilisé dans le régime de caractérisation par photodégradation, est la densité d'énergie totale reçue par l'échantillon jusqu'à ce que sa concentration en molécules de colorant chute de moitié. Lorsque la concentration est diminuée de moitié par rapport à la concentration initiale, la transmission  $T_{1/2}$  de l'échantillon s'écrit :

$$\log T_{1/2} = \frac{1}{2} \log(T_i \times T_f), \quad (\text{III.7})$$

avec  $T_i$  la transmission initiale,  $T_f$  la transmission finale :

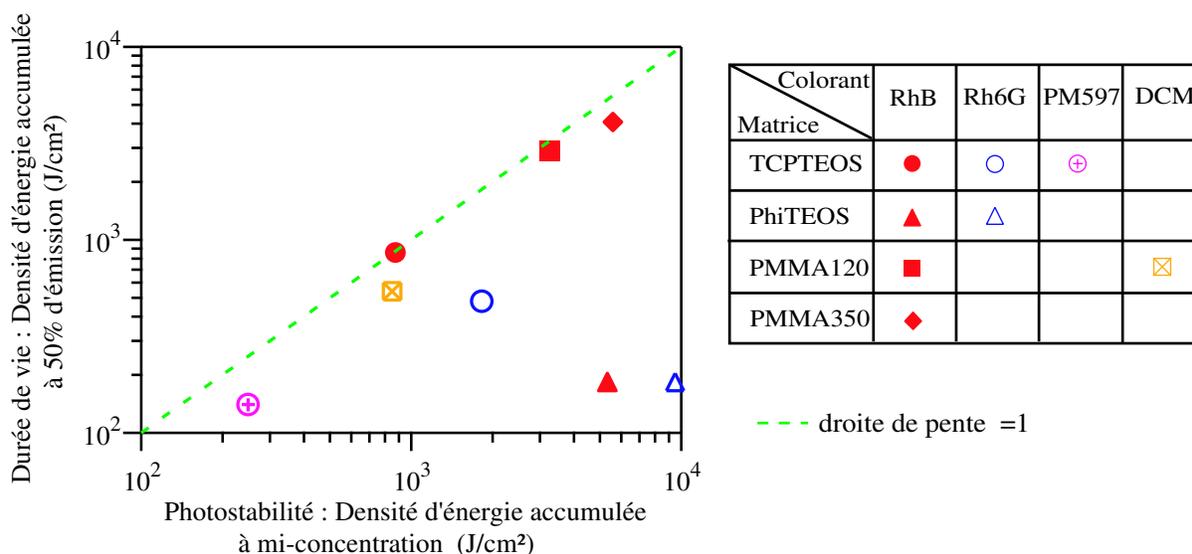
$$\begin{aligned} \log T_i &= \alpha_1 C_0 + \log T_s, \\ \log T_f &= \alpha_2 C_0 + \log T_s \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

La densité d'énergie totale reçue par l'échantillon a ensuite été déterminée à  $T_{1/2}$  à partir des mesures de transmission dans le temps, pour une puissance de pompe de 1 mW en polarisation circulaire.

Le paramètre de comparaison utilisé dans le régime laser est aussi la densité d'énergie totale reçue par l'échantillon à mi-concentration. Ce point est déterminé par la chute du signal émis à 50% de sa valeur initiale. La densité d'énergie totale reçue par l'échantillon a été obtenue à partir des énergies moyennes accumulées à 50% au taux de répétition 1 Hz (ou 2.5 Hz dans le cas où les mesures à 1 Hz n'ont pas été faites).

Sur la figure III.38, le paramètre de durée de vie est tracé en fonction du paramètre de photodégradation pour chaque matériau.

La droite de pente =1 représente le cas où le mécanisme de dégradation en régime laser est le même qu'en photodégradation. Les points de la plupart des couples colorant-matrice sont relativement proches de la droite, ce qui implique que les mesures de photodégradation donnent une bonne approximation des durées de vie laser des échantillons. La matrice Phi-TEOS est un contre-exemple notable : la durée de vie des échantillons est très inférieure à celle prévue par la mesure de caractérisation. D'autres mécanismes de dégradation des colorants entrent en jeu en régime laser. Notamment, les puissances crête des impulsions doivent dégrader les molécules de colorants ou peuvent éventuellement endommager la matrice Phi-TEOS. Ce problème pourrait expliquer le fait que je n'ai pas pu obtenir d'émission DFB dynamique avec les échantillons PhiTEOS. Le matériau se dégradait trop vite pour pouvoir observer un quelconque effet.



**Figure III.38.** Densité d'énergie accumulée à mi-signal (durée de vie laser) en fonction de la densité d'énergie accumulée à mi-concentration (photodégradation).

Les échantillons les plus prometteurs sont donc RhB/PMMA350, malgré son écart à la droite optimale, RhB/PMMA120 et RhB/TCPTEOS. Rh6G/TCPTEOS montre, par contre, une plus mauvaise tenue en régime laser. PM597/TCPTEOS montre la même tenue en régime laser et en régime de caractérisation (avec un léger avantage à la durée de vie laser), mais sa stabilité est un ordre de grandeur inférieur à RhB/TCPTEOS. Par contre, la concentration en colorant des échantillons PM597/TCPTEOS ( $0.2 \times 10^{-2}$  mol/L) est aussi un ordre de grandeur inférieur à la concentration de RhB/TCPTEOS ( $2.2 \times 10^{-2}$  mol/L). À même concentration de colorant, le PM597/TCPTEOS pourrait montrer la même stabilité que RhB/TCPTEOS ou mieux.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les couches minces de polymères organiques et organo-minéraux de type sol-gel dopés par des colorants organiques en régime laser.

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés aux performances laser en configuration de guidage par le gain. Les points que nous avons étudiés sont les suivants :

**spectre d'émission laser :** la position et la largeur du pic laser dépendent majoritairement du colorant dopant, avec une légère influence de la matrice,

- Rhodamine B : TCPTEOS : 635 nm (7 nm), PhiTEOS : 638 nm (5 nm), PMMA : 634 nm (6 nm),
- Rhodamine 6G : TCPTEOS : 590 nm (8 nm),
- Pyrrométhène 597 : 590 nm (5 nm),
- DCM : 637 nm (11 nm),
- Pérylène Red : 647 nm (8 nm),

**efficacité laser** : le rendement laser dépend du colorant et de la matrice étudiés, mais aussi de l'épaisseur de l'échantillon (plus il est épais, plus il est efficace pour une composition donnée), et de la concentration du colorant (une concentration trop faible limite le gain du matériau, mais une concentration trop importante forme des agrégats qui limitent l'efficacité d'émission),

- PM597/PMMA120 : 21% (épaisseur de 2.8  $\mu\text{m}$ ) avec dégradation d'un facteur 10 en deux mois,
- RhB/TCPTEOS : 2 à 6% (épaisseur de 2 à 8  $\mu\text{m}$ ),
- RhB/PMMA120 : 2% (épaisseur de 1 à 2  $\mu\text{m}$ ) et 1% pour une concentration trois fois plus élevée,
- RhB/PhiTEOS : 2% (épaisseur de 3 à 6  $\mu\text{m}$ ),
- Rh6G/TCPTEOS : 1 à 2% (épaisseur de 1 à 5  $\mu\text{m}$ ),
- PM597/TCPTEOS : 1% (épaisseur 5.5  $\mu\text{m}$ ) avec une concentration très faible,
- RhB/PMMA350, RhB/PMMA15, DCM/PMMA120 et Péry Red/PMMA120 : rendement < 1%,

**durée de vie** : la chute de l'émission à 50% de sa valeur initiale dépend de l'énergie d'impulsion de pompe (plus elle est élevée, plus le signal chute vite, gamme utilisée 100 à 700  $\mu\text{J}$ ) et du taux de répétition du laser de pompe (plus il est élevé, plus la température d'équilibre du matériau augmente et risque d'accélérer la dégradation de la molécule, gamme 1 à 10 Hz). L'épaisseur de l'échantillon influe sur la température d'équilibre du matériau (plus il est épais moins la chaleur se dissipe, et plus la température et donc la dégradation augmente).

- tous les échantillons ont une baisse de leur durée de vie à 10 Hz, taux de répétition trop élevé, sauf les PhiTEOS pour lesquels le taux de répétition limite est 1 Hz,
- RhB/PMMA120 et PMMA350 sont les plus stables et peuvent accumuler en moyenne entre 6 et 10 J d'énergie à 1 Hz, mais l'émission de ces couches minces est de mauvaise qualité,
- RhB/TCPTEOS peut accumuler en moyenne jusqu'à 2 J avant que son signal ne chute en-dessous de 50%,
- Rh6G/TCPTEOS et RhB/PhiTEOS accumulent au mieux (à 1 Hz) 0.8 J d'énergie en moyenne,
- Rh6G/PhiTEOS, 0.5 J,
- PM597/TCPTEOS orne le bas du tableau avec 0.3 J d'énergie moyenne accumulée.

L'importance de l'indice de réfraction sur les propriétés guidantes a été confirmée : seules les configurations guidantes permettent l'obtention d'un point d'émission laser incontestable.

Le PM597/PMMA120 présente les meilleurs résultats en terme de rendement laser. Par contre, une étude de sa durée de vie est nécessaire pour confirmer la supériorité de ce couple face aux autres matériaux étudiés. De plus, il est nécessaire de trouver un moyen de stabiliser ses performances selon l'âge des échantillons.

Le PM597/TCPTEOS a une très mauvaise durée de vie, mais sa concentration est très faible, ce qui entraîne que la perte de molécules de colorant l'emmène très rapidement au-

dessous de la concentration suffisante pour obtenir une amplification de signal. Son efficacité laser est correcte, ce qui nous fait espérer qu'à concentration plus élevée, elle sera de même augmentée. Le PM597 présente donc un grand potentiel en tant que milieu à gain, mais de nouvelles matrices doivent être étudiées, qui permettraient une bonne solubilité du colorant dans les solutions de départ, et une grande stabilité des propriétés spectrales.

La RhB/PMMA120 possède une bonne efficacité et une très bonne durée de vie en régime laser, mais son émission est de mauvaise qualité. L'amélioration de la qualité des bords de la couche mince sera déterminante.

La RhB/TCPTEOS présente un bon rendement et une bonne durée de vie, de plus, son émission est de bonne qualité car les bords de la couche mince de sol-gel peuvent être polis. Ce matériau présente pour le moment les meilleures performances.

L'effet de rétroaction distribuée (DFB) a été étudié pour quelques matériaux. La périodicité du milieu à gain permet de sélectionner la longueur d'onde d'émission par diffraction de Bragg. Des modes DFB de largeur à la limite de la résolution du spectromètre sont émis et peuvent être accordés selon le pas de la périodicité. L'effet DFB dynamique, où la couche mince est pompée avec un gain périodique, a été observé pour RhB dans du TCPTEOS et du PMMA120 et pour PM597/TCPTEOS avec le montage du miroir de Lloyd. Pour Rh6G/TCPTEOS et les PhiTEOS, l'effet DFB n'a pas été observé. Le nombre de modes DFB émis par un échantillon dépend de son épaisseur, plus il est épais, plus il y a de modes.

L'effet de rétroaction distribuée a aussi été observé dans une configuration statique, où la périodicité du milieu à gain est sur son indice effectif. Des réseaux de pas 405 nm et de profondeur 110 nm ont été gravés sur des zones de  $250 \times 500 \mu\text{m}^2$ . L'apparition de modes DFB dans le spectre d'émission d'un échantillon RhB/TCPTEOS lorsque la pompe est placée sur le réseau.

Les performances et l'accordabilité d'un mélange de RhB et Péry Red dopés dans des échantillons massifs de MTEOS et dans des couches minces de PMMA120 ont été étudiées pour différentes compositions de RhB et Péry Red de proportion variable pour une même concentration totale de colorants. En massif, la longueur d'onde d'émission laser est centrée entre 600 et 630 nm, les propriétés se rapprochant de celles d'échantillon de Péry Red seul. Par contre, le rendement laser est supérieur aux échantillons de Péry Red seul, et tendent à se rapprocher de l'efficacité d'un RhB seul. Les bandes d'accordabilité des mélanges ne sont pas augmentées par rapport aux colorants seuls, mais leur centre est décalé en fonction des proportions du mélange. Pour les échantillons en couches minces, l'accordabilité des mélanges est même légèrement réduite par rapport aux colorants seuls.

Des expériences préliminaires sur des guides d'onde à confinement bidimensionnel ont mis en évidence le confinement latéral de la lumière par les guides d'onde.

Enfin, la corrélation entre les mesures de caractérisation décrites dans le chapitre II, et les mesures en régime laser a été étudiée.

Les paramètres des spectres d'absorption et de fluorescence des échantillons informent sur les bandes d'émission des couches minces. En effet, la position du pic laser est toujours décalée

vers le rouge par rapport au pic de fluorescence, de même pour la bande d'accordabilité laser en régime DFB. Ceci s'explique par la superposition du spectre d'absorption et du flanc bleu du spectre de fluorescence, qui induit des pertes d'absorption supplémentaires et décale la bande de gain vers le rouge. On a par ailleurs montré que la longueur d'onde d'émission laser correspond à la longueur d'onde de coupure extrapolée à partir du spectre d'absorption pour un coefficient correspondant aux pertes de structure estimées de l'échantillon. Ainsi, en déterminant la longueur d'onde de coupure, la position d'émission laser peut être prévue.

Nous observons aussi que la largeur des bandes d'accordabilité diminue avec l'épaisseur de l'échantillon. Ceci est dû à la diminution de l'émission de fluorescence, et donc du gain à cause du nombre inférieur de colorants. Cette diminution de gain affecte plus le flanc rouge de la bande d'accordabilité, ce qui explique que les bandes d'accordabilité de quelques échantillons soient décalées vers le bleu par rapport à la longueur d'onde laser, sans même la contenir.

Des mesures de pertes de propagation à la longueur d'onde laser ont mis en évidence une forte dépendance des pertes sur la rigidité de la matrice, ce qui montre l'importance du choix de la matrice hôte.

Ces mesures ont été couplées à une étude des pertes par absorption dans la matrice, déterminées en extrapolant les spectres aux grandes longueurs d'onde. Les coefficients d'absorption résiduelle ont été extrapolés à la longueur d'onde d'émission laser des échantillons, et une correspondance a été obtenue avec les mesures de pertes de propagation. L'extrapolation des coefficients d'absorption résiduelle donne un ordre de grandeur des pertes de propagation dans le matériau.

Les échantillons, pour lesquels l'absorption résiduelle à leur longueur d'onde d'émission est élevée, ont une faible efficacité laser. En effet, le Pérylène Red/PMMA120 et les DCM/PMMA120 présentent un très faible rendement laser malgré un relativement faible coefficient d'absorption résiduelle à leur longueur d'onde laser. D'autres phénomènes entrent en jeu pour diminuer leur efficacité : le DCM a un seuil de dommage très faible ce qui le rend inadapté aux gammes d'énergie utilisées dans ces travaux, et le Pérylène Red est pompée dans la partie bleue de son pic d'absorption à 532 nm, ce qui diminue son efficacité. L'utilisation d'un mélange de colorant RhB-Péry Red a montré avec des échantillons massifs que l'efficacité des échantillons était augmentée par transfert d'énergie de la Rhodamine B au Pérylène Red, et que les propriétés spectrales de l'émission sont très proches d'un échantillon Péry Red seul.

Les échantillons fins de RhB/TCPTEOS ( $< 2 \mu\text{m}$ ), présentent de même une moins bonne efficacité malgré leur transparence. Des pertes de structure doivent s'ajouter aux pertes par absorption.

Les meilleurs échantillons en terme de rendement et de transparence sont RhB/TCPTEOS ( $> 2 \mu\text{m}$ ), RhB/PMMA120, RhB/PhiTEOS, Rh6G/TCPTEOS et PM597/TCPTEOS.

La comparaison des paramètres de photodégradation et de durée de vie en régime laser ont permis de montrer que les mécanismes de dégradation des colorants sont très proches dans ces deux configurations pour tous les couples étudiés, sauf les échantillons PhiTEOS. Dans ce dernier cas, les durées de vie laser sont très inférieures à celles prévues par la mesure

de caractérisation. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène est la dégradation de la matrice PhiTEOS due aux fortes puissances crête des impulsions. Globalement, les mesures de photodégradation donnent ainsi une bonne idée des durées de vie en régime laser de la plupart des couples colorant-matrice.

Le PM597 et la RhB dopés dans PMMA120 et TCPTEOS ressortent en tant que meilleurs couples colorant-matrice, que ce soit en efficacité laser et en durée de vie. Leurs propriétés matériau concordent de plus bien avec leurs performances laser. Il faut tout de même réussir à améliorer la qualité d'émission des échantillons PMMA120, et augmenter la concentration de PM597 dans le TCPTEOS qui présenterait de bonnes qualités spectrales. En fait, la suite des travaux doit se tourner vers la recherche de nouvelles matrices pour ces deux colorants, dont la solution de départ permettrait une bonne solubilité des colorants, et qui possèderaient de très bonnes qualités spectrales, notamment avec une faible absorption résiduelle aux longueurs d'onde d'émission.



# Conclusion et perspectives

Au cours de ces travaux de thèse, des matériaux polymères organiques et hybrides organiques/inorganiques dopés avec des colorants organiques ont été étudiés en vue de la réalisation de sources laser intégrées. Le potentiel de ces matériaux étant démontré en échantillons massifs, le passage aux couches minces et à l'intégré semble des plus prometteurs. Des colorants de diverses familles, la Rhodamine B et la Rhodamine 6G pour les Xanthènes, le Pyrrométhène 597, le Pérylène Red et le DCM ont été insérés par système hôte-invité dans différentes matrices polymères : les poly(méthylmethacrylate) de masse molaire moyenne 15.000, 120.000 et 350.000, et le poly(9-vinylcarbazole) pour les matrices organiques, et le methyl(triethoxysilane), le vinyl(triethoxysilane), le phenyl(triethoxysilane) et le thiocyanatopropyl(triethoxysilane) pour les matrices organo-minérales de type sol-gel.

Une description générale des colorants et les spécificités des colorants étudiés au cours de ces travaux ont été reportées dans le chapitre I. La description des matrices polymères organiques et sol-gels et la méthode de synthèse et de mise en solution a ensuite été développée. Quelques aspects physiques importants pour la synthèse d'échantillons en vue de la réalisation de lasers à colorants intégrés ont été cités : la concentration des colorants qui dépend notamment de la solubilité des colorants dans le solvant commun à la matrice, l'indice de réfraction de la matrice qui doit être supérieur au substrat pour former un ensemble guidant, et la transparence de la matrice aux longueurs d'onde de travail des colorants qui dépend de la rugosité de surface de la couche mince, de l'homogénéité du matériau pour éviter les points de diffusion, et du taux de transmission de la matrice.

La mise en forme des échantillons a ensuite été abordée. Les couches minces ont été déposées à partir de solutions avec la méthode de la tournette. La vitesse de rotation et la viscosité de la solution détermine l'épaisseur de la couche mince, qui doit être séchée en étuve pour que le solvant s'évapore. Cette étape permet d'obtenir des échantillons sous forme de couches minces que nous avons largement étudiés au cours de ces travaux de thèse. Pour obtenir des guides rubans à confinement bidimensionnel, des étapes de photolithographie et de gravure par ions réactifs doivent être effectuées en salle blanche pour éviter toute poussière.

La caractérisation des échantillons sous forme de couches minces a ensuite été effectuée. Tout d'abord, l'étude spectrale des échantillons s'est portée sur l'analyse des paramètres d'absorption et de fluorescence. Chaque colorant possède ses spécificités propres, mais son environnement, la matrice hôte, joue sur ses paramètres spectraux. En fonction de la na-

ture de la matrice et du colorant, les propriétés spectrales sont décalées et plus ou moins intenses. De plus, la concentration des colorants et l'épaisseur des échantillons font varier les paramètres spectraux. En effet, la surconcentration d'un colorant peut entraîner la formation de dimères ou d'agrégats qui augmentent le pouvoir d'absorption du matériau, mais diminuent son intensité de fluorescence et la décale vers le rouge par réabsorption plus importante de l'émission par les colorants eux-mêmes. L'épaisseur du matériau augmente la densité optique et l'intensité de fluorescence, et décale le spectre de fluorescence vers le rouge.

Les paramètres spectraux des matrices sol-gels prennent du temps à se stabiliser. La densité optique des matériaux diminue de manière exponentielle, soit à cause de l'évaporation du solvant résiduel, soit à cause d'une dégradation de la molécule elle-même. Des expériences sont à effectuer pour trancher cette question, en replongeant notamment un échantillon dans du solvant et en mesurant à nouveau ses spectres. Tant que du solvant reste emprisonné au sein du matériau, les spectres d'absorption et de fluorescence se décalent exponentiellement vers le bleu et tendent vers une valeur limite. L'augmentation du temps de séchage des couches minces au cours de la phase de dépôt des échantillons pour être sûr que tout le solvant est évaporé, pose des problèmes pour certains colorants qui résistent mal à la haute température sur un grand laps de temps, en particulier la Rhodamine B. Les colorants sont thermodégradés, et les amplitudes des spectres sont diminuées. Les matrices sol-gels se stabilisent au cours du temps à cause de l'évaporation lente du solvant resté emprisonné dans leurs pores. Dans le cas de matrices organiques (le poly(méthylmethacrylate) de masse molaire 120.000), l'environnement des colorants est stabilisé dès le dépôt de l'échantillon. Par contre, le DCM a montré une chute de quelques pour-cent de sa densité optique pendant le premier mois après son dépôt, malgré un stockage à l'abri de la lumière, et non la Rhodamine B. La dégradation du matériau proviendrait donc d'un phénomène spécifiquement lié au colorant et ses interactions avec la matrice, et non à la matrice elle-même.

Un paramètre important à contrôler, mis au jour au cours de ces travaux, est l'absorption résiduelle des échantillons à la longueur d'onde d'émission. En effet, celle-ci influe sur la position de l'émission et sur l'efficacité laser. La détermination de la longueur d'onde de coupure de l'échantillon, pour laquelle l'absorption résiduelle devient négligeable devant les pertes de structure, permet de prévoir la longueur d'onde d'émission laser en guidage par le gain de l'échantillon. En outre, plus l'échantillon absorbe dans la bande d'émission, plus il y a de pertes par absorption dans le matériau, et plus le rendement laser est faible. La modélisation du flanc rouge du spectre d'absorption permet d'extrapoler les valeurs d'absorption inférieures aux valeurs mesurables par le spectromètre dans les grandes longueurs d'onde, et notamment à la longueur d'onde d'émission laser de l'échantillon. Ce paramètre extrapolé a été comparé à des mesures de pertes de propagation à la longueur d'onde d'émission laser des échantillons, et une relativement bonne corrélation a été observée.

Les mesures de pertes de propagation aux longueurs d'onde laser ont par ailleurs démontré la dépendance linéaire des pertes à la température de transition vitreuse du matériau, c'est-à-dire à sa rigidité. Il est donc mis en évidence que plus la matrice est rigide, plus les pertes de propagation seront élevées, par contre, nous savons aussi que plus la matrice est rigide,

et plus les molécules de colorants sont rigides, ce qui augmente généralement leur rendement quantique de fluorescence. Il y a donc des compromis à faire entre le gain et les pertes du matériau selon la rigidité de la matrice.

Les propriétés de fluorescence sont importantes pour l'accordabilité de l'émission laser obtenue par effet de rétroaction distribuée (DFB) dynamique avec le miroir de Lloyd, ou statique par gravure d'un réseau d'épaisseur dans le substrat. La périodicité du gain ou de l'indice effectif du milieu à gain permet la sélection de la longueur d'onde d'émission par diffraction de Bragg. Le spectre d'émission est très étroit, inférieur à 0.2 nm, la résolution spectrale du spectrophotomètre utilisé. Par variation du pas de la périodicité, la longueur d'onde sélectionnée est décalée, ce qui permet un balayage de la bande de gain pour choisir la longueur d'onde d'émission laser de l'échantillon. Le nombre de modes DFB émis par l'échantillon dépend de son épaisseur : plus il est épais, plus il émet de modes. L'analyse des pics DFB en fonction de la périodicité permet de remonter à l'indice effectif de l'échantillon et à l'ordre des modes guidés.

