



UNIVERSITÉ
PARIS-SUD 11



Étude de matériaux polymères,
organiques et organo-minéraux,
dopés par des colorants organiques –
Application à la réalisation
de sources laser intégrées.

Hélène Goudket

Sous la direction de **Michael Canva**

Équipe Matériaux pour l'Optique Intégrée et Capteurs

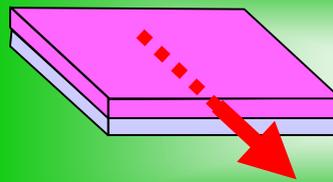
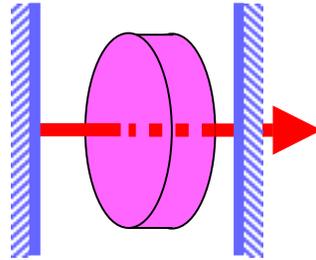
Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique

Contexte Scientifique

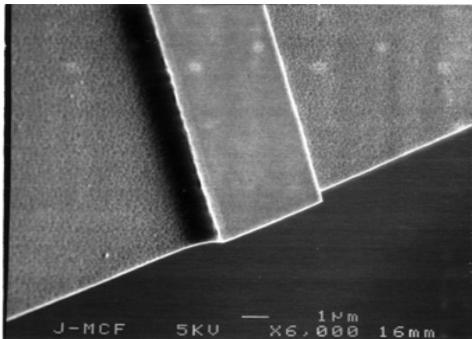
1967 : premier laser solide à base de polymère dopé

Dans les années 1980, nouveaux matériaux polymères de bonne qualité optique permirent le développement de sources laser à colorants solides

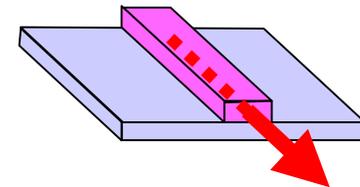
Échantillons massifs



Échantillons en couches minces



Échantillons en guide ruban (gravure RIE)



Objectifs

Matériaux
Synthèse
Dépôt
Gravure guides rubans

**Caractérisations
des matériaux**

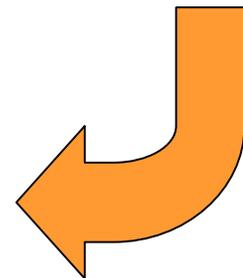
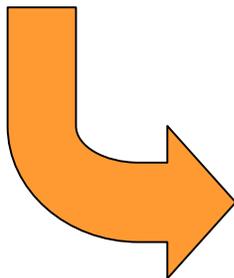
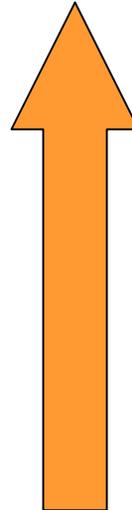
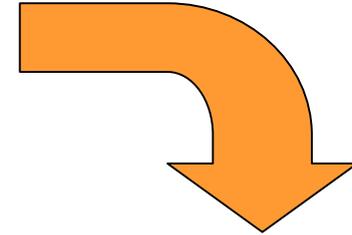
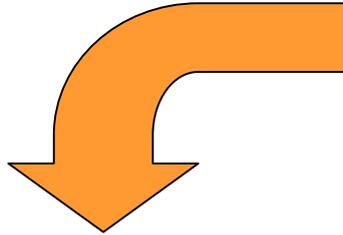
Absorption et fluorescence
Environnement - Vieillessement
Photostabilité

**Performances des
systèmes laser**

Émission - Accordabilité
Efficacité laser
Durée de vie

Corrélations

Position de l'émission
Efficacité laser et absorption résiduelle
Durée de vie laser et photostabilité



Plan de l'exposé

1. Description des matériaux

- a. Colorants et matrices
- b. Dépôt des échantillons

2. Paramètres étudiés

- a. Caractérisations matériaux (Spectres – Photostabilité)
- b. Étude système - Application aux lasers intégrés

3. Corrélation Caractérisations-Performances

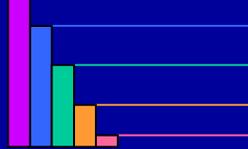
- a. Position de l'émission
- b. Absorption et efficacité laser
- c. Photostabilité et durée de vie laser

4. Accordabilité laser

- a. DFB dynamique
- b. DFB statique

5. Conclusions et perspectives

Plan de l'exposé



1. Description des matériaux

- a. Colorants et matrices
- b. Dépôt des échantillons

2. Paramètres étudiés

- a. *Caractérisations matériaux (Spectres – Photostabilité)*
- b. *Étude système - Application aux lasers intégrés*

3. Corrélation Caractérisations-Performances

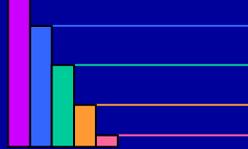
- a. *Position de l'émission*
- b. *Absorption et efficacité laser*
- c. *Photostabilité et durée de vie laser*

4. Accordabilité laser

- a. *DFB dynamique*
- b. *DFB statique*

5. Conclusions et perspectives

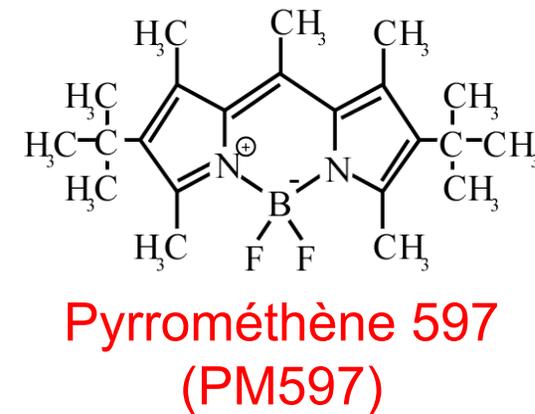
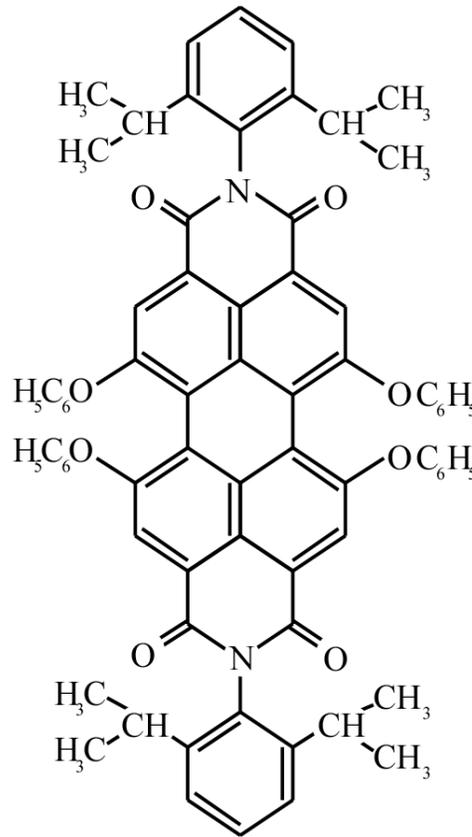
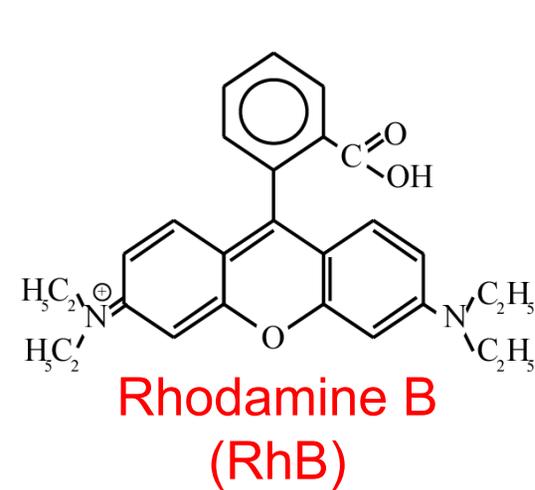
Description des colorants



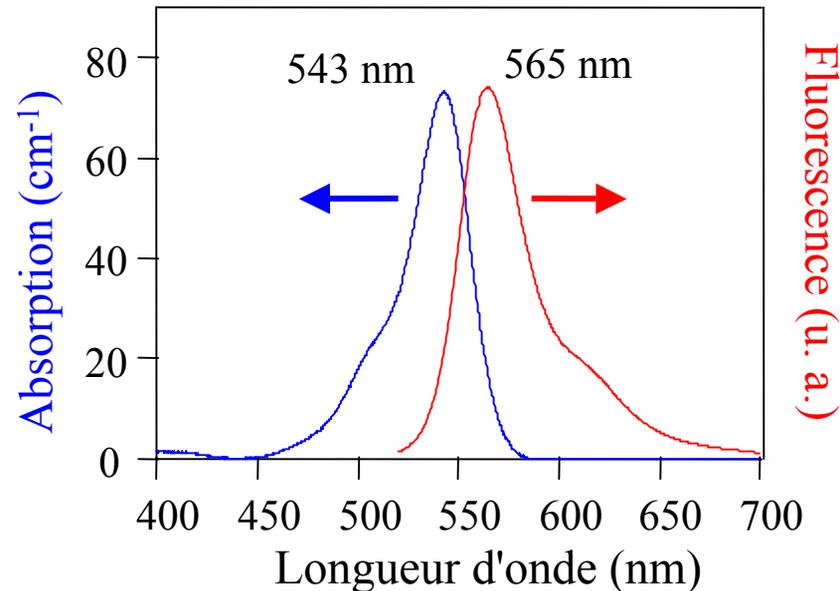
- modes de vibration
- doubles liaisons conjuguées