Des mélanges de colorants ont été étudiés sous forme d'échantillons massifs et de couches minces. Un transfert d'énergie du colorant donneur, qui absorbe bien à la longueur d'onde de pompe, vers un colorant accepteur, qui absorbe dans la bande de fluorescence du donneur, a été mis en évidence par la non linéarité des spectres de fluorescence des échantillons mélange. Les échantillons mélange ont présenté une efficacité laser qui se rapproche du bon rendement de l'échantillon dopé uniquement avec le colorant donneur, mais avec une longueur d'onde d'émission plus décalée vers le rouge, qui tend vers celle de l'échantillon dopé uniquement avec le colorant accepteur, peu efficace à cette longueur d'onde de pompe. L'utilisation d'un mélange de colorant permet d'étendre la gamme spectrale de lasers à colorants pompés à une longueur d'onde donnée. De plus, les échantillons mélange permettent de décaler la plage d'accordabilité selon les besoins d'une application spécifique.

La caractérisation de la photostabilité des couples colorant-matrice sous flux continu de photons permet de déterminer le nombre moyen de cycles d'excitation-désexcitation qu'une molécule de colorant peut subir avant d'être dégradée en un composé inactif. Le mécanisme de dégradation des colorants pour cette mesure de photodégradation à une puissance suffisamment basse, est la dégradation à un photon. L'étude des matériaux en régime laser impulsionnel permet de déterminer leur durée de vie. Si le mécanisme de dégradation des colorants est le même en régime laser que pour la mesure de caractérisation, alors la densité d'énergie moyenne reçue par l'échantillon avant que sa concentration de colorant ne chute de moitié doit être la même pour les deux mesures. Ceci a été vérifié pour la plupart des couples étudiés, avec une légère dégradation supplémentaire en régime laser, probablement due aux fortes puissances crête des impulsions. Les couples à base de phenyl(triethoxysilane) présentent, par contre, une très faible durée de vie laser comparée à sa photostabilité. D'autres mécanismes de dégradation entrent donc en jeu pour cette matrice, en particulier la thermodégradation (conductivité thermique faible), et éventuellement des dommages à la matrice elle-même.

Le couple colorant-matrice qui domine dans tous ces aspects, parmi tout ceux étudiés

au cours de ces travaux de thèse, est la Rhodamine B dopée dans du thiocyanatopropyl(triethoxysilane). L'utilisation d'un mélange de Rhodamine B et de Pérylène Red dopé dans cette matrice permettrait d'étendre la plage spectrale utile.

Le Pyrrométhène 597 dopé dans le poly(methylmethacrylate) de masse molaire 120.000 montre une très bonne efficacité laser de 20% au lendemain de son dépôt, mais en deux mois cette efficacité chute à 2%, malgré un stockage à l'abri de la lumière. Le Pyrrométhène 597 est donc un colorant très prometteur à étudier dans le futur. Ce même colorant dopé dans du thiocyanatopropyl(triethoxysilane) a une efficacité faible et une durée de vie en régime laser très faible, similaire à la photostabilité mesurée sous flux lumineux continu. Le mécanisme de photodégradation de la Rhodamine B et du Pyrrométhène 597 dopants du thiocyanatopropyl(triethoxysilane), en régime continu et laser est identique, ce qui montre que cette matrice est une bonne conductrice de la chaleur et diminue l'effet de la thermodégradation en régime laser.

Le DCM dans du poly(methylmethacrylate) de masse molaire 120.000 est par contre très peu convaincant par sa très faible efficacité laser et sa courte durée de vie. La matrice phenyl(triethoxysilane) est décevante en terme de durée de vie laser malgré sa grande transparence et sa bonne efficacité laser. En régime laser d'autres mécanismes de dégradation entrent en jeu, qui éliminent cette matrice pour la réalisation de sources laser intégrées. Les matrices organiques poly(methylmethacrylate) de masse molaire 15.000 et 350.000 sont moins transparentes que les autres matrices étudiées, ce qui les rend moins intéressantes pour notre application. De plus, la qualité de l'émission laser des matrices organiques est bien plus faible que pour les matrices sol-gels, ce qui oriente notre recherche vers ces matériaux hybrides.

Des études préliminaires en régime laser de guides rubans à confinement bidimensionnel ont montré la faisabilité du passage des couches minces aux guides rubans. Cette voie s'ouvre donc comme un futur développement de la recherche sur les lasers à colorant intégrés à base de matériaux polymères organiques et organo-minéraux.

L'étude des pertes de propagation de l'émission laser en guidage par le gain dans la couche mince a permis de montrer la dépendance des pertes à la rigidité de la matrice. Pour étendre l'étude sur une plus grande gamme de longueurs d'onde, il est possible d'utiliser des réseaux DFB statiques de pas variables.

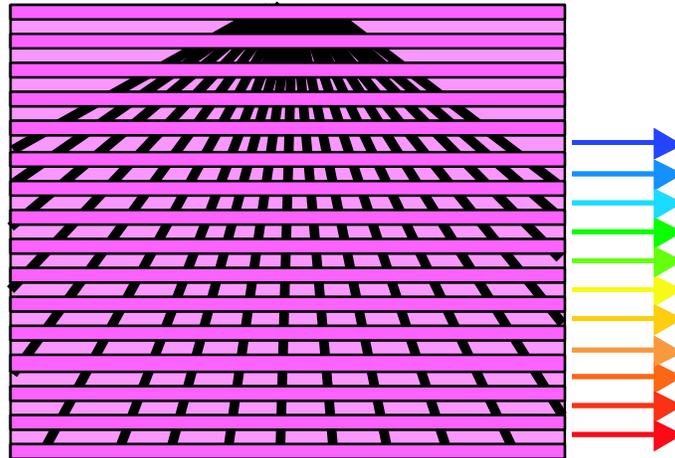
En particulier, la fabrication d'un réseau DFB en éventail dans le substrat permettrait de faire varier continûment la longueur d'onde d'émission laser par simple translation du faisceau pompe sur l'échantillon. La dépendance continue des pertes par absorption de la couche mince pourrait alors être mesurée en fonction de la longueur d'onde de propagation.

Si nous fabriquons une série de guides rubans sur le substrat gravé d'un réseau DFB en éventail (figure III.39), une excitation sur la totalité des guides permettrait une mesure simultanée des pertes de propagation selon les longueurs d'onde d'émission DFB.

Une autre perspective est la réalisation de sources laser polarisées par l'orientation des molécules de colorant sous champ électrique. L'orientation des colorants permettrait l'ali-

gnement de leur dipôle ce qui permettrait un meilleur pompage avec un choix judicieux de la polarisation du laser de pompe, et une émission d'un faisceau polarisé. Des problèmes de propagation dans le guide d'onde et de sortie de l'échantillon seront alors à traiter.

Le premier travail à effectuer est la recherche d'une nouvelle matrice dans laquelle le Pyrrométhène 597 pourrait être incorporé à une concentration de l'ordre de  $10^{-2}$  mol/L et présentant de bonnes qualités spectrales, en particulier en terme de faible absorption résiduelle aux longueurs d'onde d'émission. De plus, il faudra qu'elle fasse preuve d'une grande stabilité.



**Figure III.39.** Schéma d'un composant émettant simultanément et de manière spatialement séparée à différentes longueurs d'onde pour sonder les pertes de propagation sur une plage de longueur d'onde d'un matériau.



# Annexes



# Annexe A

## Tableaux récapitulatifs des mesures de caractérisation spectrale

### Table des matières

---

<b>A.1</b>	<b>Données spectrales des colorants dans l'éthanol . . . . .</b>	<b>176</b>
<b>A.2</b>	<b>Concentration des échantillons . . . . .</b>	<b>176</b>
<b>A.3</b>	<b>Mesures spectrales . . . . .</b>	<b>178</b>
A.3.a	Paramètres des spectres d'absorption et de fluorescence . . . . .	178
A.3.a.1	Rhodamine B . . . . .	178
A.3.a.2	Rhodamine 6G . . . . .	180
A.3.a.3	Pyrométhène 597 . . . . .	182
A.3.a.4	DCM . . . . .	184
A.3.a.5	Pérylènes Red et Modifié . . . . .	185
A.3.b	Logarithme de l'absorption . . . . .	186
A.3.b.1	Rhodamine B . . . . .	186
A.3.b.2	Rhodamine 6G . . . . .	189
A.3.b.3	Pyrométhène 597 . . . . .	191
A.3.b.4	DCM et Pérylène Red . . . . .	193
<b>A.4</b>	<b>Mélanges de colorants . . . . .</b>	<b>194</b>
A.4.a	Massifs . . . . .	194
A.4.a.1	Rhodamine B / Pérylène Red . . . . .	194
A.4.a.2	PM567 / PM597 . . . . .	196
A.4.b	Couches minces . . . . .	198
A.4.b.1	RhB / Péry Red . . . . .	198

---

## A.1 Données spectrales des colorants dans l'éthanol

Colorant	M (g.mol <sup>-1</sup> )	$\epsilon$ (L(mol.cm) <sup>-1</sup> )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)
Rhodamine B	479.02	$10.70 \times 10^4$	552	580
Rhodamine 6G	479.02	$10.50 \times 10^4$	530	556
Pyrométhène 597	374.32	$6.76 \times 10^4$	524	557
DCM	303.37	$4.25 \times 10^4$	472	644
Pérylène Red	1079.25	-	-	-
Pérylène modifié	923.36	-	-	-

**Tableau A.1.** Paramètres spectraux des colorants dans l'éthanol.  $M$  est la masse molaire du colorant,  $\epsilon$  est le coefficient molaire d'absorption,  $\lambda_{Abs}$  max est la longueur d'onde d'absorption maximale et  $\lambda_{Fl}$  max est la longueur d'onde de fluorescence maximale.

## A.2 Concentration des échantillons

La détermination des concentrations volumiques des colorants dans la matrice solide ont été faites avec deux méthodes approximatives, la méthode des masses et la méthode des spectres, développées dans le paragraphe I.1.c.1.

Ci-dessous, le rappel du tableau regroupant les concentrations des compositions utilisées, calculées par les deux méthodes distinctes (calcul par les masses et calcul par les spectres d'absorption). Le rapport, égal au quotient des concentrations obtenues avec les deux méthodes est proche de 1, donc les deux méthodes sont valables pour donner une approximation de la concentration des colorants dans le matériau solide.

Colorant	Matrice	Date de dépôt	$m_c$ (mg)	$m_m$ (mg)	$C^m_c$ ( $10^{-2}$ mol/L)	$e$ ( $\mu\text{m}$ )	$Abs$ max	$C^s_c$ ( $10^{-2}$ mol/L)	Rap- port $\frac{C^m_c}{C^s_c}$
RhB	PMMA15	15-09-03	9.8	600.0	3.4	1.4	0.15	0.99	3.4
	PMMA120	15-09-03	9.5	600.2	3.3	2.7	0.53	1.9	1.7
	PMMA120	16-10-03	28.7	603.4	9.5	2.6	1.7	6.1	1.5
	PMMA350	16-10-03	9.5	600.8	3.2	2.1	0.24	1.0	3.1
	TCPTEOS	06-02-03 10-02-03 17-06-03	-	-	2.2 (FC)	1.7	0.79	4.4	0.5
	PhiTEOS	06-02-03 10-02-03 17-06-03	-	-	2.2 (FC)	1.6	0.81	4.4	0.5
Rh6G	PMMA120	04-11-03	9.6	600.7	3.3	2.3	-	-	-
	TCPTEOS	10-02-03 20-06-03	-	-	0.24 (FC)	2.5	0.16	0.61	0.39
	PhiTEOS	10-02-03 20-06-03	-	-	0.24 (FC)	2.4	0.12	0.47	0.51
PM597	PMMA120	04-11-03 16-03-04	7.9 -	600.2 -	3.5 4.5	2.4 2.8	- -	- -	- -
	TCPTEOS	10-02-03 20-06-03	-	-	0.2 (FC)	7.0	0.26	0.55	0.36
	DCM	PMMA120	09-04-03	73.4	1200	19	3.1	2.68	20
Péry Red	PMMA120	04-11-03	21.4	600.0	3.2	2.5	-	-	-
Péry Mod	PMMA120	04-11-03	18.9	600.5	3.3	2.6	-	-	-

**Tableau A.2.** Concentrations des échantillons calculées par la méthode des masses ( $m_c$ , masse de colorant mis en solution,  $m_m$ , masse de la matrice et  $C^m_c$ , concentration de colorant) et des spectres d'absorption ( $e$ , épaisseur de l'échantillon,  $Abs$  max, valeur de l'absorption maximale et  $C^s_c$ , concentration de colorant). Le rapport correspond au quotient des concentrations calculées par les deux méthodes. FC correspond aux concentrations des sol-gels, calculées par Frédéric Chaput.

## A.3 Mesures spectrales

### A.3.a Paramètres des spectres d'absorption et de fluorescence

Paramètres spectraux obtenus pour différents colorants et différentes matrices au maximum quelques jours après leur dépôt. Abs = Densité optique, Abs max norm /Ép = Densité optique maximale Normalisée par l'épaisseur. Stokes-Shift = différence de longueurs d'onde de fluorescence et d'absorption maximales  $\lambda_{Fl} - \lambda_{Abs}$ .

#### A.3.a.1 Rhodamine B

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
2.6	0.195	0.447	0.174	558.6	587.7	41.9	29.1
2.0	0.149	0.342	0.172	558.6	587.6	42.1	29.0
1.8	0.142	0.323	0.177	558.6	587.0	42.3	28.4

**Tableau A.3.** Paramètres spectraux de RhB/PMMA120 de concentration  $3.3 \times 10^{-2}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
1.3	0.076	0.148	0.114	559.5	585.8	45.9	26.3

**Tableau A.4.** Paramètres spectraux de RhB/PMMA15 de concentration  $3.4 \times 10^{-2}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
$\approx 2.1$	0.110	0.235	$\approx 0.112$	558.5	586.4	44.2	27.9
-	0.030	0.054	-	558.5	582.4	45.0	23.9

**Tableau A.5.** Paramètres spectraux de RhB/PMMA350 de concentration  $3.2 \times 10^{-2}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
$\approx 2.6$	0.945	1.71	$\approx 0.658$	560.0	599.6	49.8	39.6
$\approx 1.3$	0.426	0.799	$\approx 0.597$	560.5	595.4	47.5	34.9

**Tableau A.6.** Paramètres spectraux de RhB/PMMA120 de concentration  $9.5 \times 10^{-2}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
7.0	1.61	3.35	0.48	559.5	593.8	41.6	34.3
4.8	1.13	2.58	0.54	559.0	593.0	39.9	34.0
3.3	0.82	1.77	0.54	557.5	590.2	38.8	32.7
2.2	0.58	1.17	0.53	554.5	-	-	-
1.7	0.44	0.87	0.51	553.5	-	-	-
1.2	0.32	0.63	0.52	553.0	-	-	-

**Tableau A.7.** Paramètres spectraux de RhB/TCPTEOS de concentration  $2.2 \times 10^{-2}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
6.2	1.33	2.73	0.44	560.0	601.0	48.1	41.0
4.2	0.91	1.91	0.45	558.5	597.8	45.2	39.3
3.1	0.64	1.32	0.42	556.5	596.4	44.8	39.9
2.2	0.49	1.06	0.49	556.0	-	-	-
1.5	0.36	0.78	0.52	555.0	-	-	-
1.2	0.25	0.55	0.47	555.0	-	-	-

**Tableau A.8.** Paramètres spectraux de RhB/PhiTEOS de concentration  $2.2 \times 10^{-2}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
3.8	1.20	2.11	0.56	554.5	592.6	45.9	38.1
2.6	0.91	1.55	0.59	553.0	591.6	44.3	38.6
1.9	0.63	1.05	0.55	551.0	589.4	43.5	38.4

**Tableau A.9.** Paramètres spectraux de RhB/VTEOS de concentration  $2.2 \times 10^{-2}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
3.2	1.31	2.08	0.64	555.0	594.4	57.7	39.4
2.3	0.94	1.43	0.61	553.0	593.6	55.8	40.6
1.7	0.68	0.99	0.58	551.0	592.4	54.0	41.4

**Tableau A.10.** Paramètres spectraux de RhB/MTEOS de concentration  $2.2 \times 10^{-2}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

### A.3.a.2 Rhodamine 6G

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
2.3	0.589	0.636		539.0	573.8	57.2	34.8

**Tableau A.11.** Paramètres spectraux de Rh6G/PMMA120 de concentration  $3.3 \times 10^{-2}$  mol/L. Le colorant s'est mal dilué dans la solution mère, les valeurs obtenues sont donc à vérifier.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
7.1	0.449	0.451	0.063	531.0	557.0	38.0	26.0
4.7	0.301	0.302	0.065	531.0	555.6	38.5	24.6
3.4	0.217	0.218	0.065	530.5	555.4	39.0	24.9
2.4	0.163	0.164	0.068	531.0	-	-	-
1.8	0.113	0.114	0.065	531.0	-	-	-
1.3	0.084	0.084	0.067	531.0	-	-	-

**Tableau A.12.** Paramètres spectraux de Rh6G/TCPTEOS de concentration  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
6.0	0.312	0.338	0.057	538.0	564.0	41.3	26.0
4.2	0.218	0.237	0.057	538.0	563.0	41.2	25.0
3.1	0.164	0.179	0.058	538.5	562.6	42.0	24.1
2.4	0.105	0.118	0.049	539.0	-	-	-
1.6	0.074	0.083	0.052	539.0	-	-	-
1.2	0.052	0.057	0.048	539.0	-	-	-

**Tableau A.13.** Paramètres spectraux de Rh6G/PhiTEOS de concentration  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
3.9	0.249	0.253	0.065	534.5	559.6	41.9	25.1
2.7	0.180	0.184	0.069	534.5	558.8	41.6	24.3
2.0	0.131	0.134	0.067	535.0	559.0	41.5	24.0

**Tableau A.14.** Paramètres spectraux de Rh6G/VTEOS de concentration  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
3.4	0.290	0.291	0.085	531.0	555.6	44.2	24.6
2.0	0.202	0.203	0.100	531.0	555.2	44.9	24.2
1.9	0.144	0.145	0.076	530.0	554.6	46.2	24.6

**Tableau A.15.** Paramètres spectraux de Rh6G/MTEOS de concentration  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

### A.3.a.3 Pyrrométhène 597

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
2.4	0.564	0.683	0.285	524.5	567.8	67.6	43.3

**Tableau A.16.** Paramètres spectraux de PM597/PMMA120 de concentration  $3.5 \times 10^{-2}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
7.0	0.245	0.258	0.037	528.0	566.4	63.6	38.4
4.8	0.170	0.179	0.037	528.0	566.2	65.8	38.2
3.2	0.111	0.117	0.036	528.0	565.8	68.1	37.8
2.5	0.074	0.079	0.031	528.0	-	-	-
1.8	0.054	0.056	0.031	528.0	-	-	-
1.4	0.033	0.036	0.026	528.0	-	-	-

**Tableau A.17.** Paramètres spectraux de PM597/TCPTEOS de concentration  $2.4 \times 10^{-3}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
6.5	0.267	0.274	0.042	529.5	566.6	60.3	37.1
4.5	0.173	0.176	0.039	530.0	564.6	62.0	34.6
3.4	0.134	0.138	0.040	530.0	566.0	62.8	36.0
2.5	0.076	0.078	0.031	529.0	-	-	-
1.7	0.049	0.051	0.030	529.0	-	-	-
1.3	0.033	0.034	0.029	530.0	-	-	-

**Tableau A.18.** Paramètres spectraux de PM597/PhiTEOS de concentration  $2.4 \times 10^{-3}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
4.3	0.195	0.215	0.050	527.0	565.8	65.6	38.8
3.0	0.137	0.148	0.049	527.0	565.8	67.3	38.8
2.3	0.101	0.111	0.049	527.0	564.4	67.5	37.4

**Tableau A.19.** Paramètres spectraux de PM597/VTEOS de concentration  $2.4 \times 10^{-3}$  mol/L et de différentes épaisseurs.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
$\approx 3.7$	0.186	0.214	0.058	526.0	564.4	63.2	38.4
$\approx 2.6$	0.131	0.150	0.058	526.0	563.6	63.6	37.6
$\approx 1.9$	0.098	0.113	0.058	526.5	563.6	64.7	37.1

**Tableau A.20.** Paramètres spectraux de PM597/MTEOS de concentration  $2.4 \times 10^{-3}$  mol/L et de différentes épaisseurs. Les surfaces des échantillons MTEOS sont très rugueuses donc l'épaisseur n'est que largement approximée.

#### A.3.a.4 DCM

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
3.1	0.616	2.72	0.88	461.0	608.2	107.5	147.2
2.1	0.463	2.07	1.00	461.0	601.2	106.9	140.2
2.0	0.437	1.97	1.00	461.0	608.0	107.0	147.0

**Tableau A.21.** Paramètres spectraux de DCM/PMMA120 de concentration  $1.9 \times 10^{-1}$  mol/L et de différentes épaisseurs (âge 2 jours).

### A.3.a.5 Pérylènes Red et Modifié

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
2.5	0.301	0.440	0.176	571.0	609.0	50.5	38.0

**Tableau A.22.** Paramètres spectraux de Péry Red/PMMA120 de concentration  $3.2 \times 10^{-2}$  mol/L.

Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes- Shift (nm)
2.6	0.336	0.394 /0.363	0.153 /0.141	495.0 /527.5	614.0	94.6	119.0 /44.5

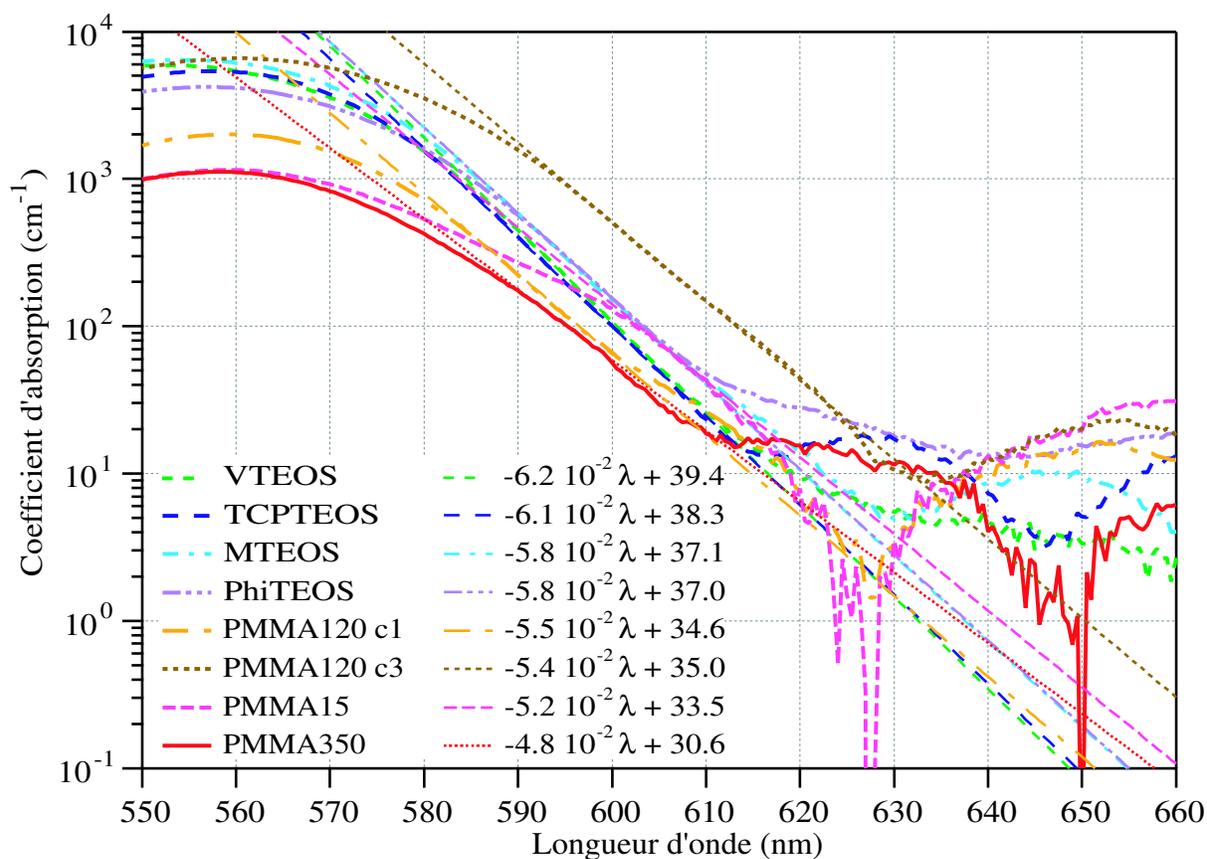
**Tableau A.23.** Paramètres spectraux de Péry Mod/PMMA120 de concentration  $3.3 \times 10^{-2}$  mol/L.

### A.3.b Logarithme de l'absorption

L'étude du logarithme du spectre d'absorption permet d'évaluer les pertes induites par l'absorption aux grandes longueurs d'onde. L'ajustement du flanc droit du spectre permet de s'affranchir des oscillations de l'absorption mesurée dues aux interférences dans la couche mince et le substrat. Dans cette sous-section sont regroupés les paramètres d'ajustement linéaire  $y = ax + b$  du flanc droit du spectre d'absorption en échelle logarithmique.

#### A.3.b.1 Rhodamine B

Dans la figure A.1, sont représentés les coefficients d'absorption d'échantillons de Rhodamine B dopant différentes matrices hôtes d'épaisseur environ  $3 \mu\text{m}$  et l'ajustement de leur flanc droit en échelle logarithmique. Les paramètres des échantillons, de leur spectre d'absorption et de leur ajustement  $y = ax + b$  sont reportés dans le tableau A.24.



**Figure A.1.** Coefficient d'absorption et ajustement linéaire en échelle logarithmique du flanc droit pour des échantillons de  $\approx 3 \mu\text{m}$  d'épaisseurs de RhB dopée dans différentes matrices.

Dans le tableau A.25, sont trouvés les paramètres d'ajustement linéaire en échelle logarithmique du flanc droit des spectres d'absorption des échantillons dopés RhB étudiés par ailleurs, et notamment pour les applications laser.

Colorant	Matrice	Conc ( $\times 10^{-2}$ mol/L)	Ép ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Fl}$ (nm)	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	Coef d'Abs max ( $\text{cm}^{-1}$ )	pen- te $a \times$ $10^{-2}$ (/(cm. nm))	$b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_c$ à $1 \text{ cm}^{-1}$ (nm)	$\lambda_c -$ $\lambda_{Fl}$ (nm)
RhB	PMMA15	3.4	1.3	585.8	559.5	1148	-5.2	33.4	641.3	55.5
	PMMA120	3.3	2.6	589.4	559.5	2006	-5.5	34.6	633.1	43.7
		9.5 (c3)	$\approx 2.6$	599.6	560.0	6585	-5.4	35.0	650.4	50.8
	PMMA350	3.2	$\approx 2.1$	586.4	558.5	1120	-4.8	30.6	636.9	50.5
	MTEOS	2.2	3.2	594.4	555.0	6430	-5.8	37.1	637.6	43.2
	VTEOS	2.2	2.6	591.6	553.0	5908	-6.2	39.4	632.6	41.0
	PhiTEOS	2.2	3.1	596.4	556.5	4216	-5.8	37.0	637.8	41.4
	TCPTEOS	2.2	3.3	590.2	557.5	5407	-6.1	38.3	633.0	42.8

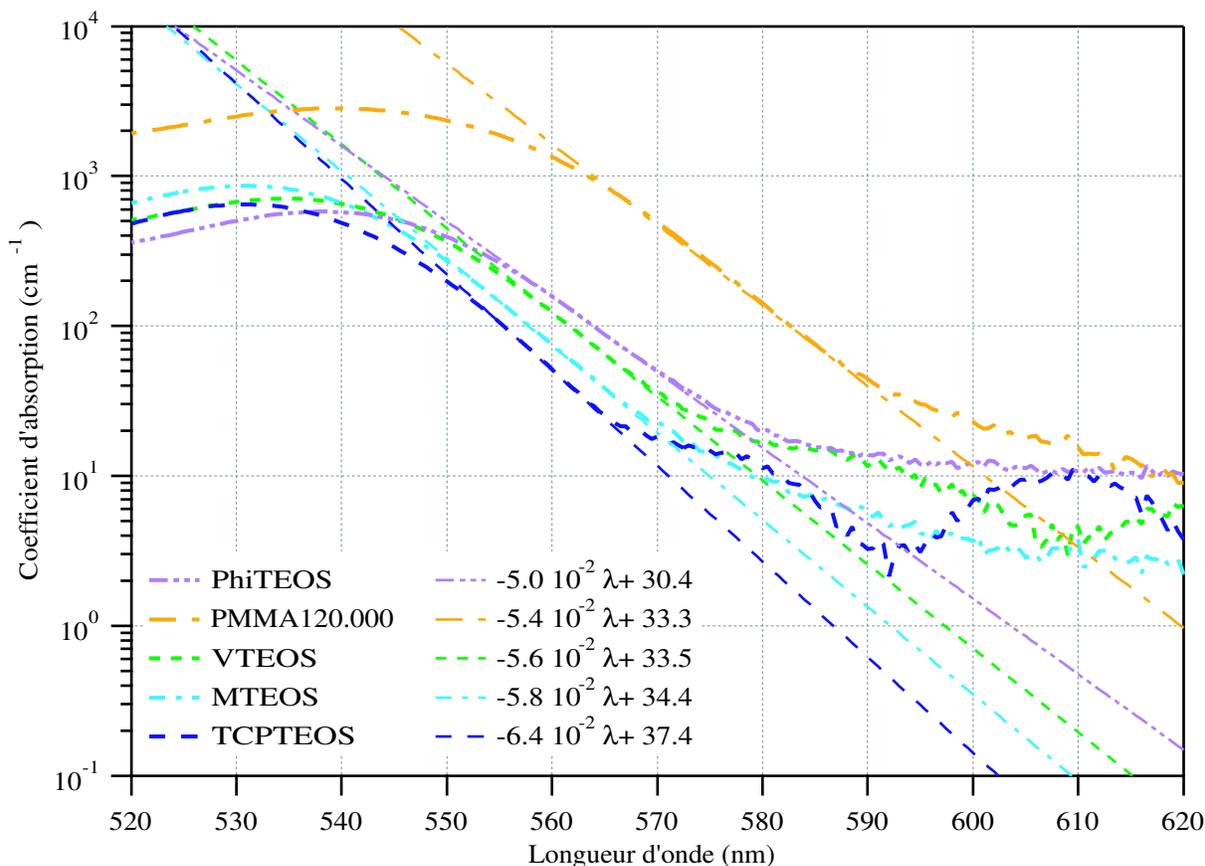
**Tableau A.24.** Paramètres d'ajustement linéaire en échelle semi-logarithmique du flanc droit du spectre d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$  et extrapolation de la longueur d'onde pour une absorption résiduelle de  $1 \text{ cm}^{-1}$  pour RhB dopée dans différentes matrices.

Colorant	Matrice	Conc ( $\times 10^{-2}$ mol/L)	Ép ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Fl}$ (nm)	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	Coef d'Abs max ( $\text{cm}^{-1}$ )	pen- te $a \times$ $10^{-2}$ (/(cm. nm))	$b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_c$ à $1 \text{ cm}^{-1}$ (nm)	$\lambda_c -$ $\lambda_{Fl}$ (nm)
RhB	PMMA120	9.5	$\approx 1.3$	595.4	560.5	6150	-6.2	39.9	641.3	45.9
		3.3	1.3	585.6	559.5	1673	-5.9	37.1	628.9	43.3
		3.2	2.6	588.4	558.6	1786	-6.2	39.1	627.1	38.7
	MTEOS	2.2	3.3	595.0	554.5	6559	-6.1	38.5	635.4	40.4
	VTEOS	2.2	2.7	592.6	553.0	5614	-6.2	39.2	632.8	40.2
	PhiTEOS	2.2	2.9	597.4	558.0	5400	-6.5	41.1	634.8	37.4
		2.2	4.3	598.6	560.5	5110	-6.1	39.2	637.9	39.3
		2.2	6.1	600.0	562.0	4733	-6.2	39.4	638.7	38.7
	TCPTEOS	2.2	1.3	585.0	552.0	5030	-5.6	35.6	635.1	50.1
		2.2	1.6	586.0	552.3	5355	-6.3	39.8	627.9	41.9
		2.2	2.3	586.4	553.4	5178	-5.8	36.7	633.2	46.8
		2.2	3.5	591.8	558.0	5199	-6.8	42.6	628.5	36.7
		2.2	5.0	594.4	559.5	5363	-6.7	42.2	630.4	36.0
		2.2	7.9	595.2	560.0	4262	-6.9	43.3	629.1	33.9

**Tableau A.25.** Paramètres d'ajustement linéaire en échelle semi-logarithmique du flanc droit du spectre d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$  et extrapolation de la longueur d'onde pour une absorption résiduelle de  $1 \text{ cm}^{-1}$  pour des échantillons de différentes épaisseurs de RhB dopée dans différentes matrices.

### A.3.b.2 Rhodamine 6G

Dans la figure A.2, sont représentés les coefficients d'absorption d'échantillons de Rhodamine 6G dopant différentes matrices hôtes d'épaisseur environ  $3 \mu\text{m}$  et l'ajustement de leur flanc droit en échelle logarithmique. Les paramètres des échantillons, de leur spectre d'absorption et de leur ajustement  $y = ax + b$  sont reportés dans le tableau A.26.



**Figure A.2.** Coefficient d'absorption et ajustement linéaire en échelle logarithmique du flanc droit pour des échantillons de  $\approx 3 \mu\text{m}$  d'épaisseurs de Rh6G dopée dans différentes matrices.

Dans le tableau A.27 sont trouvés les paramètres d'échantillons dopés Rh6G utilisés notamment au cours des applications laser.

Colorant	Matrice	Conc ( $\times 10^{-2}$ mol/L)	Ép ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Fl}$ (nm)	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	Coef d'Abs max ( $\text{cm}^{-1}$ )	pen- te $a \times$ $10^{-2}$ (/(cm. nm))	$b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_c$ à $1 \text{ cm}^{-1}$ (nm)	$\lambda_c -$ $\lambda_{Fl}$ (nm)
Rh6G	PMMA120	3.3	2.3	573.8	539.0	2828	-5.4	33.3	619.8	46.0
	MTEOS	0.24	3.4	555.6	531.0	864	-5.8	34.4	592.2	36.6
	VTEOS	0.24	2.7	558.8	534.5	705	-5.6	33.5	597.3	38.5
	PhiTEOS	0.24	3.1	562.6	538.5	529	-5.0	30.4	603.6	41.0
	TCPTEOS	0.24	3.4	555.4	530.5	707	-6.4	37.4	586.7	31.3

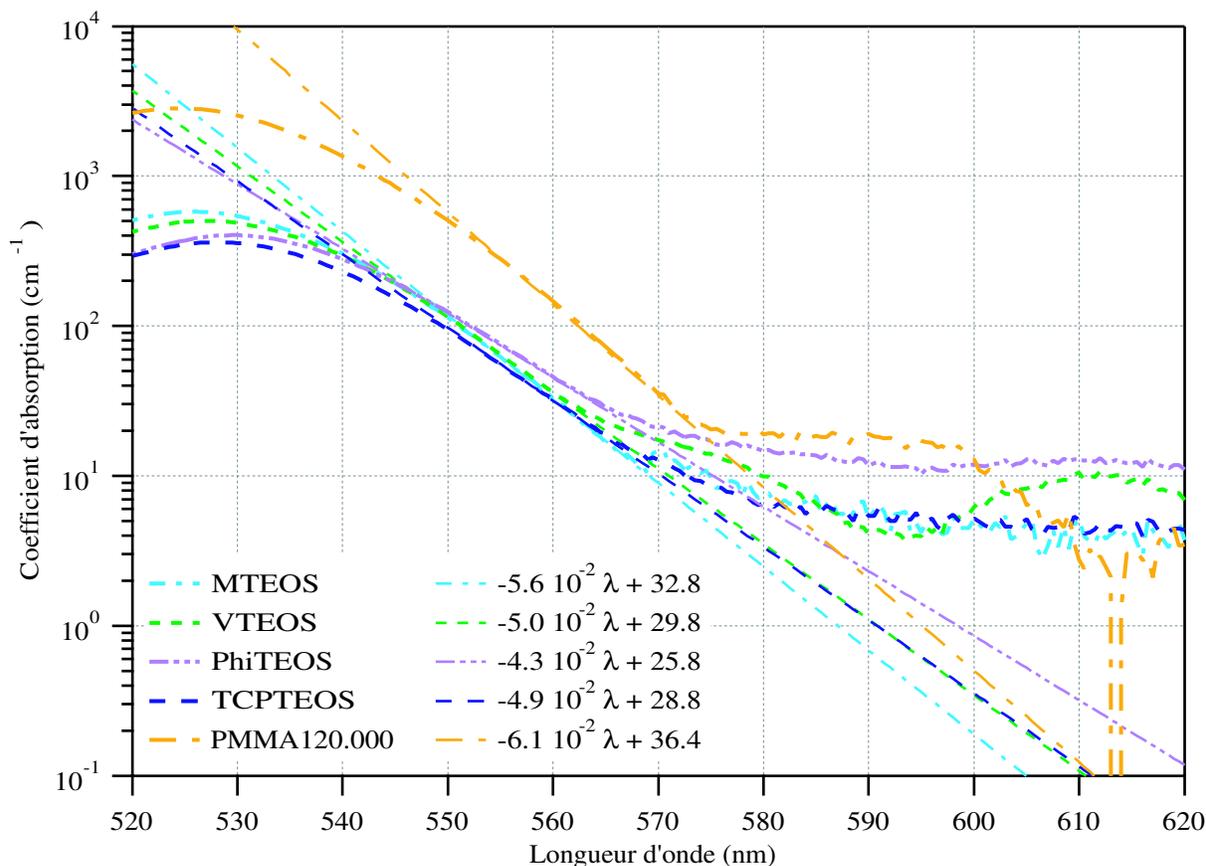
**Tableau A.26.** Paramètres d'ajustement linéaire en échelle semi-logarithmique du flanc droit du spectre d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$  et extrapolation de la longueur d'onde pour une absorption résiduelle de  $1 \text{ cm}^{-1}$  pour des échantillons de différentes épaisseurs de Rh6G dopée dans différentes matrices.

Colorant	Matrice	Conc ( $\times 10^{-2}$ mol/L)	Ép ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Fl}$ (nm)	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	Coef d'Abs max ( $\text{cm}^{-1}$ )	pen- te $a \times$ $10^{-2}$ (/(cm. nm))	$b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_c$ à $1 \text{ cm}^{-1}$ (nm)	$\lambda_c -$ $\lambda_{Fl}$ (nm)
Rh6G	TCPTEOS	0.24	1.3	-	531.0	693	-5.3	31.3	595.5	-
		0.24	1.7	-	530.5	694	-5.5	32.5	592.6	-
		0.24	2.4	-	531.0	698	-4.9	29.3	596.2	-
		0.24	4.7	555.6	531.0	646	-6.3	36.7	587.7	32.1

**Tableau A.27.** Paramètres d'ajustement linéaire en échelle semi-logarithmique du flanc droit du spectre d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$  et extrapolation de la longueur d'onde pour une absorption résiduelle de  $1 \text{ cm}^{-1}$  pour des échantillons de différentes épaisseurs de Rh6G dans du TCPTEOS.

### A.3.b.3 Pyrrométhène 597

Dans la figure A.3, sont représentés les coefficients d'absorption d'échantillons de Rhodamine B dopant différentes matrices hôtes d'épaisseur environ  $3 \mu\text{m}$  et l'ajustement de leur flanc droit en échelle logarithmique. Les paramètres des échantillons, de leur spectre d'absorption et de leur ajustement  $y = ax + b$  sont reportés dans le tableau A.28.



**Figure A.3.** Coefficient d'absorption et ajustement linéaire en échelle logarithmique du flanc droit pour des échantillons de  $\approx 3 \mu\text{m}$  d'épaisseurs de PM597 dopé dans différentes matrices.

Dans le tableau A.29 sont trouvés les paramètres de l'échantillon PM597/TCPTEOS d'épaisseur  $4.8 \mu\text{m}$ , jumeau de celui utilisé pour les applications laser (d'épaisseur  $5.5 \mu\text{m}$ ).

Colorant	Matrice	Conc ( $\times 10^{-2}$ mol/L)	Ép ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Fl}$ (nm)	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	Coef d'Abs max ( $\text{cm}^{-1}$ )	pen- te $a \times$ $10^{-2}$ (/(cm. nm))	$b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_c$ à $1 \text{ cm}^{-1}$ (nm)	$\lambda_c -$ $\lambda_{Fl}$ (nm)
PM597	PMMA120	3.5	2.4	567.8	524.5	2825	-6.1	36.4	595.1	27.3
	MTEOS	0.2	2.6	563.6	526.0	579	-5.6	32.8	587.1	23.5
	VTEOS	0.2	3.0	565.8	527.0	503	-5.0	29.8	590.8	25.0
	PhiTEOS	0.2	3.4	566.0	530.0	403	-4.3	25.8	598.5	32.5
	TCPTEOS	0.2	3.2	565.8	528.0	362	-4.9	28.8	590.8	25.0

**Tableau A.28.** Paramètres d'ajustement linéaire en échelle semi-logarithmique du flanc droit du spectre d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$  et extrapolation de la longueur d'onde pour une absorption résiduelle de  $1 \text{ cm}^{-1}$  pour PM597 dopé dans différentes matrices.

Colorant	Matrice	Conc ( $\times 10^{-2}$ mol/L)	Ép ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Fl}$ (nm)	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	Coef d'Abs max ( $\text{cm}^{-1}$ )	pen- te $a \times$ $10^{-2}$ (/(cm. nm))	$b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_c$ à $1 \text{ cm}^{-1}$ (nm)	$\lambda_c -$ $\lambda_{Fl}$ (nm)
PM597	TCPTEOS	0.2	4.8	566.8	528.0	373	-4.9	28.7	591.0	24.2

**Tableau A.29.** Paramètres d'ajustement linéaire en échelle semi-logarithmique du flanc droit du spectre d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$  et extrapolation de la longueur d'onde pour une absorption résiduelle de  $1 \text{ cm}^{-1}$  pour PM597/TCPTEOS utilisé pour les applications laser.

### A.3.b.4 DCM et Pérylène Red

Dans le tableau A.30 sont regroupés les paramètres de l'ajustement linéaire en échelle logarithmique des échantillons de DCM et Péry Red dopés dans du PMMA120, utilisés pour les applications laser.

Colorant	Matrice	Conc ( $\times 10^{-2}$ mol/L)	Ép ( $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Fl}$ (nm)	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	Coef d'Abs max ( $\text{cm}^{-1}$ )	pen- te $a \times$ $10^{-2}$ (/(cm. nm))	$b$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_c$ à $1 \text{ cm}^{-1}$ (nm)	$\lambda_c -$ $\lambda_{Fl}$ (nm)
DCM	PMMA120	19	2.1	607.2	461.0	9446	-2.9	18.9	644.8	37.6
		19	2.2	603.2	461.0	9557	-2.6	17.1	655.2	52.0
		19	2.8	606.6	461.0	9798	-2.7	17.7	652.1	45.5
Péry Red	PMMA120	3.2	2.5	609.0	571.0	1781	-5.8	37.5	648.5	39.5

**Tableau A.30.** Paramètres d'ajustement linéaire en échelle semi-logarithmique du flanc droit du spectre d'absorption en  $\text{cm}^{-1}$  et extrapolation de la longueur d'onde pour une absorption résiduelle de  $1 \text{ cm}^{-1}$  pour DCM et Péry Red dans PMMA120 utilisés pour les applications laser.

## A.4 Mélanges de colorants

### A.4.a Massifs

#### A.4.a.1 Rhodamine B / Pérylène Red

N°	Concentration RhB ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	Concentration Péry Red ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	FWHM (nm)
#2	2.00	0.00	584.4	565.6	610.5	44.9
#3	1.75	0.25	586.0	563.6	624.4	60.8
#4	1.50	0.50	592.8	565.8	636.3	70.5
#5	1.25	0.75	602.4	568.5	643.4	74.9
#6	1.00	1.00	603.2	572.3	647.0	74.7
#7	0.75	1.25	606.6	578.6	651.6	73.0
#8	0.50	1.50	606.8	583.2	654.8	71.6
#9	0.25	1.75	609.2	586.9	658.4	71.5
#10	0.00	2.00	610.8	589.4	661.8	72.4

**Tableau A.31.** Paramètres mesurés de fluorescence de RhB-Péry Red/MTEOS massif en fonction des concentrations.

N°	Concentration RhB ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	Concentration Péry Red ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	FWHM (nm)
#2	2.00	0.00	584.4	565.6	610.5	44.9
#3Calc	1.75	0.25	585.4	566.0	618.6	52.6
#4Calc	1.50	0.50	586.0	566.6	627.6	61.0
#5Calc	1.25	0.75	587.2	567.2	637.0	69.8
#6Calc	1.00	1.00	592.2	568.2	647.6	79.0
#7Calc	0.75	1.25	604.2	572.1	653.2	81.1
#8Calc	0.50	1.50	608.0	577.8	656.8	79.0
#9Calc	0.25	1.75	609.0	584.6	659.4	74.8
#10	0.00	2.00	610.8	589.4	661.8	72.4

**Tableau A.32.** Paramètres calculés de fluorescence de RhB-Péry Red/MTEOS massif en fonction des concentrations.

N°	Concentration RhB ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	Concentration Péry Red ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	FWHM (nm)
#2	2.00	0.00	584.4	565.6	610.5	44.9
#1	1.00	0.00	582.6	563.9	609.6	45.7
#10	0.00	2.00	610.8	589.4	661.8	72.4
#11	0.00	1.00	610.2	589.1	661.0	71.9
#12	0.00	0.50	610.0	-	-	71.0

**Tableau A.33.** Paramètres mesurés de fluorescence d'échantillons massifs de MTEOS dopés soit par RhB, soit par Péry Red.

#### A.4.a.2 PM567 / PM597

Concentration PM567 ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	Concentration PM597 ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	FWHM (nm)
5.50	0.00	546.0	534.0	577.6	43.6
4.812	0.688	555.2	534.6	592.8	58.2
4.125	1.375	559.8	537.1	597.6	60.5
3.438	2.062	563.4	539.8	601.0	61.2
2.75	2.75	565.0	542.1	603.5	61.4
2.062	3.438	565.2	543.6	604.1	60.5
1.375	4.125	567.0	544.6	605.4	60.8
0.688	4.812	567.4	545.2	606.0	60.8
0.00	5.50	567.2	545.6	606.4	60.8

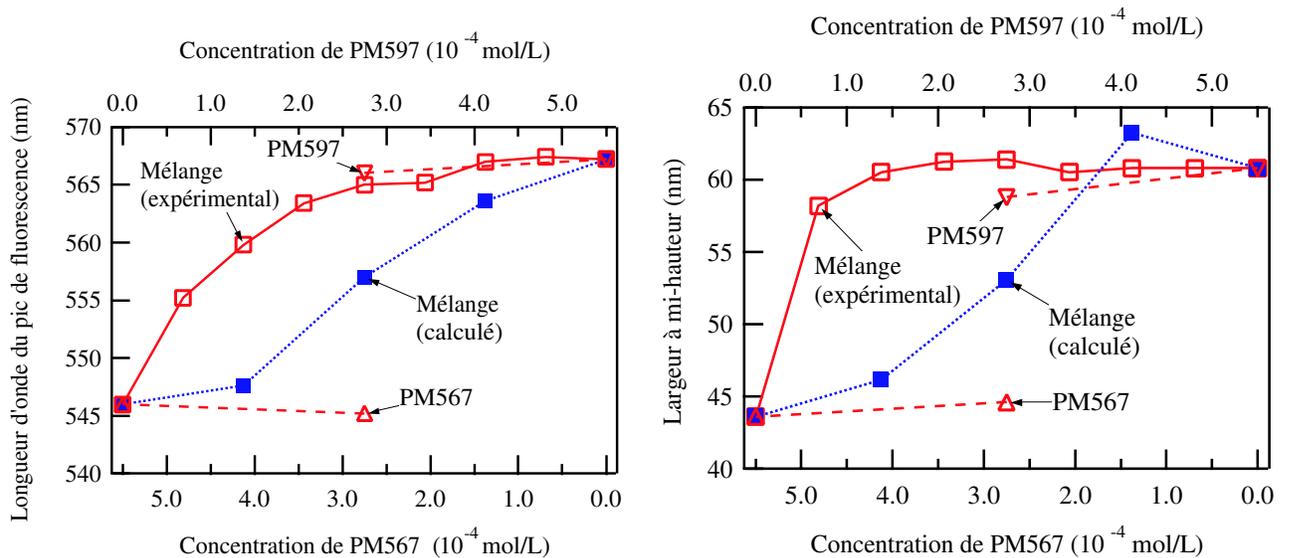
**Tableau A.34.** Paramètres mesurés de fluorescence de PM567-PM597/MTEOS massif en fonction des concentrations.