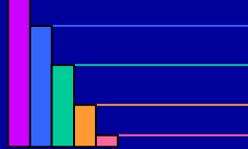
absorption et fluorescence dans le visible
sur des grandes plages de longueurs d'onde



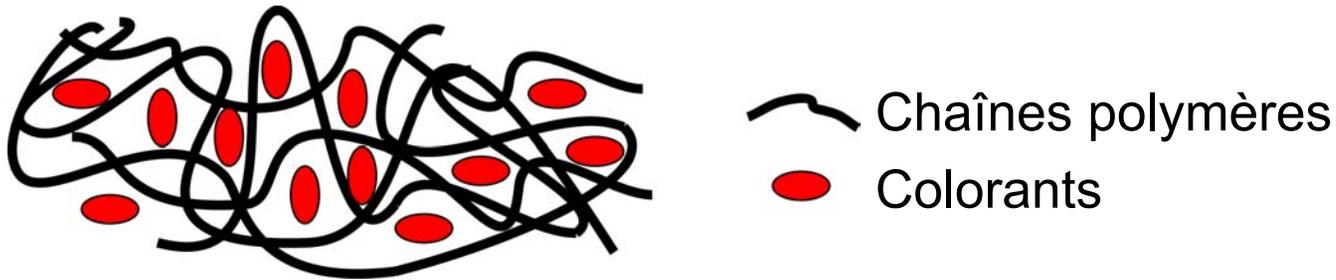
Rhodamine B
en solution d'éthanol



Dopage en matrice solide



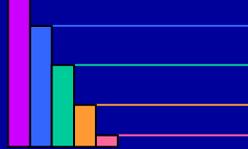
Dopage par système hôte-invité



- Colorants = invités (*concentration $10^{-2} - 10^{-3}$ mol/L*)
- Matrices = hôtes (*polymères organiques ou organo-minéraux*)

Pas de greffage covalent des colorants sur les matrices

Matrices plastiques



Matrices plastiques

Nom	Masse molaire moyenne (g/mol)	n	T _g (°C)
PMMA15	15.000	150	100
PMMA120	120.000	1200	114
PMMA350	350.000	3500	122
PVK	1739.2	9	200

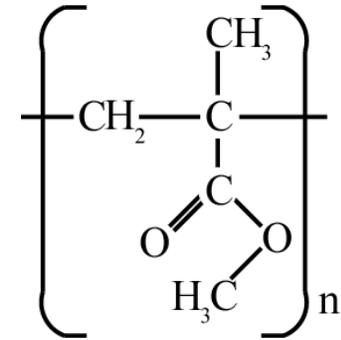
T_g = Température de transition vitreuse

T > T_g : mou et flexible (comme du caoutchouc)

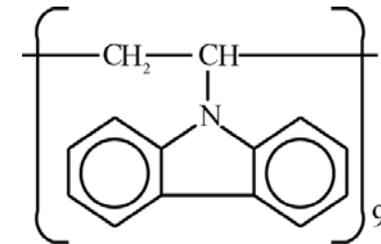
T < T_g : dur et cassant (comme du verre)

- chaînes linéaires
- état vitreux

(MMA)_n

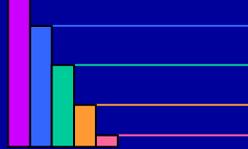


PVK



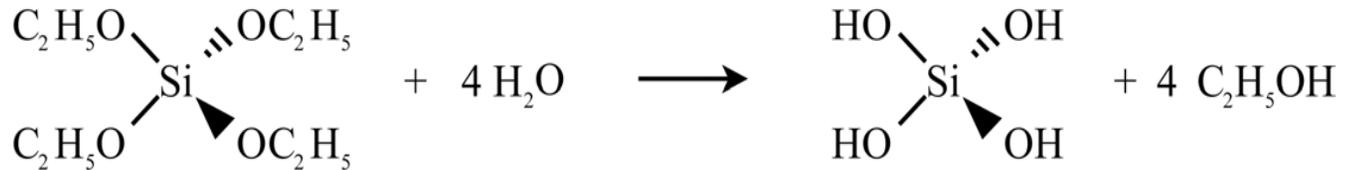
Variation de rigidité

Matrices sol-gels

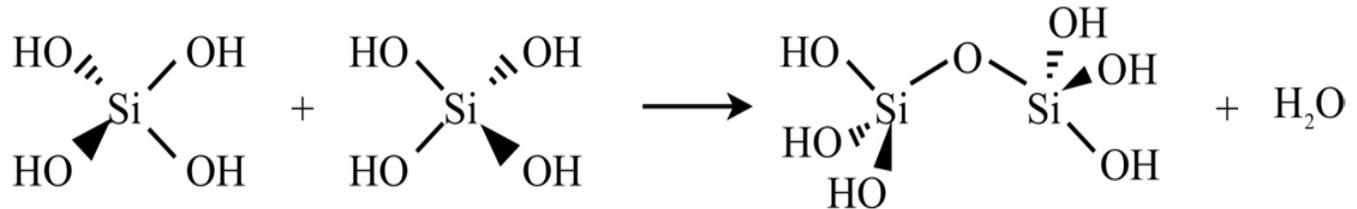


Synthèse sol-gel : cas du tetraethoxysilane

Hydrolyse :



Condensation :



Agrégation : unités d'une dizaine de Si → amas → squelette

Gélification : augmentation de viscosité → gel

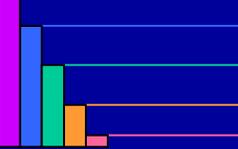
Matrices sol-gels R-(triethoxysilane)

Nom	Groupement R
MTEOS	CH ₃ -
VTEOS	CH ₂ =CH -
PhiTEOS	C ₆ H ₅ -
TCPTEOS	HS-C=N-(CH ₂) ₃ -

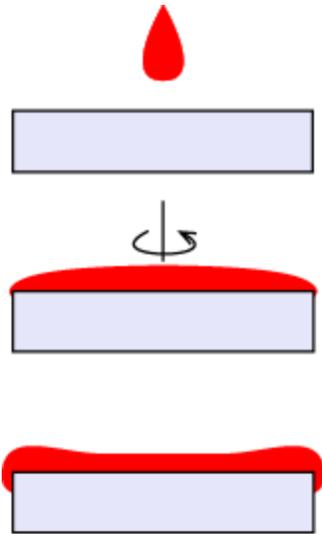
- R non hydrolysable
- réseau tridimensionnel
- propriétés du verre

Variation de rigidité et composition

Dépôt des couches minces

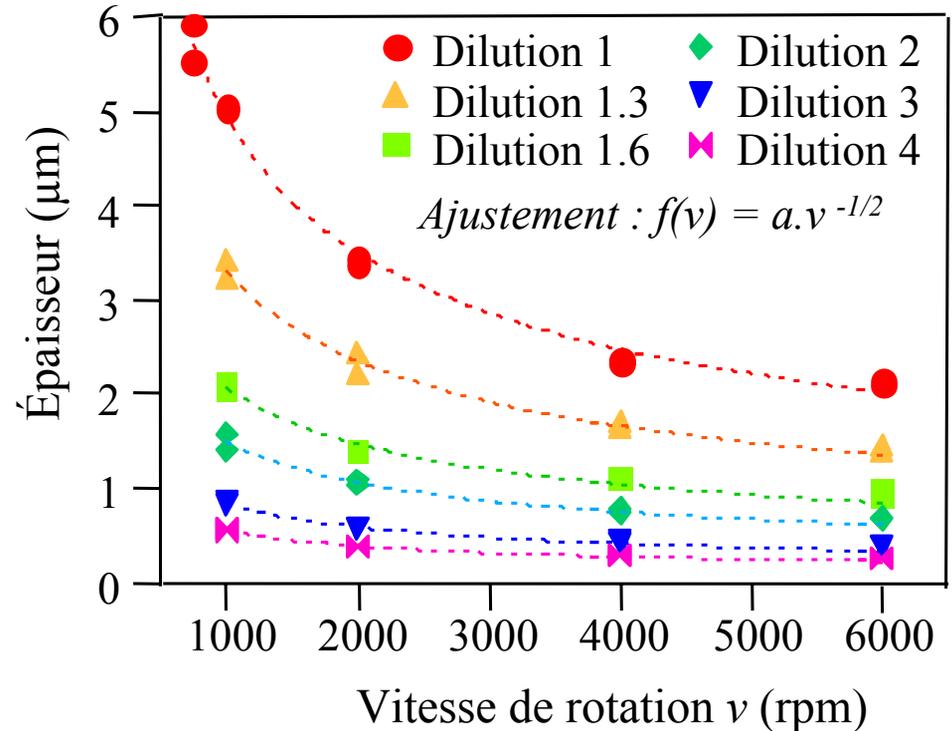
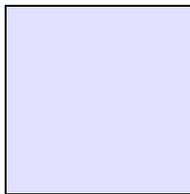