Concentration PM567 ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	Concentration PM597 ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	FWHM (nm)
5.50	0.00	546.0	534.0	577.6	43.6
4.125	1.375	547.6	531.5	577.6	46.1
2.75	2.75	557.0	532.5	585.6	53.1
1.375	4.125	563.6	538.2	601.4	63.2
0.00	5.50	567.2	545.6	606.4	60.8

**Tableau A.35.** Paramètres calculés de fluorescence de PM567-PM597/MTEOS massif en fonction des concentrations.

Concentration PM567 ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	Concentration PM597 ( $\times 10^{-4}$ mol/L)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	FWHM (nm)
5.50	0.00	546.0	534.0	577.6	43.6
2.75	0.00	545.2	530.5	575.1	44.6
0.00	5.50	567.2	545.6	606.4	60.8
0.00	2.75	566.0	544.8	604.6	58.8

**Tableau A.36.** Paramètres mesurés de fluorescence d'échantillons massifs de MTEOS dopés soit par du PM567, soit par du PM597.



**Figure A.4.** Longueur d'onde de fluorescence maximale et largeur à mi-hauteur du spectre de fluorescence du mélange de colorants PM567-PM597 insérés dans du MTEOS massif en fonction de la concentration.

## A.4.b Couches minces

### A.4.b.1 RhB / Péry Red

RhB-Péry Red (%)	$m_{RhB}$ (mg)	$m_{PR}$ (mg)	$m_{P120}$ (mg)	Conc RhB $10^{-2}$ mol/L	Conc PR $10^{-2}$ mol/L	Conc totale $10^{-2}$ mol/L
100-0	9.6	0	603.2	3.27	0	3.27
75-25	7.1	5.6	600.5	2.44	0.86	3.30
50-50	4.7	10.7	600.2	1.62	1.62	3.24
0-100	0	21.4	600.0	0	3.19	3.19

**Tableau A.37.** Concentration des échantillons couches minces de mélange RhB-Péry Red/PMMA120.  $m_{RhB}$ ,  $m_{PR}$  et  $m_{P120}$  sont respectivement les masses de RhB, de Péry Red et de PMMA120 mis en solution. La masse molaire de RhB (resp. Péry Red) est 479.02 g/mol (resp. 1079.25 g/mol).

RhB-Péry Red (%)	Ép ( $\mu\text{m}$ )	Abs à 532 nm (DO)	Abs max (DO)	Abs max norm/Ép (DO/ $\mu\text{m}$ )	$\lambda_{Abs}$ max (nm)	$\lambda_{Fl}$ max (nm)	FWHM <sub>Fl</sub> (nm)	Stokes-Shift (nm)
100-0	$\approx 2.5$	0.206	0.468	0.187	558.5	587.6	41.9	29.1
75-25	2.3	0.195	0.376	0.161	560.0	604.8	52.3	44.8
50-50	2.7	0.228	0.372	0.139	562.5	607.0	52.6	44.5
0-100	2.5	0.301	0.440	0.176	571.0	609.0	50.5	38.0

**Tableau A.38.** Paramètres spectraux de RhB-Péry Red/PMMA120 de concentration  $3.2 \times 10^{-2}$  mol/L.

# Annexe B

## Tableaux récapitulatifs des mesures de durée de vie laser

### Table des matières

---

<b>B.1 Rhodamine B</b> . . . . .	<b>200</b>
B.1.a Matrices sol-gels . . . . .	200
B.1.b Matrices organiques . . . . .	205
<b>B.2 Rhodamine 6G</b> . . . . .	<b>207</b>
B.2.a Matrices sol-gels . . . . .	207
<b>B.3 Pyrrométhène 597</b> . . . . .	<b>209</b>
B.3.a Matrices sol-gels . . . . .	209
<b>B.4 DCM</b> . . . . .	<b>210</b>
B.4.a Matrices organiques . . . . .	210

---

Dans cette annexe sont rassemblés les résultats de mesure de durée de vie laser des couches minces pompées sur toute la longueur de l'échantillon. Les données prises en compte pour chaque mesure sont le taux de répétition en Hz et l'énergie d'impulsion en  $\mu\text{J}$  du laser de pompe et la puissance moyenne en  $\text{W.cm}^{-2}$ . Sont donnés ensuite le nombre de coups subis par l'échantillon avant d'atteindre 50% de l'énergie initialement émise, l'énergie accumulée par l'échantillon pour atteindre cette valeur, *ie* le produit du nombre de coups à 50% par l'énergie d'impulsion, et l'énergie moyenne accumulée à 50%, obtenue en calculant la moyenne des valeurs obtenues pour un taux de répétition donné. L'erreur sur ce paramètre correspond à l'écart-type de la moyenne.

surface de la zone de pompe : col = 8  $\mu\text{m}$ , longueur = 25 mm. donc  $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ .

## B.1 Rhodamine B

### B.1.a Matrices sol-gels

Taux de répétition (Hz)	Énergie d'impulsion ( $\mu\text{J}$ )	Densité de puissance moyenne ( $\text{W.cm}^{-2}$ )	Nombre de coups à 50%	Énergie accumulée à 50% (J)	Énergie moyenne accumulée à 50% (J)
10	312	1.56	2600	0.81	0.7 $\pm 0.1$
	175	0.88	3200	0.56	
	160	0.80	4500	0.72	
	123	0.62	6200	0.76	
	95	0.48	7900	0.75	
5	300	0.75	4500	1.35	2.9 $\pm 0.9$
	183	0.46	13000	2.38	
	139	0.35	22400	3.11	
2.5	278	0.35	8500	2.36	2.3 $\pm 0.5$
	204	0.26	13700	2.79	
	143	0.18	12400	1.77	
1	282	0.14	7000	1.97	2.9 $\pm 1.3$
	188	0.09	20200	3.80	

**Tableau B.1.** Mesures de durée de vie pour RhB/TCPTEOS d'épaisseur 2.1  $\mu\text{m}$ , de concentration  $2.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  pour différents taux de répétition et différentes énergies d'impulsion.

Taux de répétition (Hz)	Énergie d'impulsion ( $\mu\text{J}$ )	Densité de puissance moyenne ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Nombre de coups à 50%	Énergie accumulée à 50% (J)	Énergie moyenne accumulée à 50% (J)
10	495	2.48	2500	1.24	1.1 $\pm 0.5$
	481	2.41	1000	0.48	
	358	1.79	2500	0.90	
	344	1.72	3000	1.03	
	265	1.33	3500	0.93	
	260	1.30	6500	1.69	
	205	1.03	9000	1.85	
	155	0.78	4000	0.62	
5	638	1.60	2500	1.60	2.4 $\pm 0.4$
	530	1.33	5000	2.65	
	497	1.24	7000	3.48	
	470	1.18	4500	2.12	
	416	1.04	5000	2.08	
	320	0.80	4000	1.28	
	274	0.69	8000	2.19	
	190	0.48	19000	3.61	
2.5	520	0.65	5000	2.6	2.0 $\pm 0.4$
	325	0.41	6500	2.11	
	267	0.33	7500	2.00	
	175	0.22	10000	1.75	
1	547	0.27	7000	3.83	2.1 $\pm 1.1$
	325	0.16	4500	1.46	
	250	0.13	6500	1.63	
	178	0.09	9000	1.60	

**Tableau B.2.** Mesures de durée de vie pour RhB/TCPTEOS d'épaisseur  $3.5 \mu\text{m}$ , de concentration  $2.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  pour différents taux de répétition et différentes énergies d'impulsion.

Taux de répétition (Hz)	Énergie d'impulsion ( $\mu\text{J}$ )	Densité de puissance moyenne ( $\text{W.cm}^{-2}$ )	Nombre de coups à 50%	Énergie accumulée à 50% (J)	Énergie moyenne accumulée à 50% (J)
10	239	1.20	600	0.14	0.3 $\pm 0.15$
	155	0.78	3500	0.54	
	104	0.52	2500	0.26	
	74	0.37	3500	0.26	
	56	0.28	5000	0.28	
	38	0.19	4500	0.17	
5	247	0.62	11000	2.72	2.1 $\pm 0.7$
	159	0.40	11000	1.75	
	104	0.26	12000	1.25	
	74	0.19	34000	2.52	
2.5	297	0.37	14500	4.31	3.8 $\pm 1.3$
	180	0.23	27000	4.86	
	122	0.15	19000	2.32	

**Tableau B.3.** Mesures de durée de vie pour RhB/TCPTEOS d'épaisseur  $5.0 \mu\text{m}$ , de concentration  $2.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  pour différents taux de répétition et différentes énergies d'impulsion.

Taux de répétition (Hz)	Énergie d'impulsion ( $\mu\text{J}$ )	Densité de puissance moyenne ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Nombre de coups à 50%	Énergie accumulée à 50% (J)	Énergie moyenne accumulée à 50% (J)
10	270	1.35	1600	0.43	0.3 $\pm 0.1$
	234	1.17	1200	0.28	
	188	0.94	1000	0.19	
	175	0.88	2000	0.35	
	155	0.78	1000	0.16	
	143	0.72	3500	0.50	
	85	0.43	3500	0.30	
	61	0.31	5000	0.31	
5	270	0.68	3500	0.95	0.5 $\pm 0.3$
	253	0.63	500	0.13	
	184	0.46	1200	0.22	
	147	0.37	5500	0.81	
	143	0.36	2500	0.36	
	143	0.36	6000	0.86	
	130	0.33	2300	0.30	
	82	0.21	3000	0.25	
2.5	267	0.33	1000	0.27	0.3 $\pm 0.1$
	184	0.23	1700	0.31	
	130	0.16	3600	0.47	
	79	0.10	4500	0.36	
1	253	0.13	2400	0.61	0.9 $\pm 0.3$
	172	0.09	6500	1.12	
	135	0.07	5500	0.74	

**Tableau B.4.** Mesures de durée de vie pour RhB/PhiTEOS d'épaisseur  $2.9 \mu\text{m}$ , de concentration  $2.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  pour différents taux de répétition et différentes énergies d'impulsion.

Taux de répétition (Hz)	Énergie d'impulsion ( $\mu\text{J}$ )	Densité de puissance moyenne ( $\text{W.cm}^{-2}$ )	Nombre de coups à 50%	Énergie accumulée à 50% (J)	Énergie moyenne accumulée à 50% (J)
10	212	1.06	400	$8.5 \times 10^{-2}$	0.07 $\pm 0.02$
	196	0.98	300	$5.9 \times 10^{-2}$	
	164	0.82	300	$4.9 \times 10^{-2}$	
	123	0.62	500	$6.2 \times 10^{-2}$	
	84	0.42	1000	$8.4 \times 10^{-2}$	
	40	0.20	1200	$4.8 \times 10^{-2}$	
5	253	0.63	700	0.18	0.3 $\pm 0.2$
	163	0.41	3500	0.57	
	155	0.39	1700	0.26	
	130	0.33	2200	0.29	
	76	0.19	2000	0.15	
	46	0.12	2300	0.11	
2.5	253	0.32	1200	0.30	0.5 $\pm 0.4$
	171	0.21	6500	1.11	
	167	0.21	1800	0.30	
	123	0.15	2400	0.30	
1	261	0.13	1400	0.37	0.5 $\pm 0.1$
	172	0.09	2200	0.38	
	123	0.06	4500	0.55	

**Tableau B.5.** Mesures de durée de vie pour RhB/PhiTEOS d'épaisseur  $4.4 \mu\text{m}$ , de concentration  $2.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  pour différents taux de répétition et différentes énergies d'impulsion.

## B.1.b Matrices organiques

Taux de répétition (Hz)	Énergie d'impulsion ( $\mu\text{J}$ )	Densité de puissance moyenne ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Nombre de coups à 50%	Énergie accumulée à 50% (J)	Énergie moyenne accumulée à 50% (J)
10	615	3.08	4500	2.78	2.7 $\pm 0.2$
	508	2.54	5500	2.79	
	344	1.72	8000	2.75	
	266	1.33	9000	2.39	
	139	0.70	20000	2.78	
5	615	1.54	19000	11.7	13.8 $\pm 2.7$
	520	1.3	25000	13.0	
	282	0.71	60000	16.9	
2.5	641	0.80	10000	6.41	5.4 $\pm 3.0$
	455	0.57	17000	7.74	
	251	0.31	8000	2.01	

**Tableau B.6.** Mesures de durée de vie pour RhB/PMMA120 d'épaisseur  $1.3 \mu\text{m}$ , de concentration  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  pour différents taux de répétition et différentes énergies d'impulsion.

Taux de répétition (Hz)	Énergie d'impulsion ( $\mu\text{J}$ )	Densité de puissance moyenne ( $\text{W.cm}^{-2}$ )	Nombre de coups à 50%	Énergie accumulée à 50% (J)	Énergie moyenne accumulée à 50% (J)
10	588	2.94	1000	5.88	5.5 $\pm 1.8$
	427	1.95	17000	7.26	
	245	1.23	24000	5.88	
	147	0.74	28000	2.94	
5	535	1.34	16000	8.56	6.5 $\pm 3.0$
	313	0.78	14000	4.38	
1	439	0.22	15000	6.59	6.3 $\pm 0.4$
	376	0.19	16000	6.02	

**Tableau B.7.** Mesures de durée de vie pour RhB/PMMA120 d'épaisseur  $\approx 1.8 \mu\text{m}$ , de concentration  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  pour différents taux de répétition et différentes énergies d'impulsion.

Taux de répétition (Hz)	Énergie d'impulsion ( $\mu\text{J}$ )	Densité de puissance moyenne ( $\text{W.cm}^{-2}$ )	Nombre de coups à 50%	Énergie accumulée à 50% (J)	Énergie moyenne accumulée à 50% (J)
10	640	3.2	9000	5.76	4.9 $\pm 0.6$
	615	3.1	7000	4.31	
	390	1.95	12000	4.68	
	176	0.88	28000	4.93	
5	602	1.51	13000	7.83	7.1 $\pm 1.5$
	407	1.02	20000	8.14	
	163	0.41	33000	5.38	
1	485	0.24	20000	9.7	9.7

**Tableau B.8.** Mesures de durée de vie pour RhB/PMMA350 d'épaisseur  $\approx 2.1 \mu\text{m}$ , de concentration  $\approx 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  pour différents taux de répétition et différentes énergies d'impulsion.

## B.2 Rhodamine 6G

### B.2.a Matrices sol-gels

Taux de répétition (Hz)	Énergie d'impulsion ( $\mu\text{J}$ )	Densité de puissance moyenne ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Nombre de coups à 50%	Énergie accumulée à 50% (J)	Énergie moyenne accumulée à 50% (J)
10	438	2.19	700	0.31	0.30 $\pm 0.02$
	313	1.57	900	0.28	
	159	0.80	2000	0.32	
5	575	1.44	1500	0.86	0.7 $\pm 0.3$
	352	0.88	2200	0.77	
	184	0.46	1500	0.28	
	172	0.43	4800	0.83	
1	535	0.27	2200	1.18	0.9 $\pm 0.3$
	345	0.17	2800	0.97	
	176	0.09	3500	0.62	

**Tableau B.9.** Mesures de durée de vie pour Rh6G/TCPTEOS d'épaisseur  $1.3 \mu\text{m}$ , de concentration  $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  pour différents taux de répétition et différentes énergies d'impulsion.

Taux de répétition (Hz)	Énergie d'impulsion ( $\mu\text{J}$ )	Densité de puissance moyenne ( $\text{W.cm}^{-2}$ )	Nombre de coups à 50%	Énergie accumulée à 50% (J)	Énergie moyenne accumulée à 50% (J)
10	427	2.14	1000	0.43	0.29 $\pm 0.14$
	374	1.87	800	0.30	
	133	0.67	3300	0.44	
	68	0.34	2500	0.17	
	65	0.33	2000	0.13	
5	374	0.94	1200	0.45	0.33 $\pm 0.14$
	123	0.31	3000	0.37	
	84	0.21	4500	0.38	
	65	0.16	2000	0.13	
1	347	0.17	2000	0.69	0.52 $\pm 0.19$
	184	0.09	3500	0.64	
	172	0.09	2500	0.43	
	83	0.04	3500	0.29	

**Tableau B.10.** Mesures de durée de vie pour Rh6G/PhiTEOS d'épaisseur  $1.2 \mu\text{m}$ , de concentration  $2.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  pour différents taux de répétition et différentes énergies d'impulsion.

## B.3 Pyrrométhène 597

### B.3.a Matrices sol-gels

Taux de répétition (Hz)	Énergie d'impulsion ( $\mu\text{J}$ )	Densité de puissance moyenne ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Nombre de coups à 50%	Énergie accumulée à 50% (J)	Énergie moyenne accumulée à 50% (J)
10	357	1.79	150	0.054	0.09 $\pm 0.08$
	199	1.00	1200	0.24	
	186	0.93	400	0.074	
	175	0.88	500	0.088	
	101	0.51	500	0.051	
	53	0.27	400	0.021	
5	381	0.95	1600	0.61	0.4 $\pm 0.2$
	289	0.72	2400	0.69	
	159	0.40	1700	0.27	
	104	0.26	1800	0.19	
	77	0.19	3000	0.23	
	56	0.14	4500	0.25	
2.5	381	0.48	800	0.30	0.25 $\pm 0.08$
	289	0.36	1000	0.29	
	191	0.24	1200	0.23	
	127	0.16	2200	0.28	
	52	0.07	2400	0.12	
1	366	0.18	1000	0.37	0.28 $\pm 0.08$
	274	0.14	900	0.25	
	179	0.09	1000	0.18	
	123	0.06	2500	0.31	

**Tableau B.11.** Mesures de durée de vie pour PM597/TCPTEOS d'épaisseur  $5.5 \mu\text{m}$ , de concentration  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  pour différents taux de répétition et différentes énergies d'impulsion.

## B.4 DCM

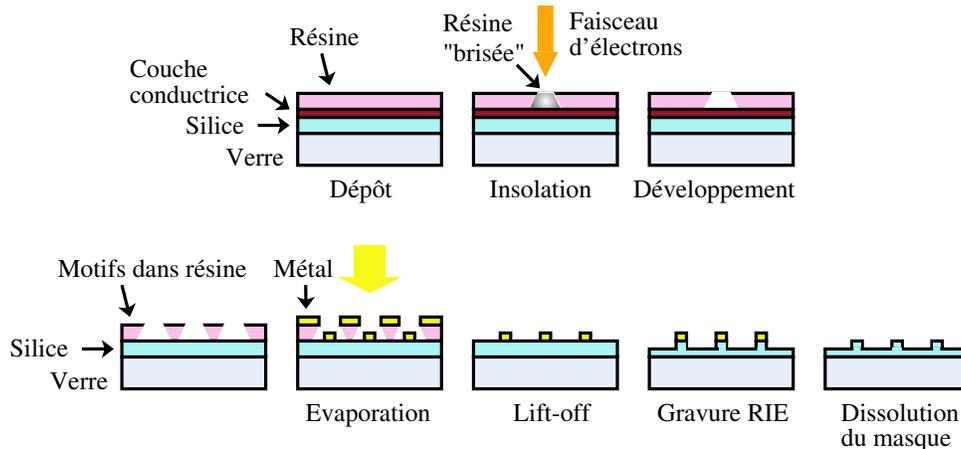
### B.4.a Matrices organiques

Taux de répétition (Hz)	Énergie d'impulsion ( $\mu\text{J}$ )	Densité de puissance moyenne ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Nombre de coups à 50%	Énergie accumulée à 50% (J)	Énergie moyenne accumulée à 50% (J)
10	588	2.94	400	0.24	0.4 $\pm 0.2$
	376	1.88	1500	0.56	
	245	1.23	1800	0.44	
5	588	1.47	3800	2.23	1.9 $\pm 0.5$
	345	0.86	4000	1.38	
	274	0.69	8000	2.19	
1	485	0.24	2500	1.21	1.2 $\pm 0.6$
	345	0.17	5500	1.90	
	250	0.13	1800	0.45	
	250	0.13	4000	1.0	

**Tableau B.12.** Mesures de durée de vie pour DCM/PMMA120 d'épaisseur  $2.1 \mu\text{m}$ , de concentration  $2.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  pour différents taux de répétition et différentes énergies d'impulsion.

# Annexe C

## Gravure des réseaux DFB dans le substrat



**Figure C.1.** Principe de la gravure par photolithographie par faisceau d'électrons.

1. Dépôt d'une couche de  $\text{SiO}_2$  sur une lame de verre par pulvérisation cathodique (épaisseur de 2 à 3  $\mu\text{m}$  - vitesse de dépôt - 5 à 7 nm/min).
2. • Dépôt d'une couche conductrice d'or d'une épaisseur de l'ordre de l'ordre de 10 nm (par évaporation thermique)
  - Dépôt de la résine (PMMA950.000) avec recuit de 3 h à 175°C d'une épaisseur de 250 nm.
3. • Réalisation du motif par LFE (Lithographie par faisceau d'électrons). Un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 840A ou plus récemment JEOL 6500 est relié à un ordinateur qui contrôle la position, le déplacement du faisceau d'électrons et le temps d'insolation en chaque point. Une exposition point par point de l'échantillon est donc possible sans affecter la résine aux endroits non désirés. Le pilotage du faisceau ainsi que la conception des motifs se fait par l'intermédiaire d'un logiciel commercial ELPHY Quantum de Raith GmbH.

- Développement : les zones marquées sont dissoutes par un solvant laissant apparaître la forme du motif désiré.
  - Dépôt métallique par canon à électrons de 30 nm de Ni pour réaliser le masque en vue d'une gravure RIE.
4. • Lift-off : le reste de polymère est dissous en emportant le métal déposé dessus. Seules les zones métalliques directement déposées sur le diélectrique restent.
- Gravure RIE de la silice sur une épaisseur d'environ 110 nm et dissolution chimique du masque de Nickel.

Ce sont les quatre étapes de fabrication du substrat, chacune d'elles représente une journée de travail.

# Annexe D

## Calcul théorique des modes d'un guide plan asymétrique

### Table des matières

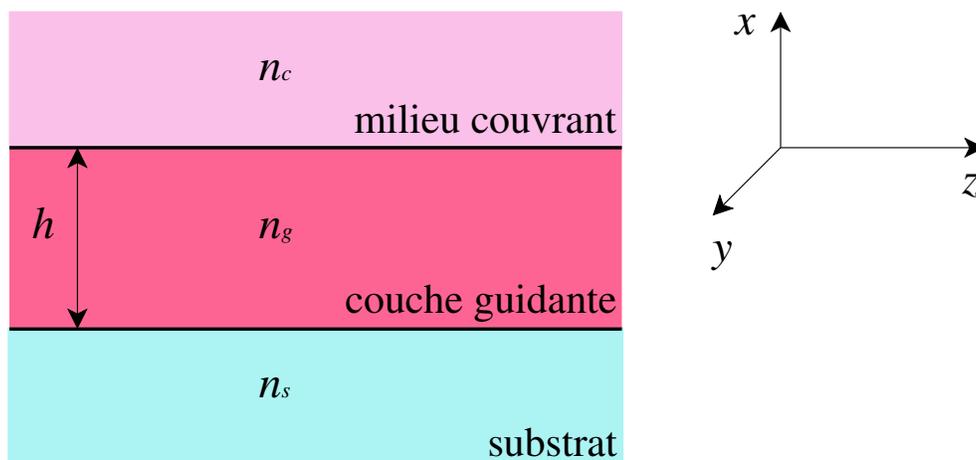
---

<b>D.1</b>	<b>Guide plan asymétrique . . . . .</b>	<b>214</b>
<b>D.2</b>	<b>Analyse électromagnétique et conditions de guidage du guide plan . . . . .</b>	<b>214</b>
D.2.a	L'équation d'onde . . . . .	215
D.2.b	Solutions générales de l'équation d'onde dans le cas TE . . . . .	217
D.2.c	Conditions de guidage . . . . .	218
<b>D.3</b>	<b>Modes d'un guide plan . . . . .</b>	<b>220</b>
D.3.a	Équation caractéristique des modes . . . . .	220
D.3.b	Résolution graphique de l'équation caractéristique des modes . . . . .	222

---

## D.1 Guide plan asymétrique

Le guide optique le plus simple à étudier est le guide plan infini à saut d'indice. Ce type de guide d'onde est constitué d'une couche d'indice élevé entourée de part et d'autre de milieux d'indice plus faible comme le montre la figure D.1. Cette couche est infinie dans le plan  $(xz)$ , mais est limitée dans la direction  $y$ . L'indice de réfraction de la couche guidante,  $n_g$ , doit être supérieur à ceux du milieu couvrant,  $n_c$ , et du substrat,  $n_s$ , pour qu'il puisse y avoir de la réflexion totale interne aux interfaces. Si les indices du milieu couvrant et du substrat sont égaux, le guide d'onde est appelé *symétrique*, sinon il est appelé *asymétrique*.



**Figure D.1.** Le guide plan est constitué de trois matériaux placés de telle sorte à ce que l'indice de réfraction du milieu guidant,  $n_g$ , soit supérieur à ceux du substrat,  $n_s$ , et du milieu couvrant,  $n_c$ , l'entourant. L'épaisseur de la couche guidante est notée  $h$ .