Dépôt à la tournette



Substrats 25x25 mm²

- Verre
- Silice



Contrôle de l'épaisseur
- viscosité de la solution
- vitesse de rotation

Couples colorants-matrices

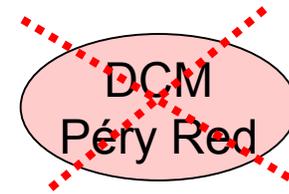
14 couples colorant-matrice étudiés

- 6 colorants dopés dans
- 2 matrices sol-gels
- 4 matrices plastiques

	TCPTEOS	PhiTEOS	PMMA15	PMMA120	PMMA350	PVK
RhB	●	▲	✕	■	◆	
Rh6G	○	△				
PM597	⊙		✕	▣	◆	▼
DCM				⊗		
Péry Red				▣		



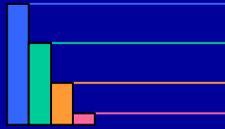
Indice de réfraction trop faible pour former une couche guidante



Non solubles dans les sols

Nous avons aussi étudié des mélanges de RhB et Péry Red dopés dans du PMMA120

Plan de l'exposé



1. Description des matériaux

- a. Colorants et matrices
- b. Dépôt des échantillons

2. Paramètres étudiés

- a. Caractérisations matériaux (Spectres – Photostabilité)
- b. Étude système - Application aux lasers intégrés

3. Corrélation Caractérisations-Performances

- a. Position de l'émission
- b. Absorption et efficacité laser
- c. Photostabilité et durée de vie laser

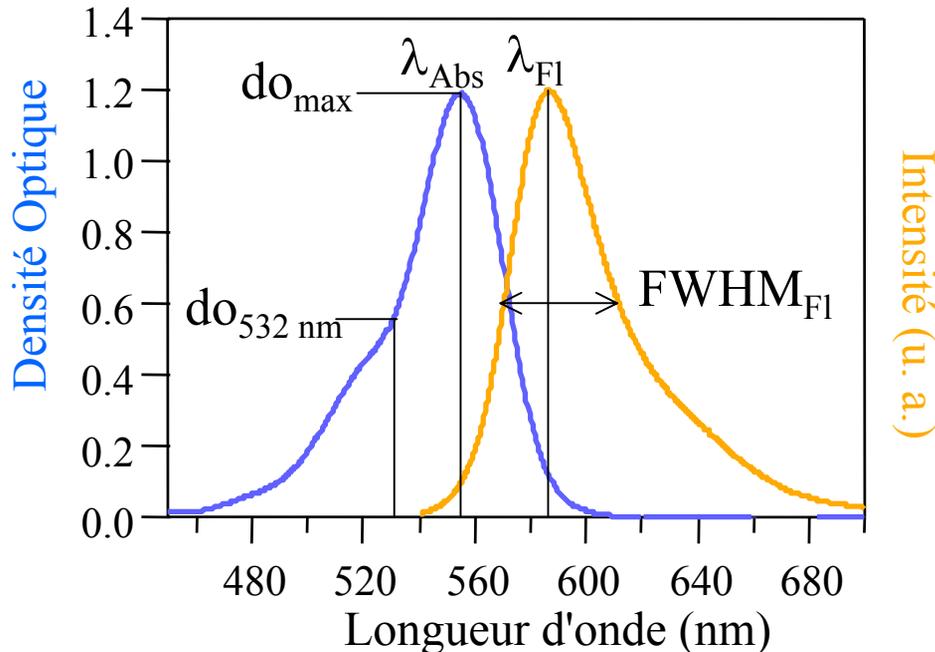
4. Accordabilité laser

- a. DFB dynamique
- b. DFB statique

5. Conclusions et perspectives

Analyses spectrales linéaires

- Spectre d'absorption
- Spectre de fluorescence



Absorption

- λ_{Abs}
- do_{max}
- $do_{532\text{ nm}}$

- ⇒ - Efficacité de pompage
- Pertes par absorption à λ_L

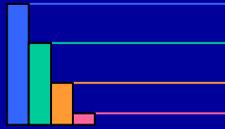
Fluorescence

- λ_{Fl}
- $FWHM_{Fl}$

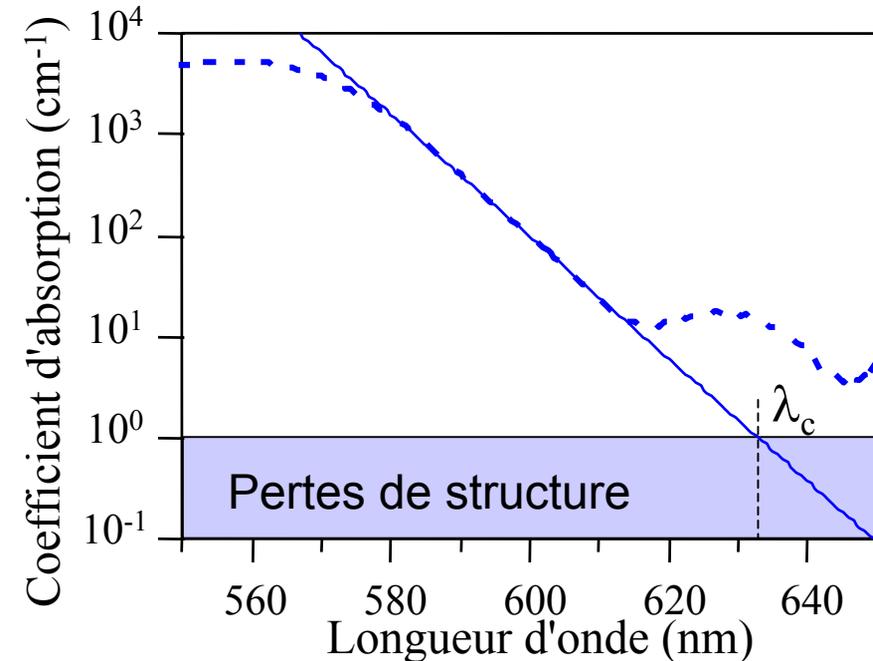
- ⇒ Gain et accordabilité laser

Influence de l'environnement et des conditions de dépôt
Étude du vieillissement des matériaux

Absorption résiduelle



Spectre pris dans l'épaisseur, mais propagation longitudinale de l'ordre du cm
Extrapolation de l'absorption sous le seuil de détection du spectromètre



-- courbe expérimentale
— ajustement linéaire

$$\text{Coefficient d'absorption} = \frac{\text{Densité Optique}}{\text{Épaisseur (cm)}}$$

Coefficient d'absorption résiduelle
extrapolé à grandes λ

⇒ influence sur
l'efficacité laser

Pertes de propagation dues à structure en couche mince estimées: 0.1 - 1 cm⁻¹
 $\lambda > \lambda_c$ (longueur d'onde de coupure) ⇒ absorption résiduelle négligeable

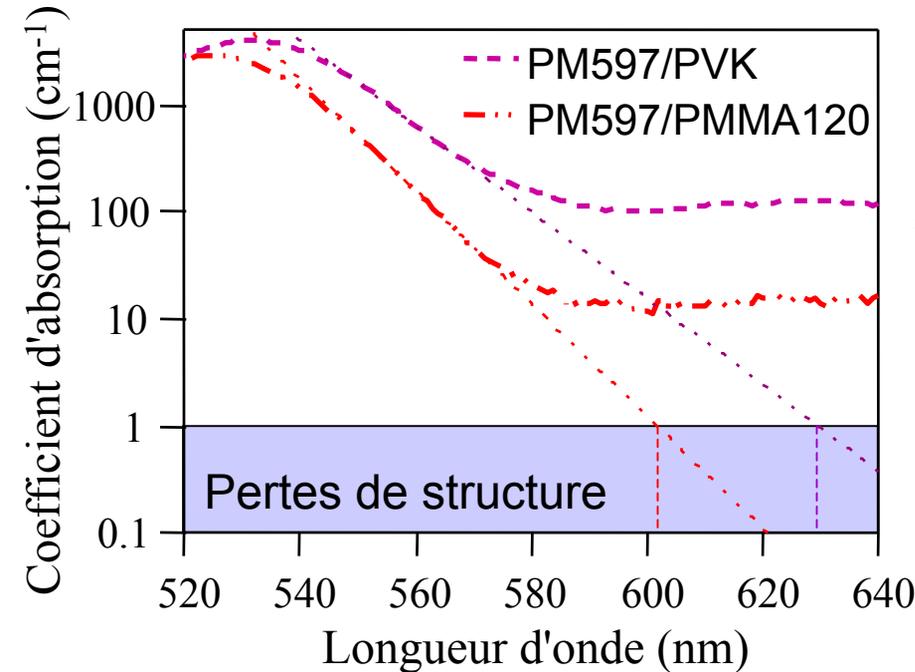
Le Duff A.-C. et al.
Applied Optics **39**,
p. 947 (2000)

Pertes par absorption extrapolées à λ
Définition de λ_c

Absorption résiduelle



Spectre pris dans l'épaisseur, mais propagation longitudinale de l'ordre du cm
Extrapolation de l'absorption sous le seuil de détection du spectromètre



- - - courbe expérimentale

— ajustement linéaire

$$\text{Coefficient d'absorption} = \frac{\text{Densité Optique}}{\text{Épaisseur (cm)}}$$

Coefficient d'absorption résiduelle
extrapolé à λ

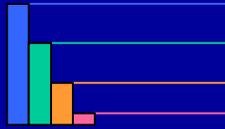
⇒ influence sur
l'efficacité laser

Pertes de propagation dues à structure en couche mince estimées: 0.1 - 1 cm⁻¹
 $\lambda > \lambda_c$ (longueur d'onde de coupure) ⇒ absorption résiduelle négligeable

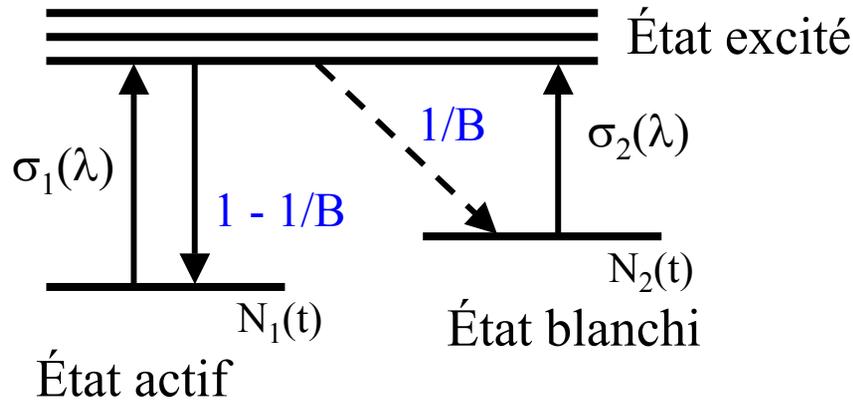
Le Duff A.-C. et al.
Applied Optics **39**,
p. 947 (2000)

Pertes par absorption extrapolées à λ
Définition de λ_c

Photostabilité – principe



Mécanisme de dégradation à 1 photon

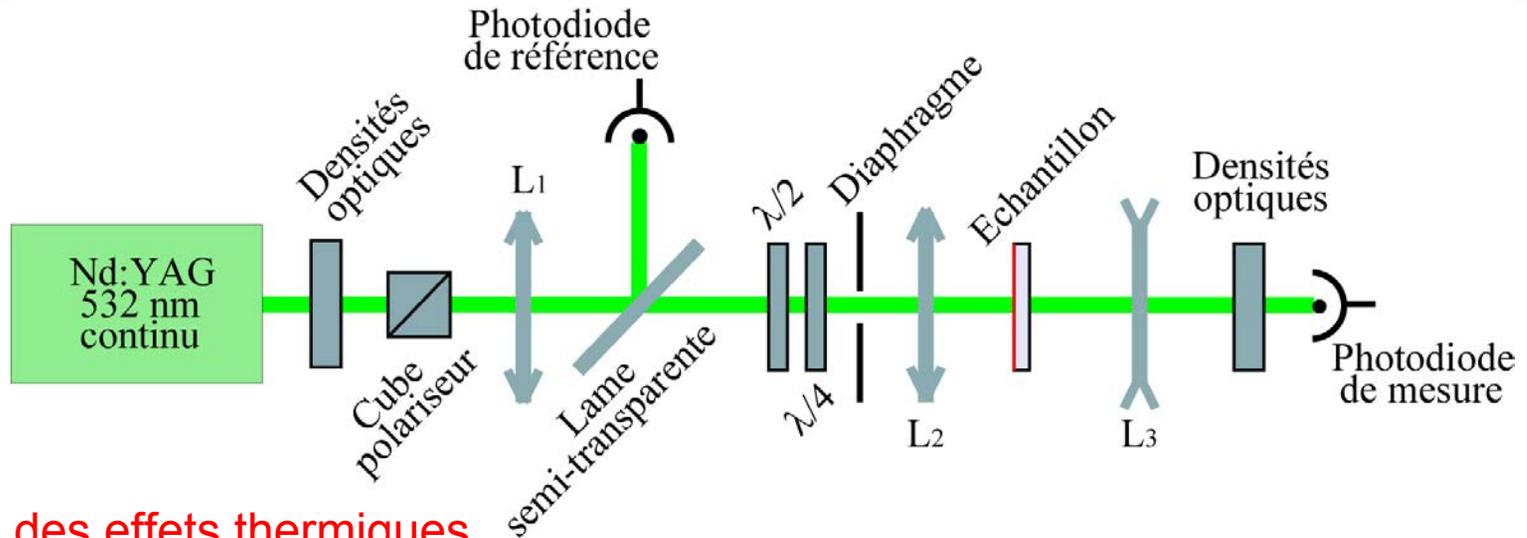
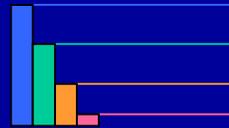


Probabilité $1/B$ de se désexciter de manière irréversible dans un état inactif pour l'application

Sous éclairage continu,
la population de colorants à l'état actif
diminue au cours du temps
par dégradation irréversible dans un état blanchi

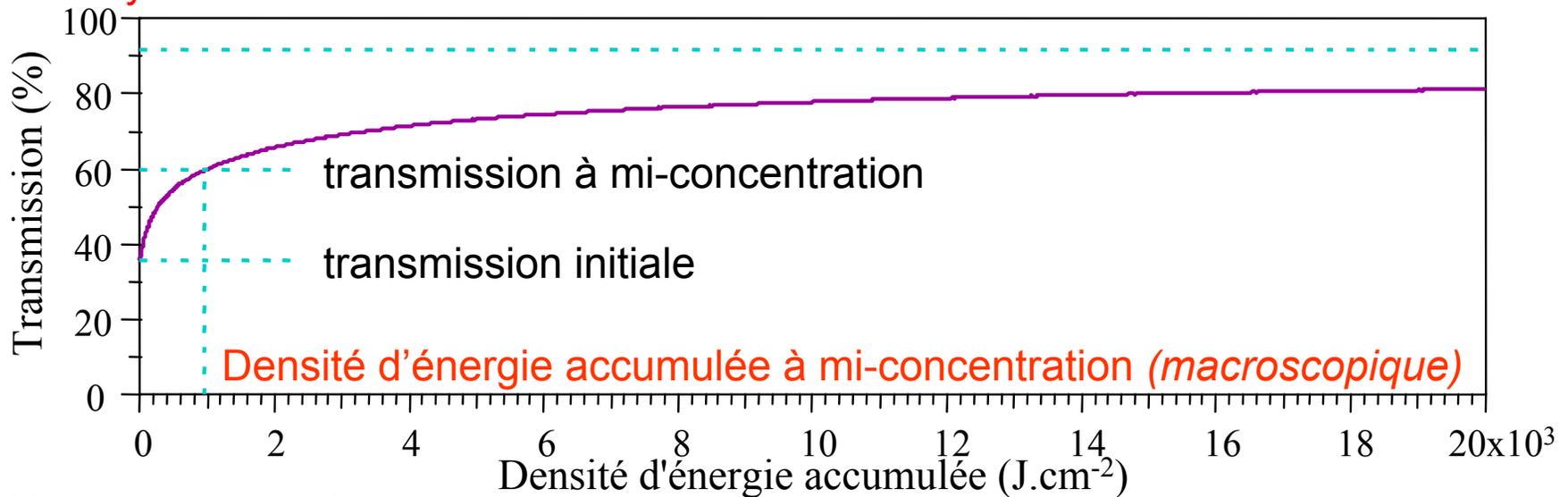
**Évaluation du nombre moyen B de cycles
excitation-désexcitation (*paramètre microscopique*)**