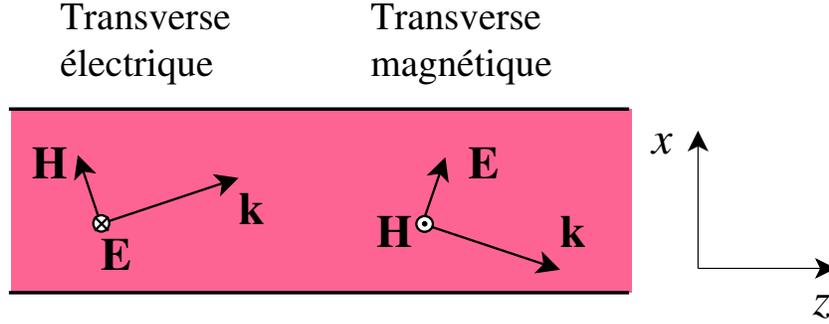
Le guide d'onde plan infini est évidemment idéalisé par rapport aux guides d'onde réels car ceux-ci ne sont pas infinis. Malgré tout, l'analyse unidimensionnelle est applicable à beaucoup de problèmes réels. La direction de propagation des ondes dans le guide sera toujours choisie selon l'axe  $z$ .

Nous commencerons d'abord par résoudre l'équation d'onde en tenant compte des conditions aux limites. Nous pourrons ensuite déterminer les valeurs propres du guide d'onde, c'est-à-dire les modes de propagation dans le guide d'onde qui forment un ensemble discret.

## D.2 Analyse électromagnétique et conditions de guidage du guide plan

On se place dans la configuration de guide d'onde illustrée dans la figure D.1. Les indices de réfraction de chaque milieu suivent la relation  $n_g > n_s > n_c$ . La couche guidante est d'épaisseur  $h$ . L'origine du système de coordonnées cartésiennes est arbitrairement placée à l'interface entre le milieu couvrant et le guide d'onde.

L'axe du guide d'onde est orienté selon la direction  $z$ . Le champ électrique des ondes qui se propagent peut être polarisé soit *transverse électrique* (TE) selon l'axe  $y$ , soit *transverse magnétique* (TM) selon l'axe  $x$ . La figure D.2 schématise les configurations TE et TM. Ces deux cas doivent être traités séparément car les conditions aux limites donnent des caractéristiques modales différentes. Nous considérerons tout d'abord le cas TE. Le cas TM sera étudié ultérieurement.



**Figure D.2.** Configurations des cas transverse électrique (TE) et transverse magnétique (TM).  $\otimes$  indique que le champ entre dans la page et  $\odot$  indique que le champ sort de la page.

### D.2.a L'équation d'onde

L'équation d'onde est obtenue directement à partir des équations de Maxwell. Dans le cadre d'un milieu homogène, non magnétique ( $\mu = \mu_0$ ), linéaire et isotrope, les équations de Maxwell s'écrivent comme suit :

$$\nabla \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{D.1})$$

$$\nabla \wedge \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{D.2})$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (\text{D.3})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{D.4})$$

En effectuant le rotationnel des deux membres de l'équation de Maxwell D.1, nous obtenons :

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \vec{E}) = \nabla \wedge \frac{-\partial \vec{B}}{\partial t} = -\mu \nabla \wedge \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (\text{D.5})$$

Les fonctions étant continues, l'opérateur *dérivée partielle de temps* peut être sorti du rotationnel :

$$\nabla \wedge (\nabla \wedge \vec{E}) = -\mu \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \wedge \vec{H}) \quad (\text{D.6})$$

En insérant l'équation de Maxwell D.2 et en supposant que la permittivité  $\epsilon$  est invariante dans le temps, on obtient :

$$\begin{aligned}\nabla \wedge (\nabla \wedge \vec{E}) &= -\mu \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) \\ &= -\epsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}\end{aligned}\quad (\text{D.7})$$

Cette équation est une équation différentielle de second ordre avec  $\vec{E}$  son unique variable. L'opérateur  $(\nabla \wedge \nabla \wedge)$  peut se simplifier de la manière suivante :

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \vec{\Delta} \vec{E} \quad (\text{D.8})$$

L'opérateur Laplacien vectoriel  $\vec{\Delta}$  se décompose dans le système cartésien en utilisant le Laplacien scalaire  $\nabla^2$  :

$$\vec{\Delta} \vec{E} = \nabla^2 E_x \hat{x} + \nabla^2 E_y \hat{y} + \nabla^2 E_z \hat{z} \quad (\text{D.9})$$

où  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  et  $\hat{z}$  sont les vecteurs unitaires de la base de coordonnées cartésiennes, et  $\nabla^2$  s'écrit :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (\text{D.10})$$

En considérant le milieu homogène, l'équation  $\nabla \cdot \vec{D} = 0$  devient  $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ . Ainsi, d'après l'équation D.8, nous pouvons écrire l'équation d'onde de la manière suivante :

$$\vec{\Delta} \vec{E} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (\text{D.11})$$

**Remarque :**

En commençant par l'équation D.2 plutôt que l'équation D.1, nous pouvons trouver l'équation d'onde similaire basée sur le champ magnétique :

$$\vec{\Delta} \vec{H} - \epsilon\mu \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \quad (\text{D.12})$$

La résolution de l'équation d'onde nécessite sa décomposition en ses composantes vectorielles orthogonales et de recombinaison ensuite chaque solution vectorielle.

D'après la définition de l'opérateur Laplacien vectoriel D.9, l'équation d'onde se décompose en trois équations scalaires, une pour chaque composante cartésienne  $i$  :

$$\nabla^2 E_i - \epsilon\mu \frac{\partial^2 E_i}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{D.13})$$

où  $i$  remplace les notations  $x$ ,  $y$  ou  $z$ .

Pour trouver une solution valable, il faut utiliser la technique de séparation des variables. On obtient donc :

$$\begin{aligned} E_i(\vec{r}, t) &= \psi(\vec{r})\phi(t) \\ &= \psi_0 \exp(j\vec{k} \cdot \vec{r}) \exp j\omega t + c.c. \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

où  $\psi_0$  est l'amplitude,  $\vec{k}$  la constante de séparation ou *vecteur d'onde* et  $\omega$  la pulsation de l'onde.

Le vecteur d'onde  $\vec{k}$  pointe dans la direction de propagation de l'onde plane. Son amplitude  $k$  s'écrit :

$$\begin{aligned} k &= \frac{\omega}{v} \\ &= \frac{n\omega}{c} \end{aligned} \quad (\text{D.15})$$

où  $v$  est la vitesse de phase dans le milieu,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $n$  l'indice de réfraction du milieu guidant.

## D.2.b Solutions générales de l'équation d'onde dans le cas TE

Dans le cas TE, le champ électrique  $\vec{E}$  est polarisé selon l'axe  $y$  (entrant dans la page) comme le montre la figure D.2. Nous supposons qu'une onde de pulsation  $\omega_0$  et de vecteur d'onde dans le vide d'amplitude  $k_0$ , où  $|k_0| = \omega_0/c$ , se propage dans le guide dont la structure est illustrée figure D.1. La résolution de l'équation d'onde dans chaque milieu, en tenant compte des conditions aux limites, donnera les modes permis dans la structure guidante.

L'équation d'onde D.11 s'écrit dans chaque milieu sous la forme scalaire suivante :

$$\nabla^2 E_y + k_0^2 n_i^2 E_y = 0 \quad (\text{D.16})$$

où  $n_i = n_g, n_s$  ou  $n_c$  en fonction du milieu considéré.  $E_y$  est la seule composante du champ électrique à étudier, vu que l'on considère une onde TE. Celle-ci est une fonction de  $x$  et de  $z$ , mais est indépendante de  $y$  car on considère le guide infini dans cette direction. L'invariance de translation de la structure dans la direction  $z$  nous permet de supposer que l'amplitude reste constante selon  $z$ , par contre la phase varie. La solution de l'équation D.16 est donc de la forme :

$$E_y(x, z) = E_y(x) e^{-j\beta_i z} \quad (\text{D.17})$$

où  $\beta_i$  est le coefficient de propagation selon  $z$  pour chaque milieu  $i$ . En insérant cette solution dans l'équation D.16 et en remarquant que  $\partial^2 E_y / \partial y^2 = 0$ , on obtient l'équation d'onde transverse :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k_0^2 n_i^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad (\text{D.18})$$

La solution générale de cette équation va dépendre de la valeur relative  $\beta$  en fonction  $k_0 n_i$ . Dans le cas où  $\beta > k_0 n_i$ , l'équation d'onde transverse D.18 aura une solution générale sous la forme d'une *exponentielle réelle* :

$$E_y(x) = E_0 e^{\pm \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_i^2} x} \quad \text{pour } \beta > k_0 n_i \quad (\text{D.19})$$

où  $E_0$  est l'amplitude du champ électrique à  $x = 0$ . Seule la solution avec la branche exponentielle négative est physiquement valable. Cette solution correspond au champ évanescant d'une onde réfléchiée totalement à une interface.

Dans le cas où  $\beta < k_0 n_i$ , la solution a une forme oscillante :

$$E_y(x) = E_0 e^{\pm j \sqrt{k_0^2 n_i^2 - \beta^2} x} \quad \text{pour } \beta < k_0 n_i \quad (\text{D.20})$$

Selon la valeur de  $\beta$ , la solution de l'équation d'onde transverse est soit oscillante, soit exponentielle décroissante.

Si  $\beta > k_0 n_i$ , un *coefficient d'atténuation*  $\gamma$  est défini :

$$\gamma = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_i^2} \quad (\text{D.21})$$

La composante transverse du champ électrique s'écrit alors  $E_y(x) = E_0 e^{-\gamma x}$ .

Si  $\beta < k_0 n_i$ , on définit un *vecteur d'onde transverse*  $\kappa$  :

$$\kappa = \sqrt{k_0^2 n_i^2 - \beta^2} \quad (\text{D.22})$$

La composante transverse du champ électrique s'écrit alors  $E_y(x) = E_0 e^{\pm j \kappa x}$ .

À l'aide de l'équation D.22 et de l'équation de Pythagore, on observe que  $\beta$  et  $\kappa$  sont reliés au vecteur d'onde total dans la couche guidante,  $k = k_0 n_g$  :

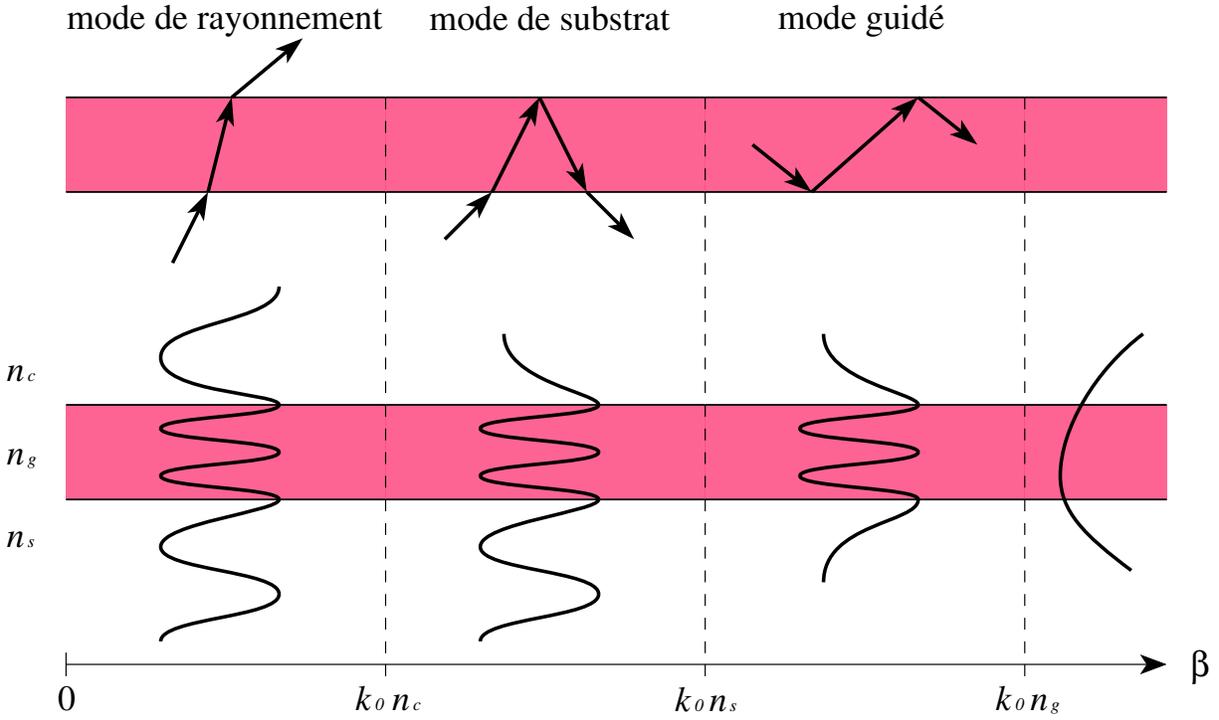
$$k^2 = \kappa^2 + \beta^2 \quad (\text{D.23})$$

$\beta$  et  $\kappa$  sont nommés respectivement les vecteurs d'onde longitudinal et transverse dans la couche guidante.

### D.2.c Conditions de guidage

La structure guidante schématisée figure D.1 est telle que les indices de réfraction des différents milieux suivent la relation  $n_g > n_s > n_c$ . Le vecteur d'onde longitudinal  $\beta$  peut satisfaire trois conditions différentes qui vont mener à des solutions différentes. Sur la figure D.3, le schéma des rayons et la forme des ondes solutions dans les trois milieux sont représentés en fonction de la valeur de  $\beta$ . L'inclinaison du vecteur d'onde  $\vec{k}$  en fonction de l'axe  $z$  varie entre 90 et 0°, ce qui correspond à une variation de  $\beta$  entre 0 et  $\beta_{max} = k$ .

$\beta < k_0 n_c$  : la solution est oscillante dans chaque milieu de la structure. Le rayon de lumière est réfracté aux interfaces, mais n'est pas piégé, on parle de *mode de rayonnement*. Cas particulier  $\beta = 0$  : le rayon est normal aux interfaces.



**Figure D.3.** Schéma des rayons et forme des ondes électromagnétiques en fonction de la valeur de  $\beta$ .

$k_0 n_c < \beta < k_0 n_s$  : la solution est oscillante dans le substrat et la couche guidante, mais évanescente dans le milieu couvrant. Le rayon lumineux est réfracté à l'interface substrat-guide et totalement réfléchi à l'interface guide-milieu couvrant, on parle de *mode de substrat*.

$k_0 n_s < \beta < k_0 n_g$  : la solution est oscillante dans la couche guidante et évanescente dans le substrat et le milieu couvrant. Le rayon lumineux est piégé dans la couche guidante, on parle de *mode guidé*.

$\beta > k_0 n_g$  : cette condition est difficilement concevable vu que  $\beta$  n'est que la composante selon  $z$  de  $k = k_0 n_g$ . De plus, la solution serait exponentielle dans chaque milieu, et les conditions aux limites ne seraient satisfaites que si ces champs sont exponentiels croissants, ce qui nécessiterait une énergie infinie, ce qui est physiquement inacceptable.

Ainsi, la condition pour qu'une onde soit guidée est

$$k_0 n_s < \beta < k_0 n_g \quad (\text{D.24})$$

en supposant que  $n_c \leq n_s$ . Ainsi, l'onde reste confinée dans la couche guidante, seul milieu dans lequel elle se propage. On peut noter que cette condition est valable, quelle que soit la structure du guide.

## D.3 Modes d'un guide plan

Pour déterminer les solutions particulières au guide d'onde plan asymétrique de l'équation d'onde, il est nécessaire d'établir et d'appliquer les conditions aux limites adéquates. Dans le cas où  $\beta$  satisfait aux conditions de guidage, les amplitudes des champs électriques (toujours dans le cas TE) dans les trois milieux sont, d'après les équations D.19 et D.20 :

$$\begin{aligned} E_y(x) &= Ae^{-\gamma_c x} & 0 < x \\ E_y(x) &= B \cos(\kappa_g x) + C \sin(\kappa_g x) & -h < x < 0 \\ E_y(x) &= De^{\gamma_s(x+h)} & x < -h \end{aligned} \quad (\text{D.25})$$

où  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  sont des coefficients d'amplitude à déterminer à partir des conditions aux limites,  $\gamma_c$  et  $\gamma_s$  sont les coefficients d'atténuation respectivement du milieu couvrant et du substrat (voir équation D.21), et  $\kappa_g$  le vecteur d'onde transverse, composante de  $k$ , dans la couche guidante (voir équation D.22).

### D.3.a Équation caractéristique des modes

Les conditions aux limites aux interfaces du guide plan sont les suivantes :

- $\vec{E}$  tangential est continu.
- $\vec{H}$  tangential est continu.

La continuité des composantes normales de  $\vec{D}$  et  $\vec{B}$  est quasiment assurée, si les conditions tangentielles sont satisfaites.

La première condition est aisément écrite. Elle sera développée plus loin.

Par contre la deuxième condition de continuité sur les champs magnétiques tangentiels est plus délicate. Pour simplifier l'écriture de cette condition, nous pouvons obtenir une relation simple à base des champs électriques grâce à l'équation de Maxwell D.1 :  $\nabla \wedge \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t$ . Pour un champ sinusoïdal, on a la relation suivante :

$$\vec{B}(t) = \mu \vec{H}(t) = \mu \vec{H}_0 e^{j\omega t} \quad (\text{D.26})$$

D'où

$$\nabla \wedge \vec{E}(t) = -\mu j\omega \vec{H}(t) \quad (\text{D.27})$$

Dans notre cas (TE), la composante tangentielle de  $\vec{H}$  est selon l'axe  $z$  (voir figure D.2). En séparant l'équation ?? en ses composantes individuelles, nous obtenons la composante selon  $z$  :

$$\hat{z} \left( \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) = -\mu j\omega H_z \quad (\text{D.28})$$

Le champ électrique TE ayant une composante  $E_x$  nulle, on obtient la relation suivante pour la composante tangentielle  $H_z$  du champ magnétique :

$$H_z = \frac{j}{\mu\omega} \frac{\partial E_y}{\partial x} \quad (\text{D.29})$$

Comme  $\mu$  et  $\omega$  sont identiques dans tous les milieux d'après les hypothèses initiales, la continuité de la composante tangentielle de  $\vec{H}$  est garantie si le terme  $\partial E_y / \partial x$  est continu aux interfaces.

Les coefficients  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  peuvent maintenant être déterminés.

À l'interface  $x = 0$ , la condition pour que  $E_y$  soit continu nécessite l'égalité suivante :

$$\begin{aligned} Ae^{-\gamma_c 0} &= B \cos(\kappa_g 0) + C \sin(\kappa_g 0) \\ A &= B \end{aligned} \quad (\text{D.30})$$

La continuité du champ magnétique tangentiel à l'interface  $x = 0$  nécessite la continuité de la dérivée première de  $E_y$ ,  $\partial E_y / \partial x$  :

$$\begin{aligned} -A\gamma_c e^{-\gamma_c 0} &= -B\kappa_g \sin(\kappa_g 0) + C\kappa_g \cos(\kappa_g 0) \\ -A\gamma_c &= +C\kappa_g \end{aligned} \quad (\text{D.31})$$

ce qui donne

$$C = -A \frac{\gamma_c}{\kappa_g} \quad (\text{D.32})$$

À l'interface  $x = -h$ , la continuité de  $E_y$  s'écrit :

$$De^{\gamma_s(h-h)} = B \cos(-\kappa_g h) + C \sin(-\kappa_g h) \quad (\text{D.33})$$

En remplaçant les coefficients  $B$  et  $C$  par leur expression selon  $A$ , on obtient :

$$D = A \left[ \cos(\kappa_g h) + \frac{\gamma_c}{\kappa_g} \sin(\kappa_g h) \right] \quad (\text{D.34})$$

L'expression de  $E_y$  dans chaque milieu s'écrit alors :

$$\begin{aligned} E_y &= Ae^{-\gamma_c x} & 0 < x \\ E_y &= A \left[ \cos(\kappa_g x) - \frac{\gamma_c}{\kappa_g} \sin(\kappa_g x) \right] & -h < x < 0 \\ E_y &= A \left[ \cos(\kappa_g h) + \frac{\gamma_c}{\kappa_g} \sin(\kappa_g h) \right] e^{\gamma_s(x+h)} & x < -h \end{aligned} \quad (\text{D.35})$$

où  $A$  est l'amplitude à l'interface  $x = 0$ .

L'expression de l'amplitude du champ électrique dans chaque milieu de la structure a été déterminée, mais il reste à définir les constantes de propagation et d'atténuation  $\kappa_g$ ,  $\gamma_c$  et  $\gamma_s$  qui dépendent toujours de  $\beta$ , non encore défini.

Pour cela, il nous reste la quatrième et dernière condition aux limites, la continuité du champ magnétique tangentiel à l'interface  $x = -h$  :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial E_y}{\partial x} \right|_{x=-h} &= A[\kappa_g \sin(\kappa_g h) - \gamma_c \cos(\kappa_g h)] \\ &= A \left[ \cos(\kappa_g h) + \frac{\gamma_c}{\kappa_g} \sin(\kappa_g h) \right] \gamma_s \end{aligned} \quad (\text{D.36})$$

En divisant chaque membre de l'équation par  $\cos(\kappa_g h)$ , on obtient une équation transcendante pour les valeurs propres de  $\beta$  :

$$\tan(\kappa_g h) = \frac{\gamma_c + \gamma_s}{\kappa_g \left[ 1 - \frac{\gamma_c \gamma_s}{\kappa_g^2} \right]} \quad (\text{D.37})$$

Cette équation s'appelle l'*équation caractéristique* des modes TE d'un guide plan. La résolution graphique ou numérique de cette équation nous donne les valeurs propres  $\beta_{TE}$  qui correspondent aux modes TE possibles dans le guide.