Photostabilité – montage

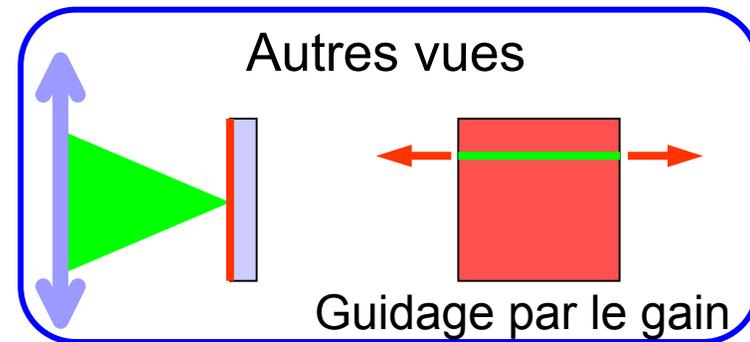
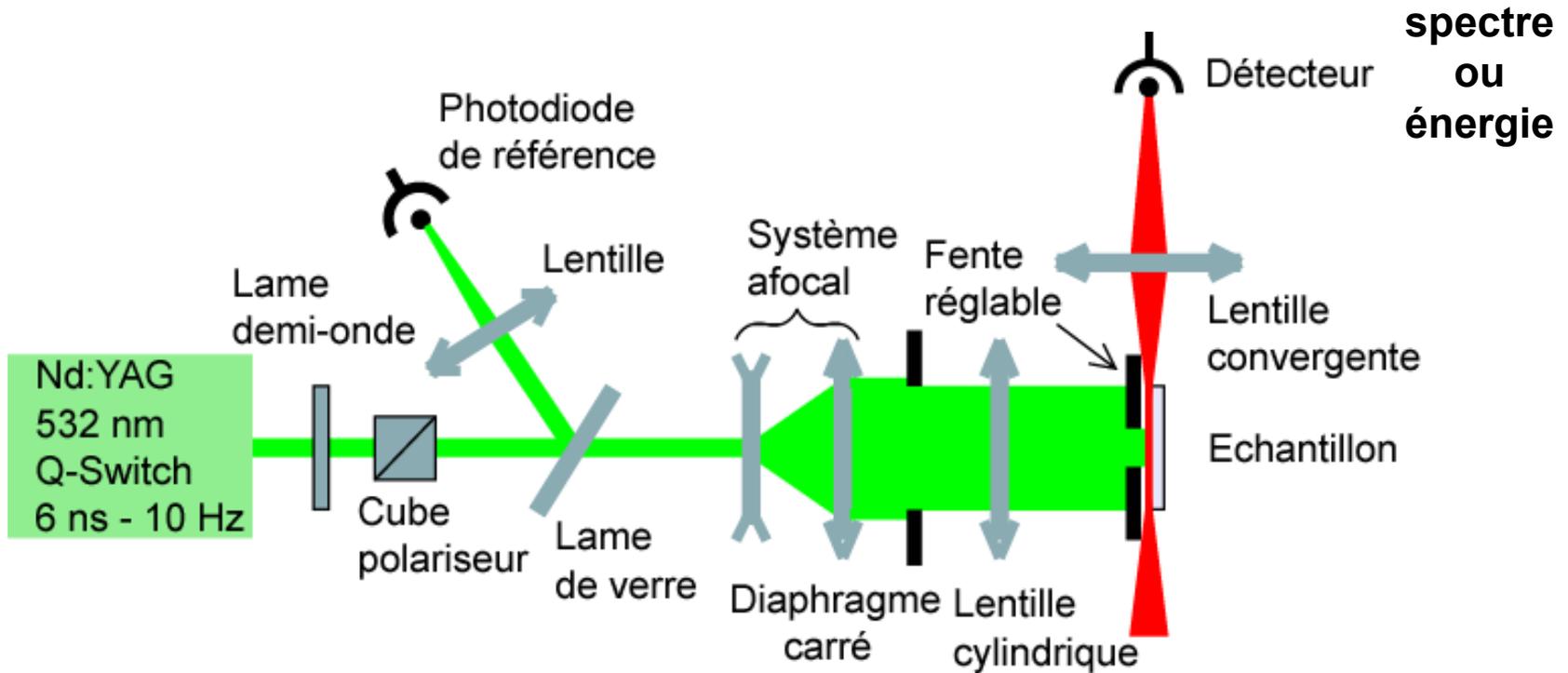
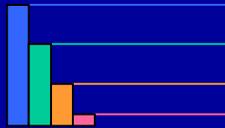


Affranchis des effets thermiques
avec P_{moy} suffisamment faible

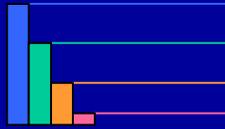
transmission finale = transmission du substrat



Application laser – montage



Performances laser



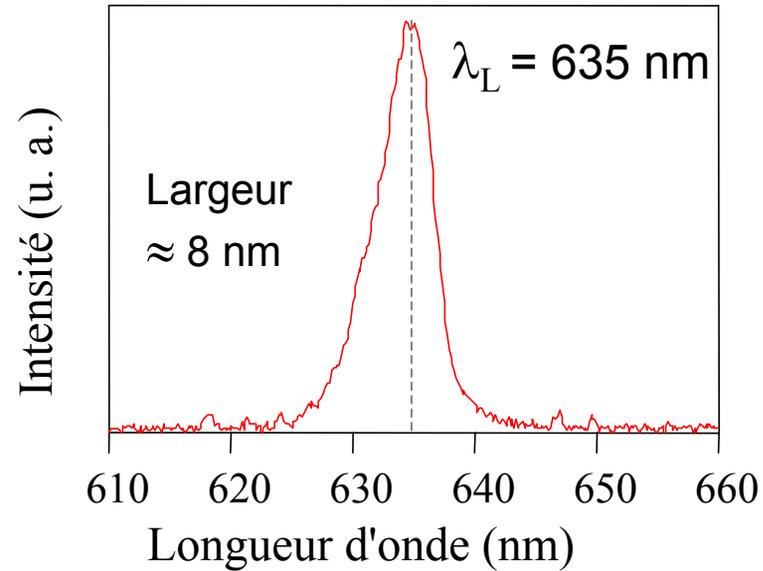
Paramètres étudiés

Spectre d'émission

- λ_L

RhB/TCPTEOS
Épaisseur 2.3 μm

Spectre d'émission



Performances laser



Paramètres étudiés

Spectre d'émission

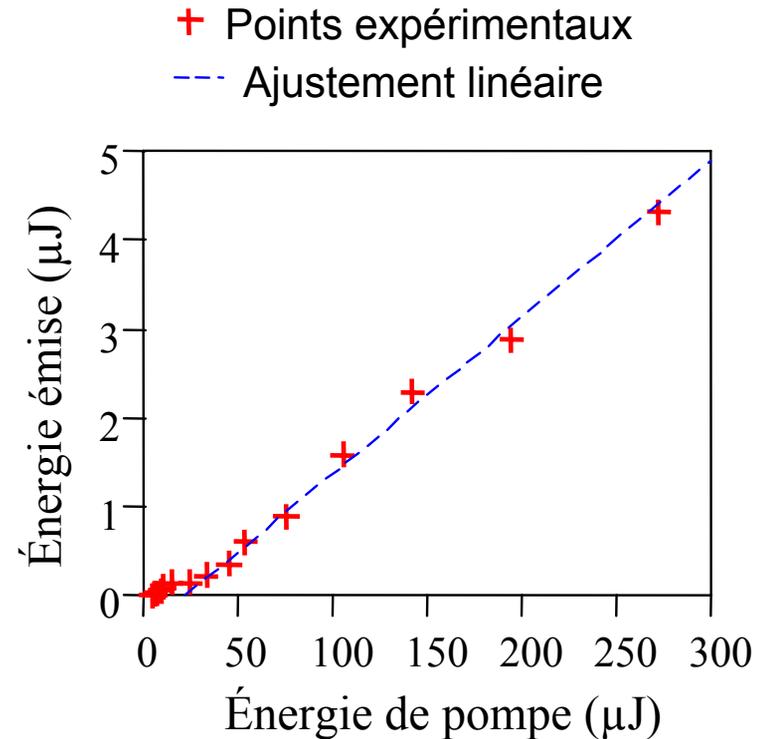
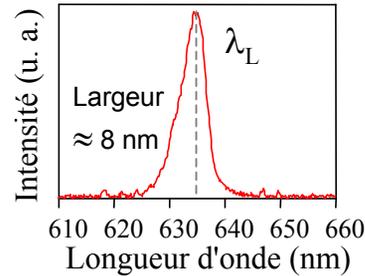
• λ_L

Rendement laser

RhB/TCPTEOS

Épaisseur 2.3 μm

Spectre d'émission

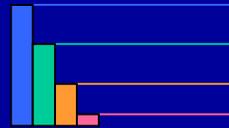


Rendement

$\approx 1.8\%$

Seuil ≈ 22 μJ

Performances laser



Paramètres étudiés

Spectre d'émission

• λ_L

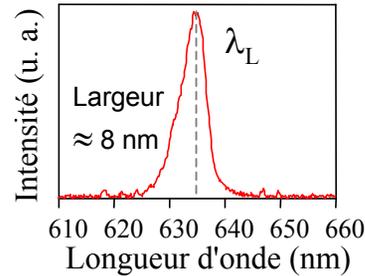
Rendement laser

Durée de vie

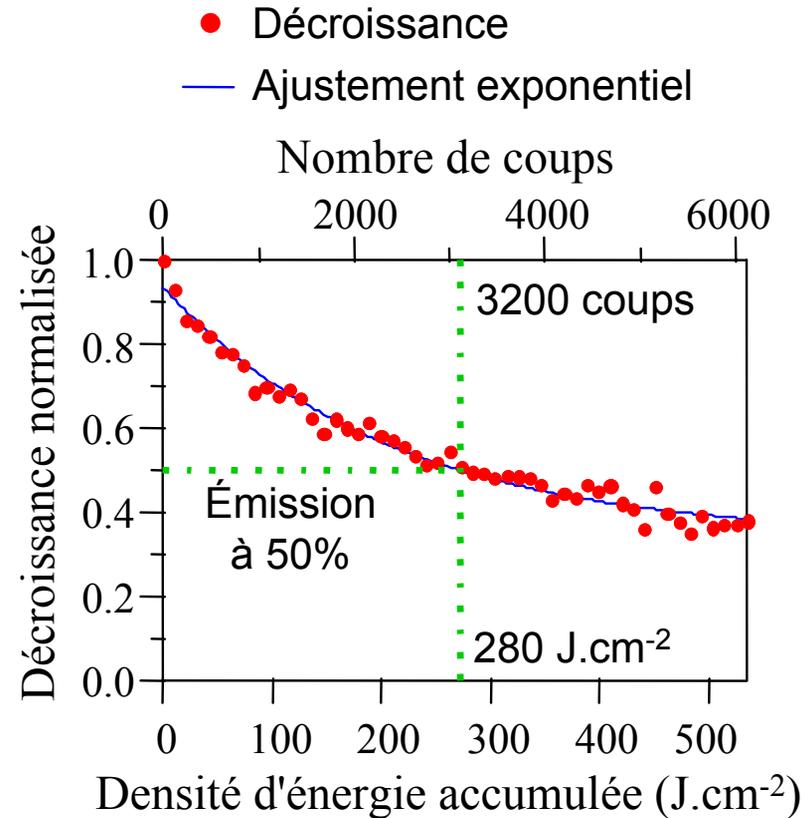
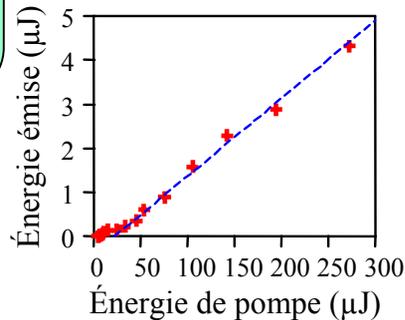
RhB/TCPTEOS

Épaisseur 2.3 μm

Spectre d'émission



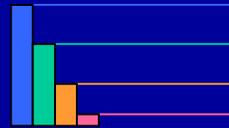
Rendement laser



Durée de vie

densité d'énergie accumulée
à 50% de l'émission initiale

Performances laser



Paramètres étudiés

Spectre d'émission

- λ_L

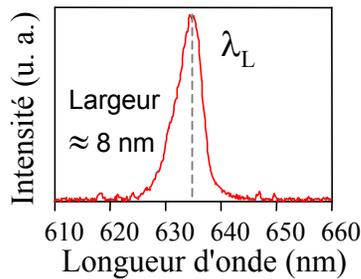
Rendement laser

Durée de vie

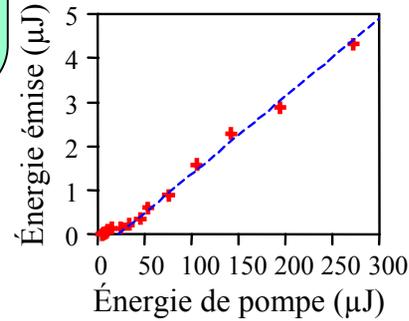
RhB/TCPTEOS

Épaisseur 2.3 μm

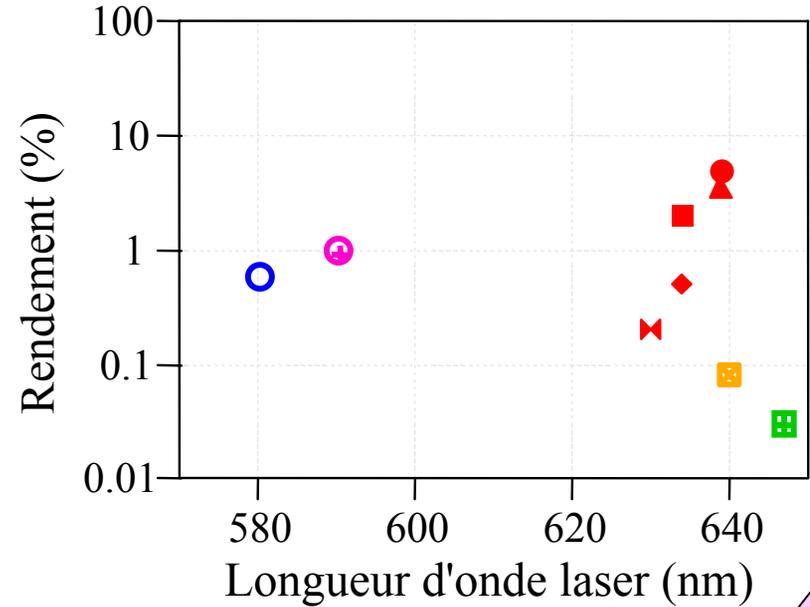
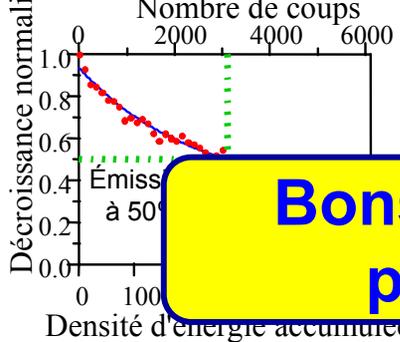
Spectre d'émission



Rendement laser



Durée de vie



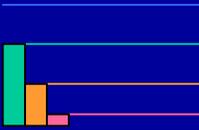
Rendements obtenus dans la littérature

Utilisation du DFB
Rendement > au guidage par le gain

	TCPTEOS	PhITEOS	PMMA15	PMMA120	50
RhB	●	▲	✕	■	◆
Rh6G	○				

Bons résultats d'efficacité laser par rapport à la littérature

Plan de l'exposé



1. Description des matériaux

- a. Colorants et matrices
- b. Dépôt des échantillons

2. Paramètres étudiés

- a. Caractérisations matériaux (Spectres – Photostabilité)
- b. Étude système - Application aux lasers intégrés

3. Corrélation Caractérisations-Performances

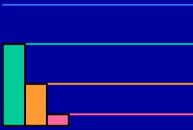
- a. Position de l'émission
- b. Absorption et efficacité laser
- c. Photostabilité et durée de vie laser