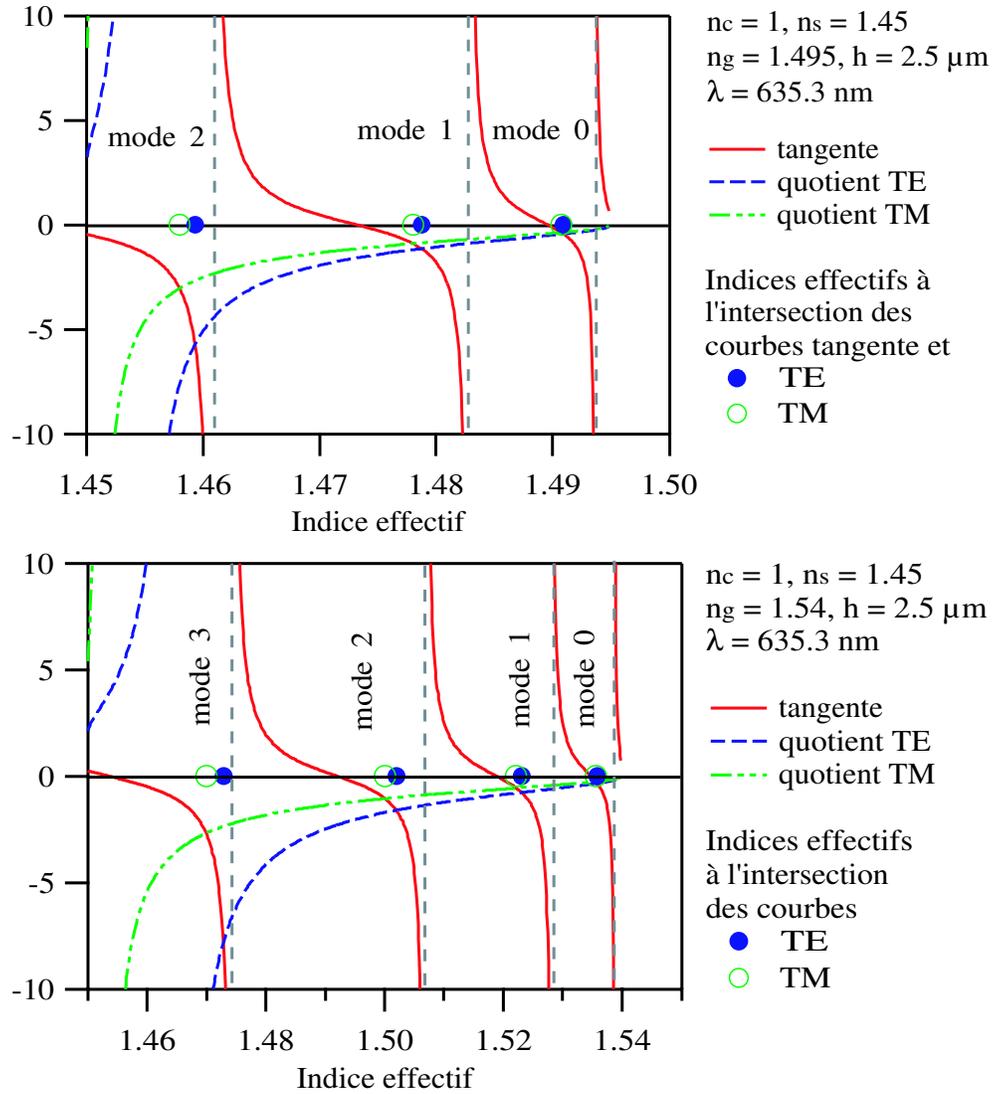
L'équation caractéristique des modes TM d'un guide plan peut être obtenue de manière similaire. Cette équation aux valeurs propres  $\beta_{TM}$  pour les modes TM possibles du guide plan s'écrit :

$$\tan(\kappa_g h) = \frac{\kappa_g \left[ \frac{n_g^2}{n_s^2} \gamma_s + \frac{n_g^2}{n_c^2} \gamma_c \right]}{\kappa_g^2 - \frac{n_g^4}{n_c^2 n_s^2} \gamma_c \gamma_s} \quad (\text{D.38})$$

### D.3.b Résolution graphique de l'équation caractéristique des modes

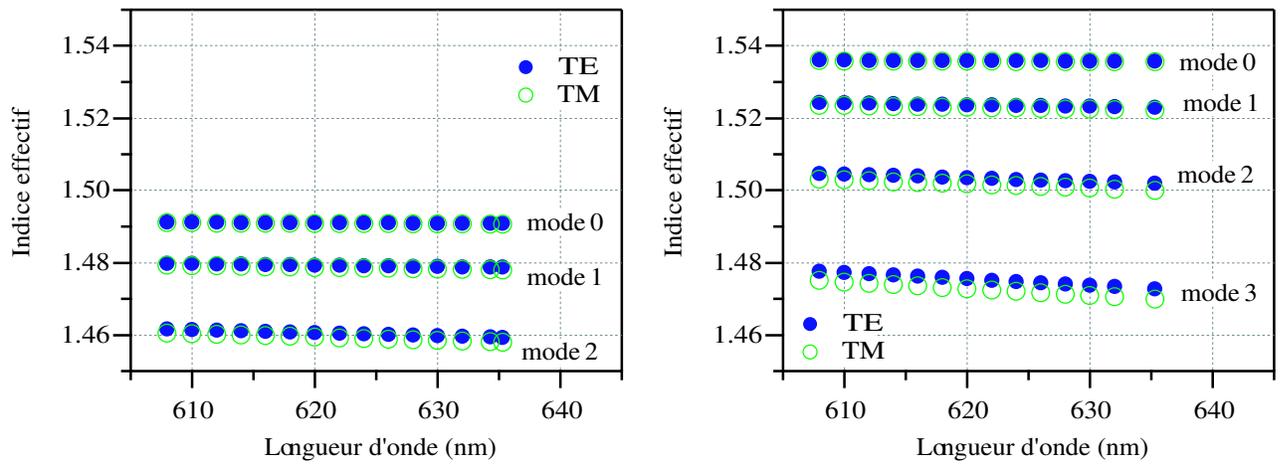
Pour résoudre graphiquement les équations caractéristiques correspondantes aux modes TE et TM, les deux membres des équations sont tracés et l'intersection de leurs courbes représentent les modes qui peuvent se propager dans le guide plan asymétrique. Sur la figure D.4 sont illustrés des exemples de résolution graphique des équations caractéristiques. En haut, les paramètres choisis sont ceux qui correspondent à un échantillon PMMA120 dopé RhB, déposé sur de la silice fondue :  $n_c = 1$ ,  $n_s = 1.45$ ,  $n_g = 1.495$ ,  $h = 2.5 \mu\text{m}$ . En bas, les paramètres correspondent à une couche mince de TCPTEOS dopée RhB, déposée sur de la silice :  $n_c = 1$ ,  $n_s = 1.45$ ,  $n_g = 1.54$ ,  $h = 2.5 \mu\text{m}$ . La longueur d'onde (dans le vide) qui se propage dans le guide d'onde dans les deux cas est  $\lambda_0 = 635.3 \text{ nm}$ .

En déterminant les indices effectifs des modes par résolution graphique pour une série de longueurs d'onde, on obtient les courbes d'indice effectif pour les modes TE et TM en fonction de la longueur d'onde (du vide) qui peut se propager dans le guide, représentées figure D.5.



**Figure D.4.** Résolution graphique de l'équation caractéristique des modes pour un guide plan asymétrique. En haut, les paramètres choisis sont  $n_c = 1, n_s = 1.45, n_g = 1.495, h = 2.5 \mu\text{m}$  et  $\lambda_0 = 635.3 \text{ nm}$ . En bas, les mêmes paramètres sont choisis sauf l'indice du guide plus élevé  $n_g = 1.54$ . Les points d'intersection de la courbe tangente

$\tan(\kappa_g h)$  avec les courbes quotient TE  $\frac{\gamma_c + \gamma_s}{\kappa_g \left[ 1 - \frac{\gamma_c \gamma_s}{\kappa_g^2} \right]}$  et quotient TM  $\frac{\kappa_g \left[ \frac{n_g^2}{n_s^2} \gamma_s + \frac{n_g^2}{n_c^2} \gamma_c \right]}{\kappa_g^2 - \frac{n_g^4}{n_c^2 n_s^2} \gamma_c \gamma_s}$  sont reportés sur l'axe 0. Les droites pointillées verticales correspondent aux valeurs de coupure des modes.



**Figure D.5.** Exemples de graphe de l'indice effectif en fonction de la longueur d'onde pour les paramètres  $n_c = 1$ ,  $n_s = 1.45$ ,  $n_g = 1.495$  (PMMA120 à gauche) ou  $n_g = 1.54$  (TCPTEOS à droite) et  $h = 2.5 \mu\text{m}$ .

# Annexe E

## Théorie des modes couplés appliquée aux lasers DFB

### Table des matières

---

<b>E.1</b>	<b>Modèle linéaire des ondes couplées . . . . .</b>	<b>226</b>
<b>E.2</b>	<b>Les solutions de l'équation des ondes couplées . . . . .</b>	<b>229</b>
<b>E.3</b>	<b>Approximations . . . . .</b>	<b>231</b>
E.3.a	Approximation fort gain . . . . .	231
E.3.b	Approximation faible gain . . . . .	232

---

Cette annexe est largement inspirée de l'article publié par H. Kogelnik et C. V. Shank en 1972 [Kogelnik and Shank, 1972].

Les laser ont tout d'abord été développés en insérant un milieu à gain dans une cavité à deux miroirs. La contre-réaction nécessaire pour que le faisceau de lumière émis par le matériau traverse le milieu à gain un nombre suffisant de fois pour être amplifié par émission stimulée est dans ce cas due à la réflexion sur ces miroirs de cavité. Dans le cas d'un laser à contre-réaction distribuée ou DFB, la contre-réaction provient de la rétrodiffusion de Bragg sur un ensemble de perturbations périodiques d'indice ou de gain.

Pour expliquer ce phénomène de contre-réaction, il faut considérer que se propagent dans le milieu deux ondes. Celles-ci sont contra-propageantes et à chaque point du milieu, elles reçoivent chacune de l'énergie de l'autre onde par diffusion de Bragg sur les perturbations périodiques. Cet effet est illustré dans la figure E.1. De plus, comme le milieu traversé par les ondes est un milieu à gain, chaque onde est aussi amplifiée par émission stimulée lors de son trajet, et la contribution de la diffusion de Bragg est proportionnellement plus importante. Pour une valeur de gain, et avec suffisamment de contre-réaction, il peut y avoir une condition d'oscillation laser.

La sélectivité spectrale de la structure DFB va dépendre de la sensibilité en longueur d'onde du réseau de Bragg. Le pas du réseau va déterminer les modes d'oscillation de la structure.

Dans cette annexe, nous chercherons à définir quels sont les modes d'une structure DFB, quelles sont les fréquences de résonance susceptibles d'osciller dans une telle structure et quels sont les seuils de gain de chaque mode. Enfin, nous déterminerons la sélectivité spectrale de la structure DFB.

## E.1 Modèle linéaire des ondes couplées

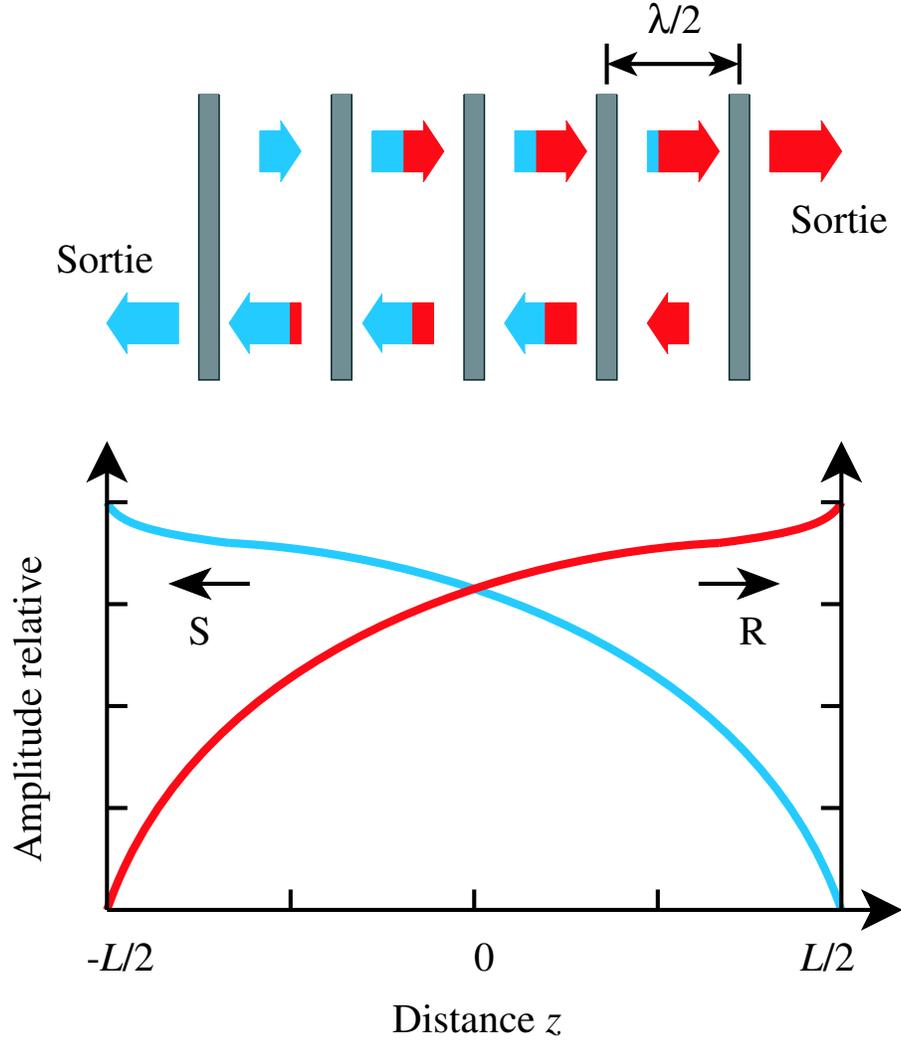
Le modèle des ondes couplées décrit ci-dessous reste dans le domaine linéaire et ne tient pas compte de la saturation du gain. Il n'est donc valable qu'à proximité du seuil laser. Ce modèle n'est applicable qu'à un milieu épais car tous les paramètres sont considérés indépendants des coordonnées  $x$  et  $y$ . Les paramètres ne dépendent donc que de la distance  $z$ , qui correspond à la direction de propagation des ondes.

Ce modèle prend pour base l'équation d'onde scalaire du champ électrique

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} + k^2 E = 0, \quad (\text{E.1})$$

où  $E$  est l'amplitude complexe du champ électrique de pulsation (ou fréquence angulaire)  $\omega$  se propageant selon  $z$  et  $k$  son vecteur d'onde. Dans le cadre de cette théorie, nous considérerons que  $E$  est indépendant des coordonnées  $x$  et  $y$ .

Les constantes du milieu laser, l'indice de réfraction  $n$  et le gain  $\alpha$  sont aussi indépendants de  $x$  et  $y$ , mais varient de manière périodique selon  $z$ , la direction de propagation. On suppose que la perturbation périodique de ces constantes est de forme sinusoïdale. On écrit alors



**Figure E.1.** Illustration d'une oscillation laser dans une structure périodique, et amplitudes des ondes R et S contra-propagantes selon la distance.

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

où  $\alpha$  et  $n$  sont les valeurs moyennes de l'indice et du gain du milieu, et  $n_1$  et  $\alpha_1$ , les amplitudes de la modulation spatiale.

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

$$\beta_0 = \frac{n\omega_0}{c} = \frac{n\omega}{c} = \frac{2\pi n}{\lambda}, \quad (\text{E.3})$$

ce qui implique que la modulation spatiale s'écrit

$$\frac{\pi}{\beta_0} = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{n}, \quad (\text{E.4})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde dans le milieu.

On suppose que le laser DFB oscille à ou autour de la fréquence de Bragg  $\omega_0$  donc  $\omega \approx \omega_0$ . Le gain est supposé faible sur des distances de l'ordre de la longueur d'onde ainsi que les perturbations de l'indice et du gain

$$\begin{aligned}\alpha &\ll \beta_0 \equiv \frac{2\pi n}{\lambda_0} \\ n_1 &\ll n \\ \alpha_1 &\ll \beta_0\end{aligned}\tag{E.5}$$

On peut alors écrire la relation de dispersion

$$k^2 = \beta^2 + 2j\alpha\beta + 4\kappa\beta \cos 2\beta_0 z,\tag{E.6}$$

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

$$\kappa = \frac{\pi n_1}{\lambda_0} + \frac{1}{2}j\alpha_1.\tag{E.7}$$

La présence d'une perturbation périodique dans le milieu génère en principe une infinité d'ordres de diffraction, mais, autour de la fréquence de Bragg, seuls deux ordres sont en phase et d'amplitude significative. Toutes les ondes d'ordre supérieur sont négligées. Ces deux ondes, notées  $R$  et  $S$ , sont celles décrites précédemment dans la figure E.1 dont l'amplitude augmente grâce au gain et qui se transfèrent mutuellement de l'énergie par diffusion de Bragg.

Le champ électrique de l'onde stationnaire dans le milieu s'exprime alors comme la somme

$$E(z) = R(z)e^{-j\beta_0 z} + S(z)e^{j\beta_0 z},\tag{E.8}$$

où  $R(z)$  et  $S(z)$  sont les amplitudes complexes des ondes contra-propageantes  $R$  et  $S$ .

En introduisant cette expression dans l'équation d'onde scalaire E.1, en négligeant les dérivées secondes par l'approximation de l'enveloppe lentement variable d'après les hypothèses E.5 et en utilisant la relation de dispersion E.6, on peut écrire, en comparant les termes de même exponentielle,

$$\begin{aligned}\frac{\beta_0}{\beta}R'(z) + \left(\alpha - j\frac{\beta^2 - \beta_0^2}{2\beta}\right)R(z) &= j\kappa S(z) \\ \frac{\beta_0}{\beta}S'(z) + \left(\alpha - j\frac{\beta^2 - \beta_0^2}{2\beta}\right)S(z) &= j\kappa R(z)\end{aligned}\tag{E.9}$$

Comme on se considère proche de la fréquence de Bragg  $\omega \approx \omega_0$ , on suppose que  $\frac{\beta_0}{\beta} \approx 1$ . On définit  $\delta$  comme étant une mesure de l'écart à la fréquence de Bragg

$$\delta \equiv \frac{\beta^2 - \beta_0^2}{2\beta} \approx \beta - \beta_0 = \frac{n(\omega - \omega_0)}{c}.\tag{E.10}$$

À la condition de Bragg, on a bien  $\delta = 0$ .

On peut alors écrire l'équation d'ondes couplées décrivant la propagation des ondes dans une structure DFB en présence de gain et d'une modulation périodique

$$\begin{aligned} -R'(z) + (\alpha - j\delta)R(z) &= j\kappa S(z) \\ S'(z) + (\alpha - j\delta)S(z) &= j\kappa R(z) \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

Les ondes sont générées dans le milieu, sans apport extérieur, donc les ondes aux limites du composant de longueur  $L$  sont nulles. Les conditions aux limites s'écrivent alors

$$R\left(-\frac{L}{2}\right) = S\left(\frac{L}{2}\right) \quad (\text{E.12})$$

On peut alors calculer les solutions des équations couplées E.11 qui sont des états d'oscillation, des ondes stationnaires, *ie* les modes de la structure DFB.

*Remarque* : on s'est placé dans un mode de calcul linéaire près du seuil donc les amplitudes des champs des modes ne peuvent pas être spécifiées. Celles-ci doivent être calculées par des calculs non-linéaires qui prennent en compte la saturation du gain.

Pour un composant de longueur  $L$  et de constante de couplage  $\kappa$  donnés, l'ensemble des solutions possibles est un ensemble discret de constantes de gain  $\alpha$  et de leur fréquence normalisée  $\delta$  associée.  $\delta$  correspond aux fréquences de résonance de la structure DFB et  $\alpha$  aux constantes de gain associées, nécessaires pour dépasser le seuil. Ces seuils sont généralement différents pour chaque mode et augmentent avec l'écart à la fréquence de Bragg.

## E.2 Les solutions de l'équation des ondes couplées

La solution générale des équations couplées E.11 s'écrit

$$\begin{aligned} R(z) &= r_1 e^{\gamma z} + r_2 e^{-\gamma z} \\ S(z) &= s_1 e^{\gamma z} + s_2 e^{-\gamma z}, \end{aligned} \quad (\text{E.13})$$

avec  $\gamma$  la constante de propagation complexe suivant la relation de dispersion suivante

$$\gamma^2 = \kappa^2 + (\alpha - j\delta)^2 \quad (\text{E.14})$$

Comme le composant DFB est supposé symétrique, les solutions sont soit symétriques  $E(-z) = E(z)$ , soit antisymétriques  $E(-z) = -E(z)$ .

Les coefficients  $r_i$  et  $s_i$  sont donc reliés par les relations suivantes

$$\begin{aligned} r_1 &= \pm s_2 \\ r_2 &= \pm s_1 \end{aligned} \quad (\text{E.15})$$

D'après les conditions aux limites E.12, on peut écrire

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{s_1}{s_2} = -e^{\gamma L} \quad (\text{E.16})$$

Les solutions des équations couplées E.11 s'écrivent alors

$$\begin{aligned} R &= \sinh \gamma \left( z + \frac{L}{2} \right) \\ S &= \pm \sinh \gamma \left( z - \frac{L}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.17})$$

Ces relations décrivent la distribution longitudinale des modes de la structure DFB. Pour un gain  $\alpha$  et un  $\kappa$  donnés, on obtient un ensemble discret de valeurs propres  $\gamma$ .

Les solutions E.17 peuvent être introduites dans les équations couplées E.11. On obtient alors, en effectuant la somme et la différence des équations et en simplifiant par les facteurs communs  $\cosh \gamma z$  et  $\sinh \gamma z$ , les deux relations suivantes

$$\begin{aligned} -\gamma \sinh \frac{\gamma L}{2} + (\alpha - j\delta) \cosh \frac{\gamma L}{2} &= \pm j\kappa \cosh \frac{\gamma L}{2} \\ -\gamma \cosh \frac{\gamma L}{2} + (\alpha - j\delta) \sinh \frac{\gamma L}{2} &= \mp j\kappa \sinh \frac{\gamma L}{2} \end{aligned} \quad (\text{E.18})$$

En combinant ces deux équations, on obtient

$$\begin{aligned} \gamma + (\alpha - j\delta) &= \pm j\kappa e^{-\gamma L} \\ \gamma - (\alpha - j\delta) &= \mp j\kappa e^{\gamma L} \end{aligned} \quad (\text{E.19})$$

*Remarque* : si on multiplie ces deux équations, on retrouve la relation de dispersion E.14.

En additionnant les équations E.19, on obtient une équation transcendante pour les valeurs propres de  $\gamma$

$$\kappa = \mp j \left( \frac{\gamma}{\sinh \gamma L} \right). \quad (\text{E.20})$$

La constante de propagation  $\gamma$  est souvent complexe et ses différentes valeurs correspondent aux différentes branches de la fonction hyperbolique complexe.

Pour chaque valeur de  $\gamma$ , on a une constante de gain au seuil  $\alpha$  et une fréquence de résonance  $\delta$  associées. On les détermine en soustrayant les équations E.19 et en remplaçant  $\kappa$  par son expression E.20 :

$$\alpha - j\delta = \gamma \coth \gamma L \quad (\text{E.21})$$

Cette solution des équations des ondes couplées nous donne les modes au seuil de la structure DFB. Pour une longueur et une constante de couplage données, chaque mode possède un seuil de gain caractéristique et une fréquence de résonance. Ces paramètres sont tous reliés à travers l'équation transcendante E.20.

## E.3 Approximations

Dans cette section, nous allons étudier les formules approximées dans les limites de fort et faible seuils de gain.

### E.3.a Approximation fort gain

Lorsque  $\alpha \gg \kappa$ , l'équation de dispersion de la constante de propagation  $\gamma$  E.14 peut s'écrire

$$\gamma \approx \alpha - j\delta \quad (\text{E.22})$$

En insérant cette équation dans la première équation de E.19, on obtient

$$2(\alpha - j\delta) \approx \pm j\kappa e^{(\alpha - j\delta)L} \quad (\text{E.23})$$

La valeur absolue de cette expression nous donne la condition au seuil

$$4(\alpha^2 + \delta^2) \approx \kappa\kappa^* e^{2\alpha L} \quad (\text{E.24})$$

Autour de la fréquence de Bragg,  $\delta \approx 0$  donc, en reprenant l'expression de  $\kappa$  définie en E.7,

$$4\alpha^2 e^{-2\alpha L} \approx \left(\frac{\pi n_1}{\lambda_0}\right)^2 + \frac{1}{4}\alpha_1^2. \quad (\text{E.25})$$

Ainsi, si la modulation périodique n'est due qu'à l'indice, la condition de seuil s'écrit, si on pose  $G = e^{2\alpha L}$  :

$$\begin{aligned} n_1 &\approx \frac{\lambda_0}{\pi} (2\alpha e^{-\alpha L}) \\ &\approx \frac{\lambda_0}{\pi L} (\ln G) G^{-\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (\text{E.26})$$

Par contre, si la modulation périodique est uniquement sur le gain, la condition de seuil s'exprime

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_1}{\alpha} &\approx 4e^{-\alpha L} \\ &\approx 4G^{-\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (\text{E.27})$$

L'équation E.24 nous donne aussi une idée de la sélectivité spectrale  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  de la structure DFB. En effet, pour une déviation en fréquence de  $\delta = \alpha$ , la relation de définition de  $\delta$  (E.10) peut s'écrire

$$\alpha \approx n \left(\frac{\omega - \omega_0}{c}\right) = 2\pi n \left(\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda\lambda_0}\right) = \frac{2\pi n}{\lambda} \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right), \quad (\text{E.28})$$

d'où la sélectivité s'exprime comme suit

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{\alpha\lambda}{2\pi n} = \frac{\alpha}{\beta}. \quad (\text{E.29})$$

Ainsi, pour des composants de gain  $G$  fixé, la sélectivité spectrale est inversement proportionnelle à la longueur du composant

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx \frac{\ln G}{2\beta L}. \quad (\text{E.30})$$

Pour  $\delta \ll \alpha$ , la condition de résonance, *ie* près de la fréquence de Bragg  $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ , se détermine en comparant les phases dans l'équation E.23 :

$$\delta L \approx \left(q + \frac{1}{2}\right)\pi + \text{phase}(\kappa), \quad (\text{E.31})$$

où  $q$  est un nombre entier. En remplaçant  $\delta$  par son expression en fonction des fréquences de résonance  $\nu$  et  $\nu_0$ ,

$$\frac{(\nu - \nu_0)}{\frac{c}{2nL}} \approx \left(q + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{\pi}\text{phase}(\kappa). \quad (\text{E.32})$$

On remarque que les fréquences de résonance sont espacées d'environ  $\frac{c}{2nL}$  comme pour une cavité à 2 miroirs de longueur  $L$ .

Pour un couplage par l'indice ( $\kappa$  réel car  $\alpha_1 = 0$ ),  $\nu \neq \nu_0$ , alors il n'y a pas de résonance à la fréquence de Bragg. En effet, pour  $q = 0$

$$\nu = \nu_0 + \frac{1}{2} \frac{c}{2nL} \quad (\text{E.33})$$

Pour un couplage par le gain ( $\kappa$  imaginaire pur car  $n_1 = 0$ ), il peut y avoir résonance exactement à la fréquence de Bragg. Pour  $q = 0$  :

$$\nu = \nu_0 \quad (\text{E.34})$$

### E.3.b Approximation faible gain

Lorsque le gain est faible,  $\alpha \ll \kappa$ , nous devons traiter différemment les deux cas spéciaux de couplage par l'indice ( $\kappa$  réel) et de couplage par l'indice ( $\kappa$  imaginaire pur). Il faut d'abord séparer les équations E.20 et E.21. En effectuant des développements limités autour de  $\alpha = 0$ , les résultats suivants sont obtenus :

Dans le cas de couplage par l'indice, les premières résonances sont près de

$$\delta \approx \kappa. \quad (\text{E.35})$$

La condition au seuil devient

$$\alpha L \approx \left(\frac{\lambda}{n_1 L}\right)^2. \quad (\text{E.36})$$

Dans le cas de couplage par le gain près de  $\alpha \approx 0$ , la résonance est obtenue à exactement la fréquence de Bragg, *ie*

$$\delta \approx 0, \tag{E.37}$$

ce qui est similaire à l'approximation fort gain.

La condition de seuil s'écrit

$$\alpha_1 \approx \frac{\pi}{L}. \tag{E.38}$$



# Liste des tableaux

I.1	Masses molaires, longueurs de chaîne et température de transition vitreuse des polymères organiques utilisés . . . . .	30
I.2	Noms abrégés et chimiques des précurseurs sol-gel . . . . .	36
I.3	Tableau des concentrations . . . . .	40
I.4	Indices de réfraction des matrices et substrats . . . . .	45
I.5	Rugosités de surface de quelques couches minces de matériau . . . . .	47
I.6	Couples colorant-matrice utilisés au cours de cette thèse . . . . .	64
II.1	Paramètres d'ajustement linéaire en échelle semi-logarithmique du flanc droit du spectre d'absorption en $\text{cm}^{-1}$ et extrapolation de la longueur d'onde de coupure . . . . .	78
II.2	Longueurs d'onde de fluorescence à mi-hauteur et de coupure . . . . .	81
II.3	Paramètres d'absorption de matrices sol-gels en fonction du temps de séchage	94
II.4	Paramètres mesurés de fluorescence de RhB-Péry Red/MTEOS massif en fonction des concentrations . . . . .	95
II.5	Résultats de photodégradation . . . . .	106
III.1	Paramètres d'émission laser par guidage par le gain . . . . .	120
III.2	Mesures de durée de vie pour RhB/TCPTEOS d'épaisseur $3.5 \mu\text{m}$ . . . . .	125
III.3	Paramètres d'émission et d'accordabilité de RhB-Péry Red/PMMA120 . . . . .	145
III.4	Positions des pics de fluorescence et laser en fonction des couples colorant-matrice . . . . .	150
III.5	Paramètres de fluorescence et d'accordabilité laser pour RhB/TCPTEOS . . . . .	152
III.6	Paramètres de fluorescence et d'accordabilité pour RhB-Péry Red/PMMA120	152
III.7	Absorption résiduelle et efficacité laser . . . . .	156
III.8	Longueurs d'onde de fluorescence à mi-hauteur et de coupure comparées à la longueur d'onde laser . . . . .	158
A.1	Paramètres spectraux des colorants dans l'éthanol . . . . .	176
A.2	Tableau des concentrations . . . . .	177
A.3	Paramètres spectraux de RhB/PMMA120 . . . . .	178
A.4	Paramètres spectraux de RhB/PMMA15 . . . . .	178
A.5	Paramètres spectraux de RhB/PMMA350 . . . . .	178
A.6	Paramètres spectraux de RhB/PMMA120 . . . . .	179

A.7	Paramètres spectraux de RhB/TCPTEOS . . . . .	179
A.8	Paramètres spectraux de RhB/PhiTEOS . . . . .	179
A.9	Paramètres spectraux de RhB/VTEOS . . . . .	180
A.10	Paramètres spectraux de RhB/MTEOS . . . . .	180
A.11	Paramètres spectraux de Rh6G/PMMA120 . . . . .	180
A.12	Paramètres spectraux de Rh6G/TCPTEOS . . . . .	181
A.13	Paramètres spectraux de Rh6G/PhiTEOS . . . . .	181
A.14	Paramètres spectraux de Rh6G/VTEOS . . . . .	181
A.15	Paramètres spectraux de Rh6G/MTEOS . . . . .	182
A.16	Paramètres spectraux de PM597/PMMA120 . . . . .	182
A.17	Paramètres spectraux de PM597/TCPTEOS . . . . .	183
A.18	Paramètres spectraux de PM597/PhiTEOS . . . . .	183
A.19	Paramètres spectraux de PM597/VTEOS . . . . .	183
A.20	Paramètres spectraux de PM597/MTEOS . . . . .	184
A.21	Paramètres spectraux de DCM/PMMA120 . . . . .	184
A.22	Paramètres spectraux de Péry Red/PMMA120 . . . . .	185
A.23	Paramètres spectraux de Péry Mod/PMMA120 . . . . .	185
A.24	Paramètres d'ajustement du flanc droit du spectre d'absorption en $\text{cm}^{-1}$ et extrapolation de la longueur d'onde de coupure pour RhB . . . . .	187
A.25	Paramètres d'ajustement du flanc droit du spectre d'absorption en $\text{cm}^{-1}$ et extrapolation de la longueur d'onde de coupure pour RhB (échantillons laser) . . . . .	188
A.26	Paramètres d'ajustement du flanc droit du spectre d'absorption en $\text{cm}^{-1}$ et extrapolation de la longueur d'onde de coupure pour Rh6G . . . . .	190
A.27	Paramètres d'ajustement du flanc droit du spectre d'absorption en $\text{cm}^{-1}$ et extrapolation de la longueur d'onde de coupure pour Rh6G/TCPTEOS . . . . .	190
A.28	Paramètres d'ajustement du flanc droit du spectre d'absorption en $\text{cm}^{-1}$ et extrapolation de la longueur d'onde de coupure pour PM597 . . . . .	192
A.29	Paramètres d'ajustement du flanc droit du spectre d'absorption en $\text{cm}^{-1}$ et extrapolation de la longueur d'onde de coupure pour PM597/TCPTEOS . . . . .	192
A.30	Paramètres d'ajustement du flanc droit du spectre d'absorption en $\text{cm}^{-1}$ et extrapolation de la longueur d'onde de coupure pour DCM et Péry Red . . . . .	193
A.31	Paramètres mesurés de fluorescence de RhB-Péry Red/MTEOS massif en fonction des concentrations . . . . .	194
A.32	Paramètres calculés de fluorescence de RhB-Péry Red/MTEOS massif en fonction des concentrations . . . . .	195
A.33	Paramètres mesurés de fluorescence d'échantillons massifs de MTEOS dopés soit par RhB, soit par Péry Red . . . . .	195
A.34	Paramètres mesurés de fluorescence de PM567-PM597/MTEOS massif en fonction des concentrations . . . . .	196
A.35	Paramètres calculés de fluorescence de PM567-PM597/MTEOS massif en fonction des concentrations . . . . .	196

A.36	Paramètres mesurés de fluorescence d'échantillons massifs de MTEOS dopés soit par du PM567, soit par du PM597 . . . . .	197
A.37	Concentration des échantillons couches minces de mélange RhB-Péry Red/PMMA120198	
A.38	Paramètres spectraux de RhB-Péry Red/PMMA120 . . . . .	198
B.1	Mesures de durée de vie pour RhB/TCPTEOS d'épaisseur 2.1 $\mu\text{m}$ . . . . .	200
B.2	Mesures de durée de vie pour RhB/TCPTEOS d'épaisseur 3.5 $\mu\text{m}$ . . . . .	201
B.3	Mesures de durée de vie pour RhB/TCPTEOS d'épaisseur 5.0 $\mu\text{m}$ . . . . .	202
B.4	Mesures de durée de vie pour RhB/PhiTEOS d'épaisseur 2.9 $\mu\text{m}$ . . . . .	203
B.5	Mesures de durée de vie pour RhB/PhiTEOS d'épaisseur 4.4 $\mu\text{m}$ . . . . .	204
B.6	Mesures de durée de vie pour RhB/PMMA120 d'épaisseur 1.3 $\mu\text{m}$ . . . . .	205
B.7	Mesures de durée de vie pour RhB/PMMA120 d'épaisseur 1.3 $\mu\text{m}$ . . . . .	206
B.8	Mesures de durée de vie pour RhB/PMMA350 d'épaisseur $\approx 2.1$ $\mu\text{m}$ . . . . .	206
B.9	Mesures de durée de vie pour Rh6G/TCPTEOS d'épaisseur 1.3 $\mu\text{m}$ . . . . .	207
B.10	Mesures de durée de vie pour Rh6G/PhiTEOS d'épaisseur 1.2 $\mu\text{m}$ . . . . .	208
B.11	Mesures de durée de vie pour PM597/TCPTEOS d'épaisseur 5.5 $\mu\text{m}$ . . . . .	209
B.12	Mesures de durée de vie pour DCM/PMMA120 d'épaisseur 2.1 $\mu\text{m}$ . . . . .	210



# Table des figures

I.1	Schéma des niveaux d'énergie occupés et inoccupés . . . . .	17
I.2	Démultiplication des niveaux d'énergie par effet vibrationnel et rotationnel .	17
I.3	Spectres d'absorption et de fluorescence de la Rhodamine 6G diluée dans de l'éthanol . . . . .	18
I.4	Superposition des spectres d'absorption et de fluorescence en fonction du Stokes-Shift . . . . .	19
I.5	Structure des niveaux d'énergie de deux monomères formant un dimère . . .	20
I.6	Transitions d'énergie d'un colorant organique typique . . . . .	21
I.7	Différents types de diagrammes d'énergie de lasers . . . . .	23
I.8	Structure chimique des Rhodamines . . . . .	25
I.9	Les différentes formes de la RhB selon la polarité du solvant . . . . .	25
I.10	Spectres des Rhodamines en solution . . . . .	26
I.11	Structure chimique des Pyrrométhènes . . . . .	27
I.12	Structure chimique des Pérylènes Red et Modifié et du DCM . . . . .	28
I.13	Structure chimique des polymères organiques . . . . .	29
I.14	Polymère organique dopé . . . . .	30
I.15	Diversité des matériaux sol-gel et de leurs mises en forme . . . . .	32
I.16	Schéma réactionnel de l'hydrolyse du TEOS . . . . .	32
I.17	Équation chimique de la condensation . . . . .	33
I.18	Exemples de précurseurs sol-gels . . . . .	34
I.19	Matrice sol-gel dopée . . . . .	35
I.20	Schéma d'un guide plan . . . . .	41
I.21	Dépendance de $\beta$ sur l'angle du vecteur d'onde . . . . .	42
I.22	Différents modes de propagation dans une structure guidante . . . . .	42
I.23	Allure des parties réelles et imaginaires de l'indice en fonction de la fréquence	43
I.24	Image au microscope électronique et répartition en taille des particules de colloïdes de $ZrO_2$ . . . . .	44
I.25	Indice de réfraction du MTEOS dopé $ZrO_2$ en fonction de la longueur d'onde et du taux massique de $ZrO_2$ . . . . .	45
I.26	Rugosités de surface d'un sol-gel haut indice dopé $ZrO_2$ . . . . .	46
I.27	Principe du couplage par prisme . . . . .	48
I.28	Montage des mesures de pertes de propagation par couplage par prisme . .	48

I.29	Pertes de propagation d'une onde guidée dans un sol-gel haut indice dopé ZrO <sub>2</sub>	50
I.30	Propagation de la lumière dans un échantillon de RhB/PhiTEOS . . . . .	50
I.31	Surface du substrat à l'échelle microscopique . . . . .	52
I.32	Dépôt à la tournette . . . . .	54
I.33	Dépendance de l'épaisseur en fonction de la vitesse de rotation et de la viscosité de la solution . . . . .	55
I.34	Profil d'une couche mince après dépôt à la tournette . . . . .	56
I.35	Résumé des étapes de fabrication de guides d'onde . . . . .	58
I.36	Gravure RIE . . . . .	60
I.37	Plan du masque utilisé pour l'étape de photolithographie . . . . .	63
I.38	Images MEB de guides d'onde de DCM/PVK . . . . .	63
II.1	Densité optique normalisée par l'épaisseur et la concentration en fonction de la matrice hôte . . . . .	71
II.2	Longueurs d'onde d'absorption et de fluorescence en fonction des matrices hôtes . . . . .	72
II.3	Stokes-Shift en fonction des matrices hôtes . . . . .	73
II.4	Largeur à mi-hauteur en fonction des matrices hôtes . . . . .	74
II.5	Spectres d'absorption et de fluorescence de DCM/PMMA120 . . . . .	75
II.6	Coefficient d'absorption de RhB/TCPTEOS et ajustement linéaire en échelle logarithmique du flanc droit . . . . .	76
II.7	Coefficient d'absorption et ajustement pour déterminer l'absorption résiduelle aux grandes longueurs d'onde de la RhB dans différentes matrices . . . . .	77
II.8	Écart de la longueur d'onde de coupure d'absorption résiduelle au pic de fluorescence pour différents échantillons d'épaisseur $\approx 3 \mu\text{m}$ . . . . .	79
II.9	Écart de la longueur d'onde de coupure d'absorption résiduelle au pic de fluorescence en fonction de l'épaisseur pour RhB/TCPTEOS . . . . .	80
II.10	Spectres d'absorption et de fluorescence de RhB/PMMA120 à deux concentrations . . . . .	82
II.11	Ajustement multi-pic gaussien des spectres d'absorption de RhB/PMMA120 à deux concentrations différentes . . . . .	83
II.12	Spectres d'absorption de RhB/VTEOS et absorption de RhB/MTEOS en fonction de l'épaisseur . . . . .	84
II.13	$\lambda_{max}$ d'absorption et de fluorescence de RhB/MTEOS en fonction de l'épaisseur	85
II.14	Évolution des paramètres spectraux en fonction de l'épaisseur. . . . .	85
II.15	Évolution des paramètres d'absorption en fonction de l'âge de RhB et DCM/PMMA120	87
II.16	Évolution des paramètres de fluorescence de RhB et DCM /PMMA120 . . .	87
II.17	Densité optique en fonction de l'épaisseur à différents âges de RhB/MTEOS	88
II.18	Évolution en fonction de l'âge du maximum d'absorption de RhB/MTEOS .	89
II.19	$\lambda_{max}$ d'absorption et de fluorescence et Stokes- Shift à différents âges en fonction de l'épaisseur pour RhB/MTEOS . . . . .	90

II.20	Évolution de $\lambda_{Abs}$ et constantes de temps en fonction de l'âge de RhB/MTEOS	91
II.21	Absorption en fonction de l'âge et du temps de séchage . . . . .	93
II.22	Évolution des paramètres spectraux en fonction de l'âge et du temps de séchage	94
II.23	Spectres de fluorescence mesurés et calculés d'un mélange de colorants RhB/Péry Red inséré dans une matrice sol-gel MTEOS . . . . .	96
II.24	Paramètres de fluorescence du mélange RhB-Péry Red/MTEOS en fonction de la concentration en colorants . . . . .	97
II.25	Spectres d'absorption et de fluorescence des échantillons mélange RhB-Péry Red dans du PMMA120 . . . . .	98
II.26	Spectres de fluorescence normalisés expérimentaux et calculés des couches minces PMMA120 dopées RhB et Péry Red . . . . .	99
II.27	Paramètres du pic de fluorescence de couches minces de PMMA120 dopées RhB et Péry Red en fonction de la concentration des colorants . . . . .	99
II.28	Mécanisme de dégradation à un photon . . . . .	100
II.29	Montage du banc de photodégradation . . . . .	102
II.30	Évolution de la transmission en fonction de l'énergie incidente cumulée sur un échantillon de RhB/PMMA120 . . . . .	104
II.31	Ajustement des courbes de photodégradation . . . . .	105
II.32	Nombre moyen $B$ en fonction de la puissance moyenne incidente pour différents couple colorant-matrice . . . . .	105
III.1	Principe du guidage par le gain . . . . .	114
III.2	Montage laser en configuration de guidage par le gain . . . . .	115
III.3	Photos d'émission guidée et non guidée . . . . .	117
III.4	Dédoublément du faisceau émis se propageant dans la couche mince . . . . .	118
III.5	Décalage du pic d'émission laser en fonction de l'énergie de pompe . . . . .	119
III.6	Rendement et seuil . . . . .	119
III.7	Rendement laser en énergie absorbée en fonction de la longueur d'onde d'émission . . . . .	121
III.8	Évolution du rendement laser de PM597/PMMA120 en fonction de son âge	122
III.9	Exemple de courbe de durée de vie laser . . . . .	124
III.10	Nombre de coups à 50% en fonction de l'énergie d'impulsion et du taux de répétition de la pompe pour RhB/TCPTEOS de $3.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur . . . . .	126
III.11	Énergie moyenne accumulée en fonction du taux de répétition . . . . .	127
III.12	Énergie accumulée en fonction de la densité de puissance moyenne de pompe et le taux de répétition . . . . .	128
III.13	Énergie moyenne accumulée à 50% pour un taux de répétition en fonction de l'épaisseur des échantillons RhB/TCPTEOS . . . . .	129
III.14	Principe de la rétroaction distribuée . . . . .	131
III.15	Montage du miroir de Lloyd . . . . .	132
III.16	Superposition des faisceaux sur l'échantillon pour le miroir de Lloyd . . . . .	133

III.17	Dépendance du pas d'interférences sur l'angle d'interférences, et de la longueur d'onde laser DFB sur le pas d'interférences . . . . .	133
III.18	Spectres DFB en fonction de l'angle d'interférences pour RhB/TCPTEOS .	134
III.19	Dépendance de la position du pic DFB en fonction de l'angle d'interférences et de l'épaisseur pour RhB/TCPTEOS . . . . .	135
III.20	Dépendance de la position du pic DFB sur l'angle d'interférences et indice effectif en fonction de la longueur d'onde d'émission pour le PM597 /TCPTEOS	136
III.21	Indice effectif en fonction de la longueur d'onde d'émission pour le RhB /TCPTEOS . . . . .	137
III.22	Schéma des réseau gravés dans le substrat . . . . .	139
III.23	Spectres en présence ou non d'un réseau DFB statique . . . . .	140
III.24	Seuil et rendement d'énergie en présence ou non de réseau DFB . . . . .	141
III.25	Montage de la cavité laser pour les échantillons massifs, en configuration miroirs ou Littrow . . . . .	143
III.26	Longueur d'onde d'émission laser et rendement d'énergie des mélanges de colorants RhB/Péry Red . . . . .	144
III.27	Bandes d'accordabilité laser des échantillons mélange RhB-Péry Red massifs en fonction de la concentration . . . . .	144
III.28	Longueur d'ondes des pics DFB en fonction du demi-angle d'interférences pour le mélange à colorants RhB-Péry Red dans du PMMA120 . . . . .	146
III.29	Indice effectif en fonction de la longueur d'onde des pics DFB pour le mélange à colorants RhB-Péry Red dans du PMMA120 . . . . .	147
III.30	Halos de lumière autour de la zone de pompe pour un guide plan et des guides d'onde 2D . . . . .	149
III.31	Position du pic laser . . . . .	150
III.32	Longueur d'onde laser en fonction de la longueur d'onde de coupure . . . . .	151
III.33	Photo de la propagation de l'émission laser dans du PM597/PVK . . . . .	153
III.34	Pertes de propagation pour PM597 dopé dans des matrices organiques . . . . .	154
III.35	Coefficients d'absorption résiduelle extrapolé et d'atténuation mesuré à la longueur d'onde laser en fonction de $T_g$ . . . . .	155
III.36	Rendement laser en fonction de l'absorption résiduelle . . . . .	157
III.37	Écart de la longueur d'onde laser au bord de la bande de fluorescence en fonction de l'écart à la longueur d'onde de coupure . . . . .	159
III.38	Paramètre de durée de vie en fonction du paramètre de photodégradation .	161
III.39	Schéma d'un composant émettant simultanément et de manière spatialement séparée à différentes longueurs d'onde . . . . .	171
A.1	log du coefficient d'absorption et ajustement pour des échantillons dopés RhB	186
A.2	log du coefficient d'absorption et ajustement pour des échantillons dopés Rh6G	189
A.3	log du coefficient d'absorption et ajustement pour les échantillons dopés PM597	191

A.4	Longueur d'onde de fluorescence maximale et largeur à mi-hauteur du spectre de fluorescence du mélange de colorants PM567-PM597 insérés dans du MTEOS massif en fonction de la concentration . . . . .	197
C.1	Principe de la gravure par photolithographie par faisceau d'électrons . . . . .	211
D.1	Guide plan . . . . .	214
D.2	Champs transverses électrique et magnétique . . . . .	215
D.3	Schéma des rayons et forme des ondes électromagnétiques en fonction de $\beta$ .	219
D.4	Résolution graphique des équations caractéristiques TE et TM des modes pour un guide plan asymétrique . . . . .	223
D.5	Exemple de graphe de l'indice effectif des modes en fonction de la longueur d'onde . . . . .	224
E.1	Illustration d'une oscillation laser dans une structure périodique, et amplitudes des ondes $R$ et $S$ contra-propageantes selon la distance . . . . .	227



# Bibliographie

- [Abedin et al., 2003] Abedin, K. M., Álvarez, M., Costela, A., García-Moreno, I., García, O., Sastre, R., Coutts, D. W., and Webb, C. E. (2003). 10 kHz repetition rate solid-state dye laser pumped by diode-pumped solid-state laser. *Optics Communications*, 218 :359–63.
- [Ahmad et al., 2002] Ahmad, M., King, T. A., Ko, D.-K., Cha, B. H., and Lee, J. (2002). Performance and photostability of xanthene and pyrromethene dyes in sol-gel phases. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35 :1473–6.
- [Allik et al., 1994] Allik, T. M., Hermes, R. E., Sathyamoorthi, G., and Boyer, J. H. (1994). Spectroscopy and laser performance of new BF<sub>2</sub>-complex dyes in solution. In *SPIE, OE/LASE'94*.
- [Aoyagi et al., 1975] Aoyagi, Y., Aoyagi, T., Toyoda, K., and Namba, S. (1975). Tunable distributed-feedback laser. *Applied Physics Letters*, 27(12) :687–8.
- [Aoyagi and Namba, 1974] Aoyagi, Y. and Namba, S. (1974). Laser oscillation in simple corrugated optical waveguide. *Applied Physics Letters*, 24(11) :537–9.
- [Arutunyan et al., 1984] Arutunyan, V., Karmenyan, A., and Meliksetyan, T. (1984). Thin-film tunable dye laser with distributed feedback (DFB). *Optics Communications*, 49(3) :195–7.
- [Avnir et al., 1984] Avnir, D., Lévy, D., and Reisfeld, R. (1984). The nature of the silica cage as reflected by spectral changes and enhanced photostability of trapped rhodamine 6G. *Journal of Physical Chemistry*, 88 :5956–9.
- [Bakos and Sörlei, 1977] Bakos, J. and Sörlei, Z. (1977). High power DFB laser tunable in the 7420 Angström – 10500 Angström range. *Optics Communications*, 22(3) :258–60.
- [Ben Messaoud, 2004] Ben Messaoud, T. (2004). PhD thesis, Thèse : ENS Cachan.
- [Bor, 1979] Bor, Z. (1979). 10 Angström continuous pressure tuning of a single-frequency distributed feedback dye laser. *Optics Communications*, 29(3) :329–30.
- [Bor et al., 1978] Bor, Z., Rácz, B., Kozma, L., Rubinov, A., and Efendiev, T. (1978). The effect of an external mirror on the characteristics of an N<sub>2</sub> laser-pumped distributed feedback dye laser. *Optics Communications*, 24(3) :265–7.
- [Bor et al., 1983] Bor, Z., Rácz, B., and Müller, A. (1983). Generation of 6-psec pulses with a nitrogen-laser-pumped distributed-feedback dye laser. *Applied Optics*, 22(21) :3327–30.