4. Accordabilité laser

- a. DFB dynamique
- b. DFB statique

5. Conclusions et perspectives

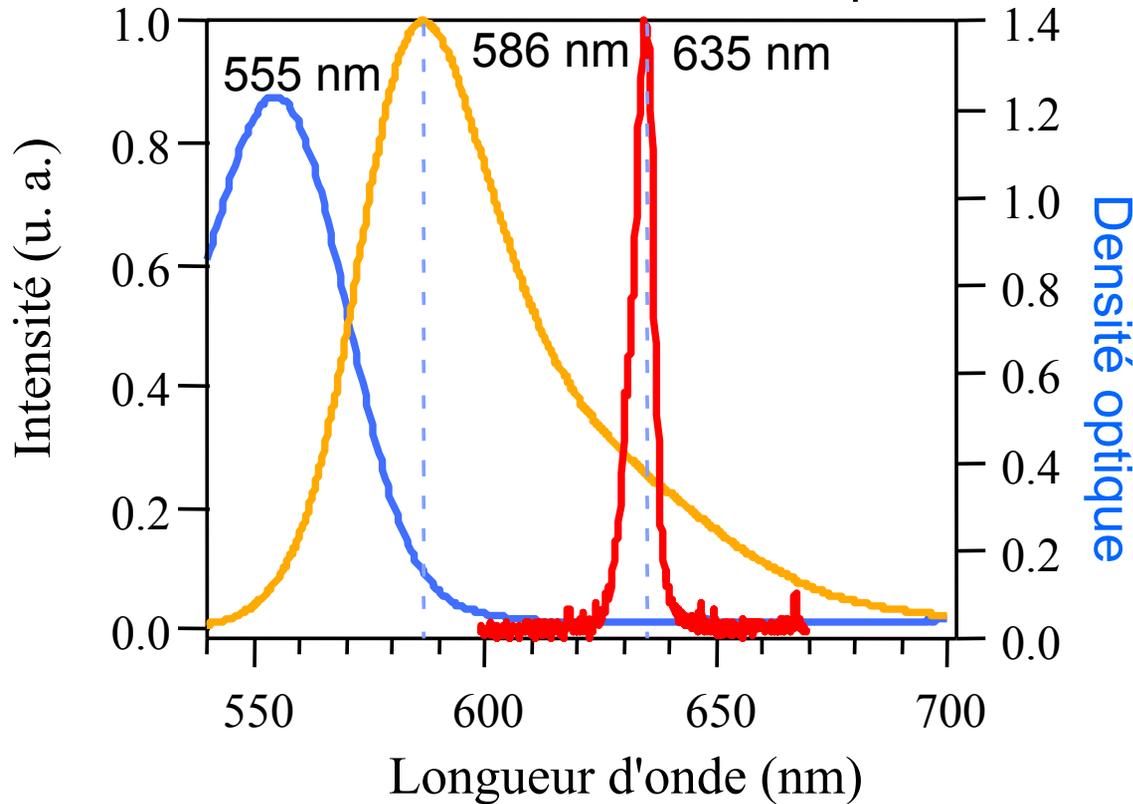
Position de l'émission laser



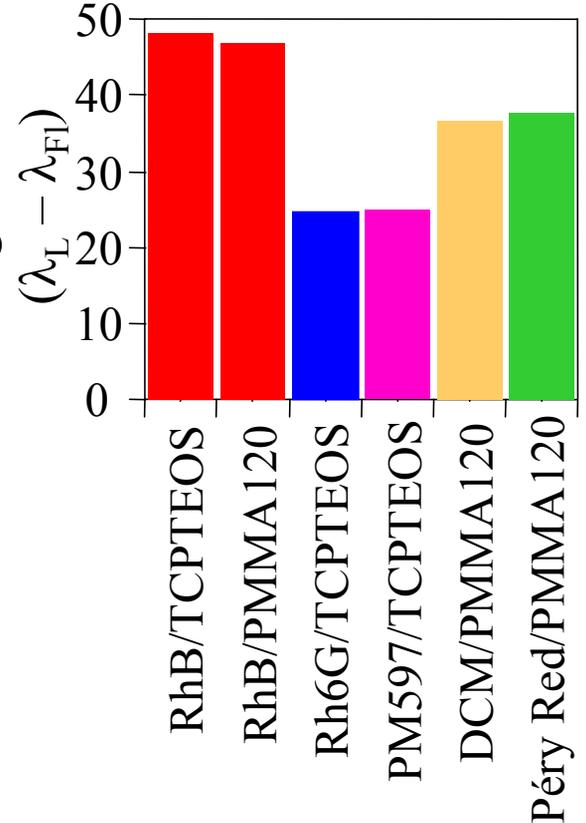
RhB/TCPTEOS

Épaisseur 2.3 μm

- Fluorescence
- Pic laser
- Absorption

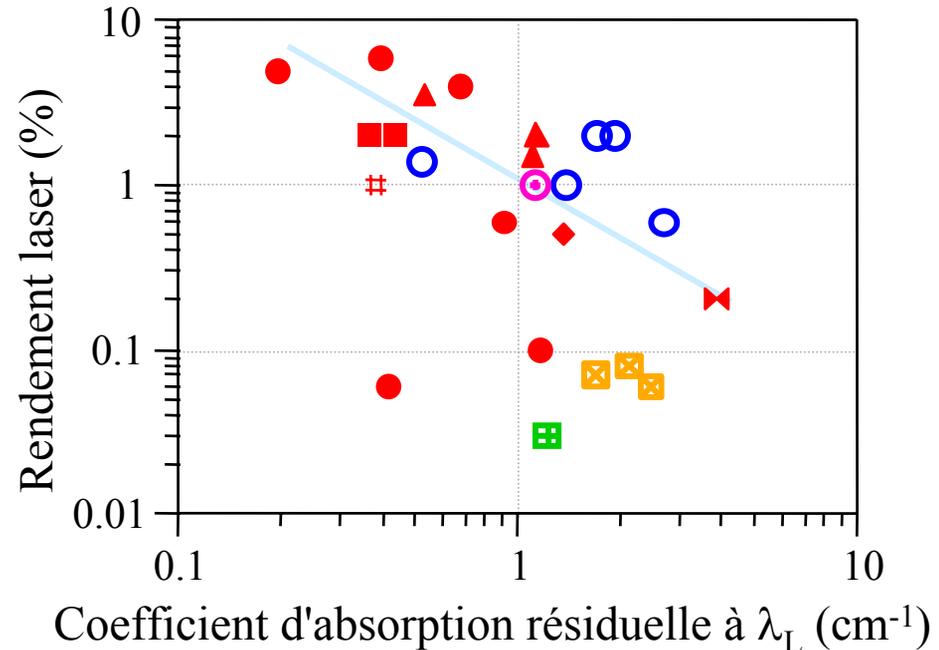
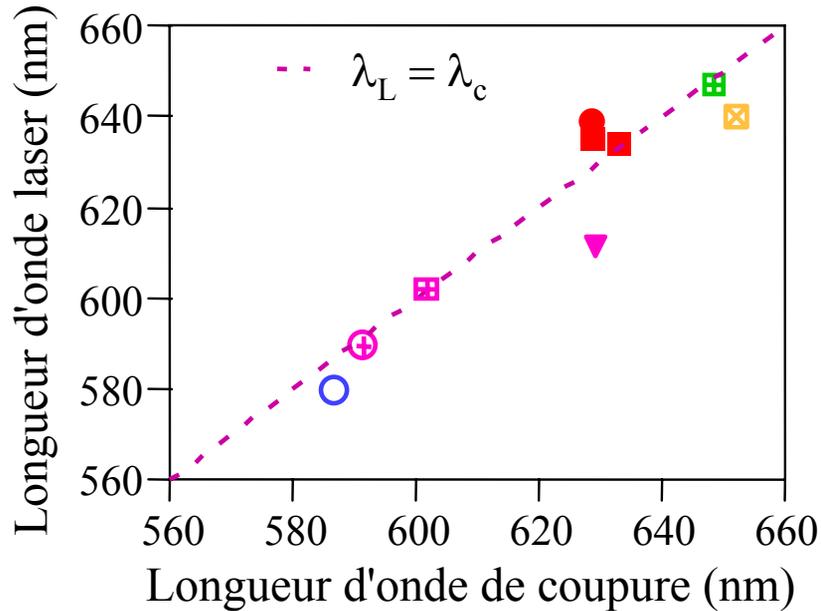
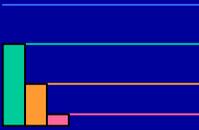


Écart longueurs d'onde



Pic laser éloigné du pic de fluorescence
Importance de l'absorption

Absorption et laser

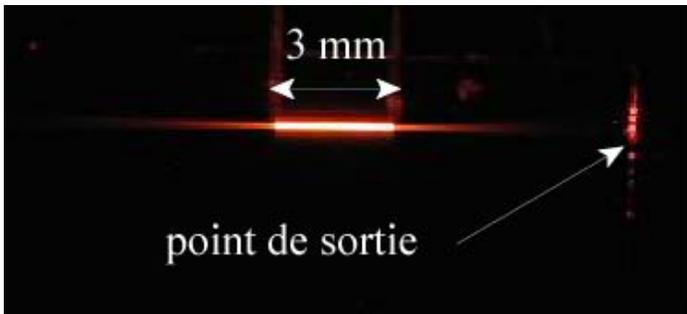
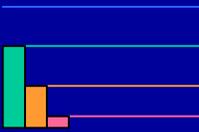


Absorption résiduelle à λ_L augmente
 ⇒ Efficacité laser diminue

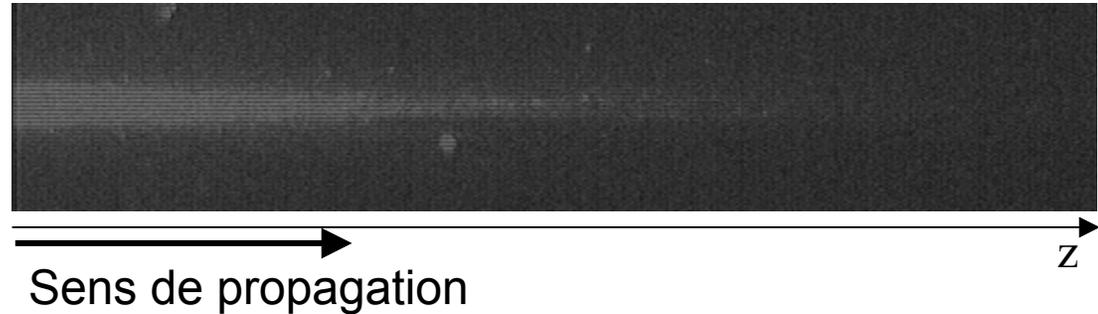
Détermination de λ_c à $\text{Abs} = 1 \text{ cm}^{-1}$
 permet de prévoir λ_L de l'échantillon