- [Brabec et al., 2000] Brabec, C. J., Johannson, H., Padinger, F., Neugebauer, H., Hummelen, J. C., and Sariftci, N. S. (2000). Photoinduced FT-IR spectroscopy and CW-photocurrent measurements of conjugated polymers and fullerenes blended into a conventional polymer matrix. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 61 :19–33.
- [Canva, 1992] Canva, M. (1992). *Étude des propriétés optiques de molécules organiques encagées dans des matrices solides synthétisées par procédé sol-gel. Applications : Lasers accordables, mémoire optique*. PhD thesis, Thèse : Université Paris XI.
- [Canva et al., 2001] Canva, M., Chaput, F., Lahlil, K., Ratchet, V., Goudket, H., Boilot, J.-P., and Lévy, Y. (2001). Low- and high-index sol-gel films for planar and channel doped waveguides. In Norwood, R. A., editor, *Design, Manufacturing, and Testing of Planar Optical Waveguide Devices*, volume 4439, pages 29–35, San Diego. SPIE.
- [Cazeca et al., 1997] Cazeca, M. J., Jiang, X., Kumar, J., and Tripathy, S. K. (1997). Epoxy matrix for solid-state dye laser applications. *Applied Optics*, 36(21) :4965–8.
- [Chesnais, 2002] Chesnais, S. (2002). *De l’Ytterbium, de la thermique*. PhD thesis, Thèse : Université Paris XI.
- [Costela et al., 2000] Costela, A., García-Moreno, I., Barroso, J., and Sastre, R. (2000). Laser performance of pyrromethene 567 dye in solid matrices of methyl methacrylate with different comonomers. *Applied Physics B*, 70 :367–73.
- [Costela et al., 2004] Costela, A., García-Moreno, I., Gómez, C., García, O., and Sastre, R. (2004). Environment effects on the lasing photostability of rhodamine 6G incorporated into organic-inorganic hybrid materials. *Applied Physics B*, 78 :629–34.
- [Deshpande and Panhalkar, 2002] Deshpande, A. V. and Panhalkar, R. R. (2002). Composition-dependent performance of sol-gel host matrices doped with Rh 6G. *Materials Letters*, 55 :104–10.
- [Dorkenoo et al., 2004] Dorkenoo, K. D., Crégut, O., and Fort, A. (2004). Organic plastic laser in holographic materials by photopolymerisation. *Applied Physics Letters*, 84(15) :2733–5.
- [Drexhage, 1990] Drexhage, K. H. (1990). *Dye Lasers*, chapter Structure and properties of laser dyes. Springer-Verlag.
- [Dubois et al., 1996a] Dubois, A., Canva, M., Brun, A., Chaput, F., and Boilot, J.-P. (1996a). Enhanced photostability of dye molecules trapped in solid xerogel matrices. *Synthetic Metals*, 81 :305–8.
- [Dubois et al., 1996b] Dubois, A., Canva, M., Brun, A., Chaput, F., and Boilot, J.-P. (1996b). Photostability of dye molecules trapped in solid matrices. *Applied Optics*, 35(18) :3193–9.
- [Dumarcher et al., 2000] Dumarcher, V., ROcha, L., Denis, C., Fiorini, C., Nunzi, J.-M., Sobel, F., Sahraoui, B., and Gindre, D. (2000). Polymer thin-film distributed feedback tunable lasers. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 2 :279–83.

- [Emslie et al., 1958] Emslie, A., Bonner, F., and Peck, L. (1958). Flow of viscous liquid on rotating disk. *Journal of Applied Physics*, 29 :3993.
- [Faloss, 1997] Faloss, M. (1997). *Étude de lasers à colorants solides et accordables préparés par procédé sol-gel*. PhD thesis, Thèse : Université Mohamed Premier, Faculté des Sciences d'Oujda, Maroc.
- [Faloss et al., 1997] Faloss, M., Canva, M., P.Georges, Brun, A., Chaput, F., and Boilot, J.-P. (1997). Towards millions of laser pulses with pyrromethene- and perylene-doped xerogels. *Applied Optics*, 36(27) :6760–3.
- [Fork et al., 1972] Fork, R., German, K., and Chandross, E. (1972). Photodimer distributed feedback laser. *Applied Physics Letters*, 20(3) :139–41.
- [Fork et al., 1981] Fork, R. L., Greene, I., and Shank, C. V. (1981). Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking. *Applied Physics Letters*, 38(9) :671–2.
- [Fukuda et al., 2001] Fukuda, M., Kodama, K., and Mito, K. (2001). Perylene orange doped acrylic polymer for solid-state dye laser. *Japanese Journal of Applied Physics*, 40(Part 2, 5A) :L440–2.
- [Fukuda and Mito, 2000] Fukuda, M. and Mito, K. (2000). Solid-state dye laser with photo-induced distributed feedback. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39 :5859–63.
- [Fukuda and Mito, 2003] Fukuda, M. and Mito, K. (2003). Distributed feedback solid-state dye laser with etchless grating. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42(10B) :L1282–4.
- [Hattori et al., 2000] Hattori, T., Shibata, T., Onodera, S., and Kaino, T. (2000). Fabrication of refractive index grating into azo-dye-containing polymer films by irreversible photoinduced bleaching. *Journal of Applied Physics*, 87(7) :3240–4.
- [Hausser et al., 1935] Hausser, K. W., Kuhn, R., and Kuhn, E. (1935). *Z Physik. Chemie B*, 29 :417.
- [Holzer et al., 2002] Holzer, W., Penzkofer, A., Pertsch, T., Danz, N., Bräuer, A., Kley, E., Tillmann, H., Bader, C., and Hörhold, H.-H. (2002). Corrugated neat thin-film conjugated polymer distributed-feedback lasers. *Applied Physics B*, 74 :333–42.
- [Kawabe et al., 2002] Kawabe, Y., Wang, L., Nakamura, T., and Ogata, N. (2002). Thin-film lasers based on dye-deoxyribonucleic acid-lipid complexes. *Applied Physics Letters*, 81(8) :1372–4.
- [Ketskemety et al., 1977] Ketskemety, I., Bor, Z., Rácz, B., Kozma, L., and Rubinov, A. (1977). Improved line narrowing and wavelength stabilization technique of distributed feedback dye lasers. *Optics Communications*, 22(3) :275–7.
- [Kobayashi et al., 1988] Kobayashi, Y., Kubokawa, Y., Imai, Y., and Muto, S. (1988). A transparent alumina film doped with laser dye and its emission properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 105 :198–200.
- [Kogelnik and Shank, 1971] Kogelnik, H. and Shank, C. V. (1971). Stimulated emission in a periodic structure. *Applied Physics Letters*, 18(4) :152–4.

- [Kogelnik and Shank, 1972] Kogelnik, H. and Shank, C. V. (1972). Coupled-wave theory of distributed feedback lasers. *Journal of Applied Physics*, 43(5) :2327–35.
- [Kranzelbinder et al., 2001] Kranzelbinder, G., Toussaere, E., Josse, D., and Zyss, J. (2001). Progress in erasable and permanent polymer based DFB-structures with multicolour tunable laser emission. *Synthetic Metals*, 121 :1617–20.
- [Kranzelbinder et al., 2003] Kranzelbinder, G., Toussaere, E., Zyss, J., Kavc, T., Langer, G., and Kern, W. (2003). Organic surface emitting laser based on a deep-ultraviolet photopolymer containing thiocyanate groups. *Applied Physics Letters*, 82(14) :2203–5.
- [Kranzelbinder et al., 2002] Kranzelbinder, G., Toussaere, E., Zyss, J., Pogantsch, A., List, E. W. J., Tillmann, H., and Hörhold, H.-H. (2002). Optically written solid-state lasers with broadly tunable mode emission based on improved poly(2,5-dialkoxy-phenylene-vinylene). *Applied Physics Letters*, 80(5) :716–8.
- [Kretsch et al., 2000] Kretsch, K., Blau, W., Dumarcher, V., Rocha, L., Fiorini, C., Nunzi, J.-M., Pfeiffer, S., Tillmann, H., and Hörhold, H.-H. (2000). Distributed feedback laser action from polymeric waveguides doped with oligo phenylene vinylene model compounds. *Applied Physics Letters*, 76(16) :2149–51.
- [Lam and Damzen, 2003] Lam, S. Y. and Damzen, M. J. (2003). Self-adaptive holographic solid-state dye laser. *Optics Communications*, 218 :365–70.
- [Lawrence et al., 2003] Lawrence, J., Turnbull, G., and Samuel, I. (2003). Polymer laser fabricated by a simple micromolding process. *Applied Physics Letters*, 82(23) :4023–5.
- [Le Duff, 2000] Le Duff, A.-C. (2000). *Contribution à l'étude de matériaux organiques et réalisations de structures guidantes sol-gels pour l'optique intégrée quadratique*. PhD thesis, Thèse : Université Paris XI.
- [Le Duff et al., 2000] Le Duff, A.-C., Ricci, V., Pliska, T., Canva, M., Stegeman, G. I., Chan, K. P., and Twieg, R. (2000). Importance of chromophore environment on the near-infrared absorption of polymeric waveguides. *Applied Optics*, 39(6) :947–53.
- [Lo et al., 2002] Lo, D., Shi, L., Wang, J., Zhang, G.-X., and Zhu, X.-L. (2002). Zirconia and zirconia-organically modified silicate distributed feedback waveguide lasers tunable in the visible. *Applied Physics Letters*, 81(15) :2707–9.
- [Lo et al., 2003] Lo, D., Ye, C., and Wang, J. (2003). Distributed feedback laser action by polarization modulation. *Applied Physics B*, 76 :649–53.
- [Luurtsema, 1997] Luurtsema, G. (1997). Spin-coating for rectangular substrates. Master's thesis, University of California, Berkeley. <http://bcam.berkeley.edu/ARCHIVE/theses/gluurtsMS.pdf>.
- [Maeda et al., 1997] Maeda, M., Oki, Y., and Imamura, K. (1997). Ultrashort pulse generation from an integrated single-chip dye laser. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 33(12) :2146–9.
- [Maiman, 1960] Maiman, T. (1960). Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*.

- [Matsuda and Iizima, 1977] Matsuda, A. and Iizima, S. (1977). Tunable DFB laser with fan-shaped grating. *Applied Physics Letters*, 31(2) :104–5.
- [McFarland, 1967] McFarland, B. B. (1967). Laser second-harmonic-induced stimulated emission of organic dyes. *Applied Physics Letters*, 10(7) :208–9.
- [McGehee and Heeger, 2000] McGehee, M. D. and Heeger, A. J. (2000). Semiconducting (conjugated) polymers as materials for solid-state lasers. *Advanced Materials*, 12(22) :1655–68.
- [Nakamura et al., 1973] Nakamura, M., Yariv, A., Yen, H. W., Somekh, S., and Garvin, H. L. (1973). Optically pumped GaAs surface laser with corrugation feedback. *Applied Physics Letters*, 22(10) :515–6.
- [Noh et al., 2003] Noh, Y.-Y., Lee, C.-L., Kim, J.-J., and Kase, K. (2003). Energy transfer and device performance in phosphorescent dye doped polymer light emitting device. *Journal of Chemical Physics*, 118(6) :2853–64.
- [Oki et al., 2002a] Oki, Y., Aso, K., Zuo, D., Vasa, N., and Maeda, M. (2002a). Wide-wavelength-range operation of a distributed-feedback dye laser. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41 :6370–4.
- [Oki et al., 2002b] Oki, Y., Miyamoto, S., Maeda, M., and Vasa, N. (2002b). Multiwavelength distributed-feedback dye laser array and its application to spectroscopy. *Optics Letters*, 27(14) :1220–2.
- [Oki et al., 2002c] Oki, Y., Miyamoto, S., Tanaka, M., Zuo, D., and Maeda, M. (2002c). Long lifetime and high repetition rate operation from distributed feedback plastic waveguided dye lasers. *Optics Communications*, 214 :277–83.
- [Oki et al., 2002d] Oki, Y., Yoshiura, T., Chisaki, Y., and Maeda, M. (2002d). Fabrication of a distributed-feedback dye laser with a grating structure in its plastic waveguide. *Applied Optics*, 41(24) :5030–5.
- [Pavlopoulos et al., 1988] Pavlopoulos, T. G., Shah, M., and Boyer, J. H. (1988). Laser action from a tetramethylpyrromethene-BF<sub>2</sub> complex. *Applied Optics*, 27(24) :4998–9.
- [Pavlopoulos et al., 1989] Pavlopoulos, T. G., Shah, M., and Boyer, J. H. (1989). Efficient laser action from 1,3,5,7,8-pentamethylpyrromethene-BF<sub>2</sub> complex and its disodium 2,6-disulfonate derivative. *Optics Communications*, 70(5) :425–7.
- [Peng et al., 2000] Peng, X., Liu, L., Wu, J., Li, Y., Hou, Z., Xu, L., Wang, W., and Li, F. (2000). Wide-range amplified spontaneous emission wavelength tuning in a solid-state dye waveguide. *Optics Letters*, 25(5) :314–6.
- [Peterson and Snavely, 1968] Peterson, O. and Snavely, B. (1968). Stimulated emission from flashlamp-excited organic dyes in polymethyl methacrylate. *Applied Physics Letters*, 12(7) :238–40.
- [Peterson et al., 1970] Peterson, O. G., Tuccio, S. A., and Snavely, B. B. (1970). CW operation of an organic dye solution laser. *Applied Physics Letters*, 17(6) :245–7.

- [Popov, 1998a] Popov, S. (1998a). Dye photodestruction in a solid-state dye laser with a polymeric gain medium. *Applied Optics*, 37(27) :6449–55.
- [Popov, 1998b] Popov, S. (1998b). Influence of pump repetition rate on dye photostability in a solid-state dye laser with a polymeric gain medium. *Pure Applied Optics*, 7 :1379–88.
- [Rahn and King, 1998] Rahn, M. D. and King, T. A. (1998). High-performance solid-state dye laser based on perylene-orange doped polycom glass. *Journal of Modern Physics*, 45(6) :1259–67.
- [Rahn and King, 1999] Rahn, M. D. and King, T. A. (1999). Comparison of solid-state dye laser performance in various host media. In *Solid State Lasers VIII*, volume 3613, pages 94–105, San Jose, California. SPIE.
- [Raju and Varadarajan, 1993] Raju, B. B. and Varadarajan, T. S. (1993). Energy transfer dye laser characteristics of a dye mixture using a new coumarin dye as an acceptor. *Journal of Luminescence*, 55 :49–54.
- [Reisfeld et al., 1989] Reisfeld, R., Brusilovsky, D., Eyal, M., Miron, E., Burstein, Z., and Ivri, J. (1989). A new solid-state tunable laser in the visible. *Chemical Physics Letters*, 160 :43–4.
- [Rocha et al., 2001] Rocha, L., Dumarcher, V., Denis, C., Raimond, P., Fiorini, C., and Nunzi, J.-M. (2001). Laser emission in periodically modulated polymer films. *Journal of Applied Physics*, 89(5) :3067–9.
- [Rocha et al., 2002] Rocha, L., Dumarcher, V., Malcor, E., Fiorini, C., Denis, C., Raimond, P., Geffroy, B., and Nunzi, J.-M. (2002). Photo-induced microstructured polymers for the optimisation and control of organic devices emission properties. *Synthetic Metals*, 127 :75–9.
- [Rubinov and Efendiev, 1985] Rubinov, A. and Efendiev, T. (1985). Holographic DFB dye lasers. *Optica Acta*, 32(9/10) :1291–1301.
- [Salin et al., 1989] Salin, F., Le Saux, G., Georges, P., Brun, A., Bagnall, C., and Zarzycki, J. (1989). Efficient tunable solid-state laser near 630 nm using sulforhodamine 640-doped silica gel. *Optics Letters*, 14 :785–7.
- [Sarkisov et al., 1998] Sarkisov, S., Taylor, A., Venkateswarlu, P., and Wilkosz, A. (1998). Optical branching in dye-doped polymeric waveguide. *Optics Communications*, 145 :265–73.
- [Scheel et al., 2003] Scheel, D., Pohlkötter, A., Romano, C., and Schade, W. (2003). Spatially resolved investigation of index and gain modulation in photo-induced polymer-dye-DFB-structures. Munich, Allemagne. CLEO-Europe.
- [Schäfer, 1990] Schäfer, F. (1990). *Dye Lasers*, chapter Principles of dye lasers. Springer-Verlag.
- [Shank et al., 1971] Shank, C. V., Bjorkholm, J. E., and Kogelnik, H. (1971). Tunable distributed-feedback dye laser. *Applied Physics Letters*, 18(9) :395–6.

- [Sheridan et al., 2002] Sheridan, A. K., Buckley, A. R., Fox, A. M., Bacher, A., Bradley, D. D. C., and Samuel, I. D. W. (2002). Efficient energy transfer in organic thin films – implications for organic lasers. *Journal of Applied Physics*, 92(11) :6367–71.
- [Singh et al., 1990] Singh, R. D., Sharma, A. K., Unnikrishnan, N. V., and Mohan, D. (1990). Energy transfer study on coumarin-30-rhodamine-6g dye mixture using a laser fluorimeter. *Journal of Modern Optics*, 37 :419.
- [Singh et al., 2003] Singh, S., Kanetkar, V. R., Sridhar, G., Muthuswamy, V., and Raja, K. (2003). Solid-state polymeric dye lasers. *Journal of Luminescence*, 101 :285–91.
- [Sinha et al., 2004] Sinha, S., Sasikumar, S., Ray, A. K., and Dasgupta, K. (2004). The effect of dye photodegradation on the performance of dye lasers. *Applied Physics B*, 78 :401–8.
- [Snively et al., 1967] Snively, B., Peterson, O., and Reithel, R. (1967). *Applied Physics Letters*, 11 :152.
- [Sobel, 2001] Sobel, F. (2001). *Effet laser à contre-réaction répartie (DFB) excité par voie optique dans les films minces polymères*. PhD thesis, Thèse : Université d’Angers.
- [Sobel et al., 2004] Sobel, F., Gindre, D., Nunzi, J.-M., Denis, C., Dumarcher, V., Fiorini-Debuisschert, C., Kretsch, K. P., and Rocha, L. (2004). Multimode distributed feedback laser emission in a dye-doped optically pumped polymer thin-film. *Optical Materials*, in press.
- [Soffer and McFarland, 1967] Soffer, B. and McFarland, B. (1967). *Applied Physics Letters*, 10 :266.
- [Soffer and Linn, 1968] Soffer, B. H. and Linn, J. W. (1968). Continuously tunable picosecond-pulse organic-dye laser. *Journal of Applied Physics*, 39(13) :5859–60.
- [Sorek et al., 1995] Sorek, Y., Reisfeld, R., Finkelstein, I., and Ruschin, S. (1995). Light amplification in a dye-doped glass planar waveguide. *Applied Physics Letters*, 66(10) :1169–71.
- [Sorokin and Lankard, 1966] Sorokin, P. and Lankard, J. (1966). *IBM J. of Res. and Dev.*, 10 :162.
- [Sorokin and Lankard, 1967] Sorokin, P. and Lankard, J. (1967). *IBM J. Res. and Dev.*, 11 :148.
- [Stoilov, 1984] Stoilov, Y. Y. (1984). *Applied Physics B*, 33 :63.
- [Tomíc and Mickelson, 1999] Tomíc, D. and Mickelson, A. (1999). Photobleaching for optical waveguide formation in a guest-host polyimide. *Applied Optics*, 38(18) :3893–903.
- [Tran et al., 2004] Tran, N. H., Canva, M., Chaput, F., Goudket, H., Roger, G., Brun, A., Dang, D. M., Nguyen, H. D., and Boilot, J.-P. (2004). Dye energy transfer in xerogel matrices and application to solid-state dye lasers. *Optics Communications*, 232 :343–51.
- [Turnbull et al., 2003] Turnbull, G., Andrew, P., Barnes, W., and Samuel, I. (2003). Operating characteristics of a semiconducting polymer laser pumped by a microchip laser. *Applied Physics Letters*, 82(3) :313–5.

- [Voss et al., 2001] Voss, T., Scheel, D., and Schade, W. (2001). A microchip-laser-pumped DFB-polymer-dye laser. *Applied Physics B*, 73 :105–9.
- [Wadsworth et al., 1999] Wadsworth, W., McKinnie, I., Woolhouse, A., and Haskell, T. (1999). Efficient distributed feedback solid state dye laser with a dynamic grating. *Applied Physics B*, 69 :163–5.
- [Watanabe et al., 2003] Watanabe, H., Oki, Y., Maeda, M., and Omatsu, T. (2003). A novel organic waveguided dye laser including an active random scattering layer.
- [Wong and Pun, 2001] Wong, W. H. and Pun, E. Y. B. (2001). Polymeric waveguide wavelength filters using electron-beam direct writing. *Applied Physics Letters*, 79(22) :3576.
- [Wright et al., 2004a] Wright, D., Brasselet, E., Zyss, J., Langer, G., and Kern, W. (2004a). Dye-doped organic distributed-feedback lasers with index and surface gratings : the role of pump polarization and molecular orientation. *Journal of the Optical Society of America : B*, 21(5) :944–50.
- [Wright et al., 2004b] Wright, D., Brasselet, E., Zyss, J., Langer, G., Pogantsch, A., Iskra, K. F., and Kern, W. (2004b). All-optical tunability of holographically multiplexed organic distributed feedback lasers. *Optics Express*, 12(2) :325–30.
- [Yang et al., 2002] Yang, Y., Wang, M., Qian, G., Wang, Z., Hong, Z., Fan, X., and Chen, J. (2002). The influence of oscillator configurations on performance of solid-state dye laser medium prepared by a new mould fabrication technique. *Materials Letters*, 57 :660–5.
- [Ye et al., 2003] Ye, C., Shi, L., Wang, J., and Lo, D. (2003). Simultaneous generation of multiple pairs of transverse electric and transverse magnetic output modes from titania zirconia organically modified silicate distributed feedback waveguide lasers. *Applied Physics Letters*, 83(20) :4101–3.
- [Yokoyama et al., 2002] Yokoyama, S., Otomo, A., and Mashiko, S. (2002). Laser emission from high-gain media of dye-doped dendrimer. *Applied Physics Letters*, 80(1) :7–9.
- [Zhu and Lo, 2000] Zhu, X.-L. and Lo, D. (2000). Distributed-feedback sol-gel dye laser tunable in the near ultraviolet. *Applied Physics Letters*, 77(17) :2647–9.
- [Zhu and Lo, 2001] Zhu, X.-L. and Lo, D. (2001). Temperature tuning of output wavelength for solid-state dye lasers. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 3 :225–8.



## Résumé

La première source laser solide à base de polymère dopé par des colorants organiques a été obtenue dans les années 1970, mais jusqu'à la fin du vingtième siècle, peu d'avancées ont été faites. La recherche de sources laser à colorants solides intégrées s'est beaucoup développée ces dernières années grâce à l'avènement de matériaux polymères organiques 'classiques' et hybrides organominéraux 'sol-gels' de meilleure qualité.

Dans ces travaux, la caractérisation des matériaux est effectuée en terme de propriétés spectrales et de photostabilité des matériaux polymères dopés par des colorants organiques. L'influence sur les propriétés du matériau de l'environnement de la molécule de colorant et du vieillissement est discutée.

L'application de ces matériaux à la réalisation de sources laser intégrées est faite. Les performances des couples colorant-matrice en terme d'efficacité, de durée de vie en régime de train d'impulsions laser et d'accordabilité en longueur d'onde à l'aide de l'effet de rétroaction distribuée, sont mesurées.

Enfin, la comparaison des mesures de caractérisation des matériaux en couches minces et des performances des systèmes en régime laser intégré, permet l'identification des paramètres agissant sur ces dernières. Notamment, la présence d'une forte absorption résiduelle dans la bande de fluorescence diminue l'efficacité laser des échantillons, et une bonne conduction thermique dans le matériau permet d'augmenter sa durée de vie en régime laser en limitant la thermodégradation des molécules de colorant. Des compromis sont, de plus, à faire pour la rigidité de la matrice, qui augmente le gain, mais aussi les pertes de propagation dans les matériaux.

## Abstract

The first polymer based solid-state dye laser was obtained in the 1970s, but few advances were made with these materials until the end of the twentieth century. Integrated solid-state polymer dye laser research has been developing largely these last years with the coming of better quality polymer materials, be they 'classical' organic or 'sol-gel' hybrid organo-mineral.

In this work, material characterization was first performed with respect to spectral and photostability properties of dye-doped polymers. The influence on the material's properties of dye environment and sample ageing was studied.

Application of these materials to integrated solid-state dye laser sources was made. The lasing characteristics of the dye-matrix couples, as of efficiency, operating lifetime and distributed feedback tuning range, were measured.

The comparison of the dye-doped polymer thin films material characterization and system performance measurements enables us to identify the parameters determining the lasing characteristics. In particular, the presence of a strong residual absorption in the fluorescence band lowers the lasing efficiency of the materials. Also, a good thermal conductivity in the material leads to higher operating lifetimes by limiting dye thermodegradation. Compromises must be made between the rigidity of the matrix, which enhances gain, but also leads to higher propagation losses in the material.