	TCPTEOS	PhITEOS	PMMA15	PMMA120	PMMA350	PVK
RhB	●	▲	✕	■	◆	
Rh6G	○					
PM597	⊕			⊞		▼
DCM				⊞		
Péry Red				⊞		

Pertes de propagation

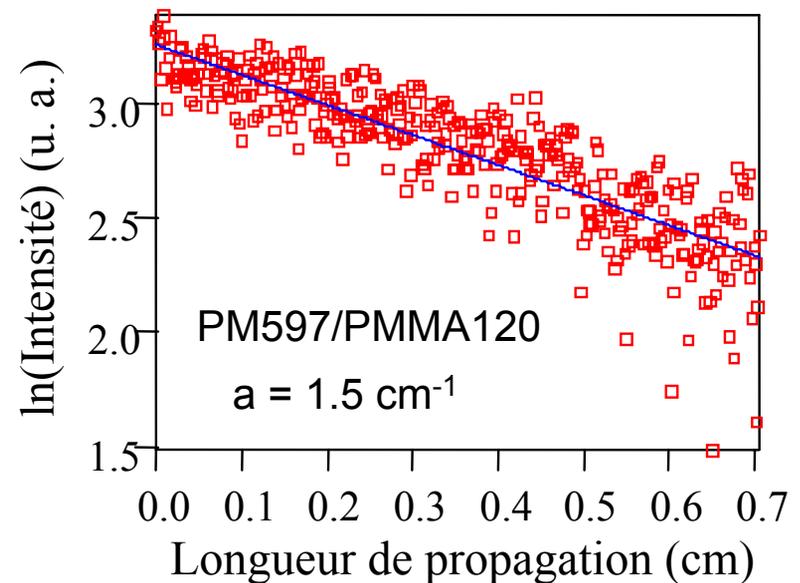


Mesures de pertes de propagation à λ_L



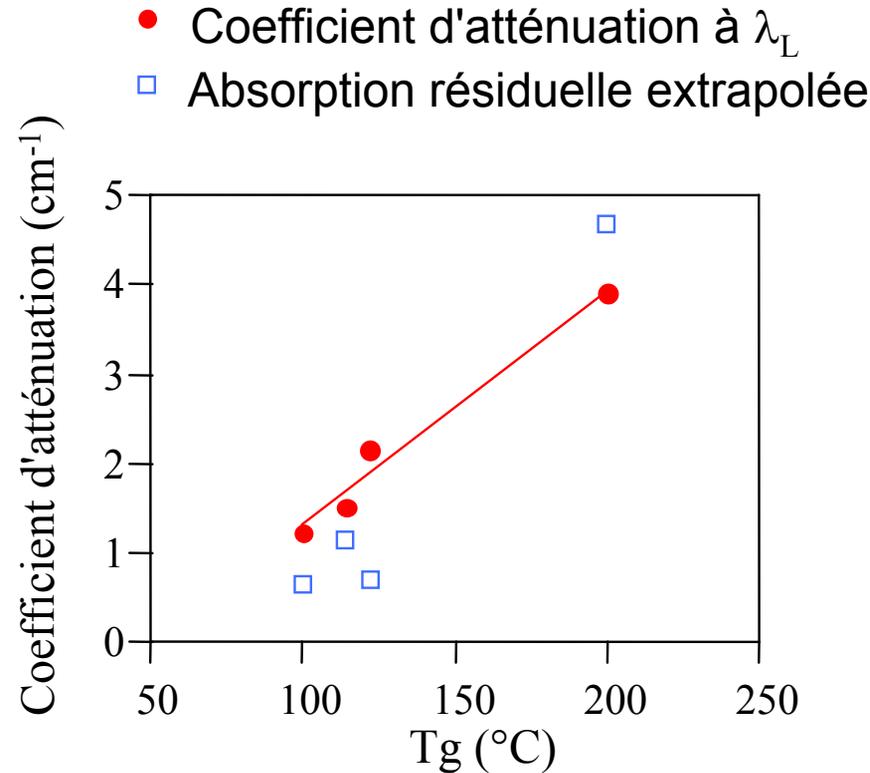
$$I(z) = I_0 e^{-az}$$

L'intensité diffusée proportionnelle
à l'intensité qui se propage
dans la couche mince
⇒ atténuation de la lumière
au cours de sa propagation



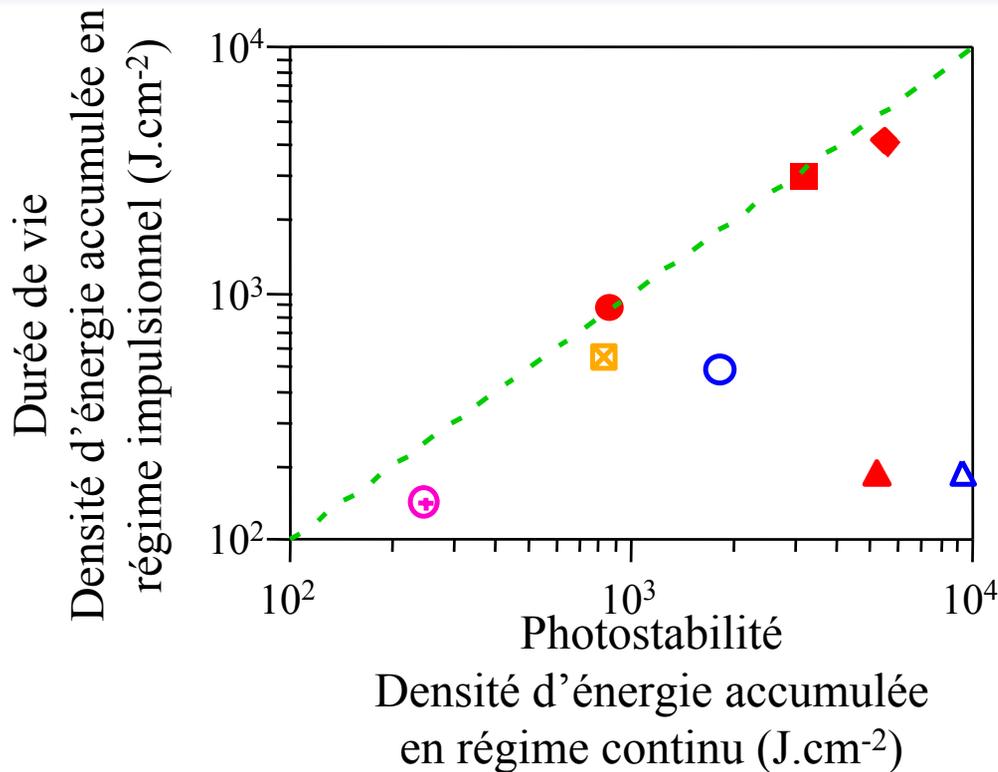
Pertes – rigidité de la matrice

Influence du Tg sur le coefficient d'atténuation



Rigidité de la matrice augmente
⇒ Pertes de propagation augmentent

Durée de vie et photostabilité



	TCPTEOS	PhiTEOS	PMMA120	PMMA350
RhB	●	▲	■	◆
Rh6G	○	△		
PM597	⊕			
DCM			⊗	

-- Pente = 1

PhiTEOS

- mauvaise conductivité thermique ?
- dommages à la matrice dûs aux fortes puissances crêtes ?

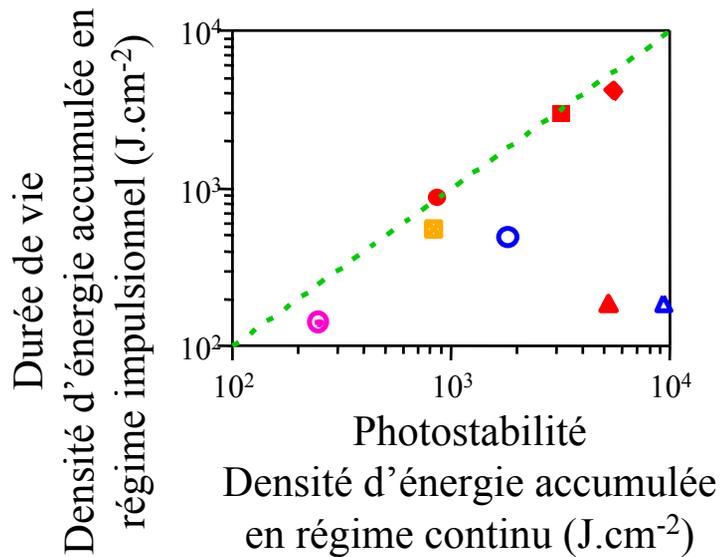
• Sur la droite, même mécanisme de dégradation

⇒ dégradation à 1 photon

• Sous la droite, performances < en régime impulsif

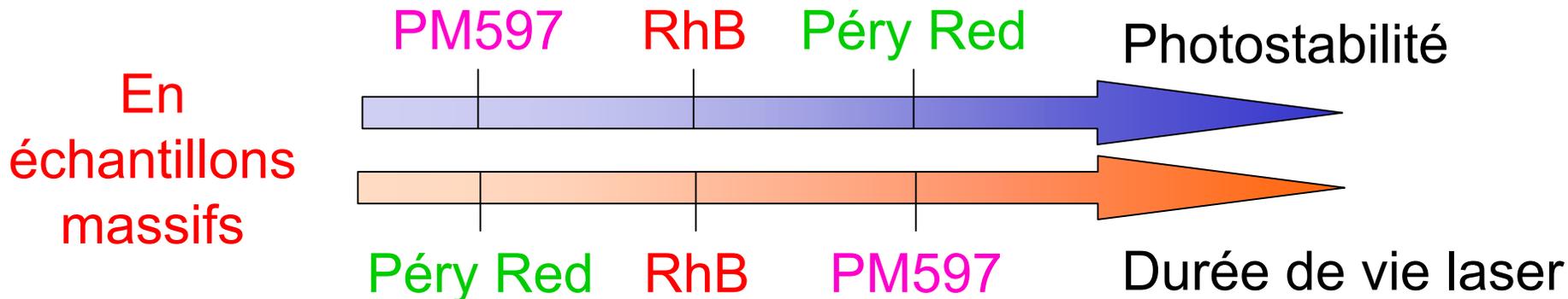
Pas de thermodégradation en couches minces ≠ massifs
Photostabilité ⇒ prévoir durée de vie laser

Durée de vie et photostabilité



	TCPTEOS	PHITEOS	PMMA120	PMMA350
RhB	●	▲	■	◆
Rh6G	○	△		
PM597	⊙			
DCM			⊠	

-- Pente = 1



Pas de thermodégradation en couches minces ≠ massifs
Photostabilité ⇒ prévoir durée de vie laser

Plan de l'exposé



1. Description des matériaux

- a. Colorants et matrices
- b. Dépôt des échantillons

2. Paramètres étudiés

- a. Caractérisations matériaux (Spectres – Photostabilité)
- b. Étude système - Application aux lasers intégrés

3. Corrélation Caractérisations-Performances

- a. Position de l'émission
- b. Absorption et efficacité laser
- c. Photostabilité et durée de vie laser

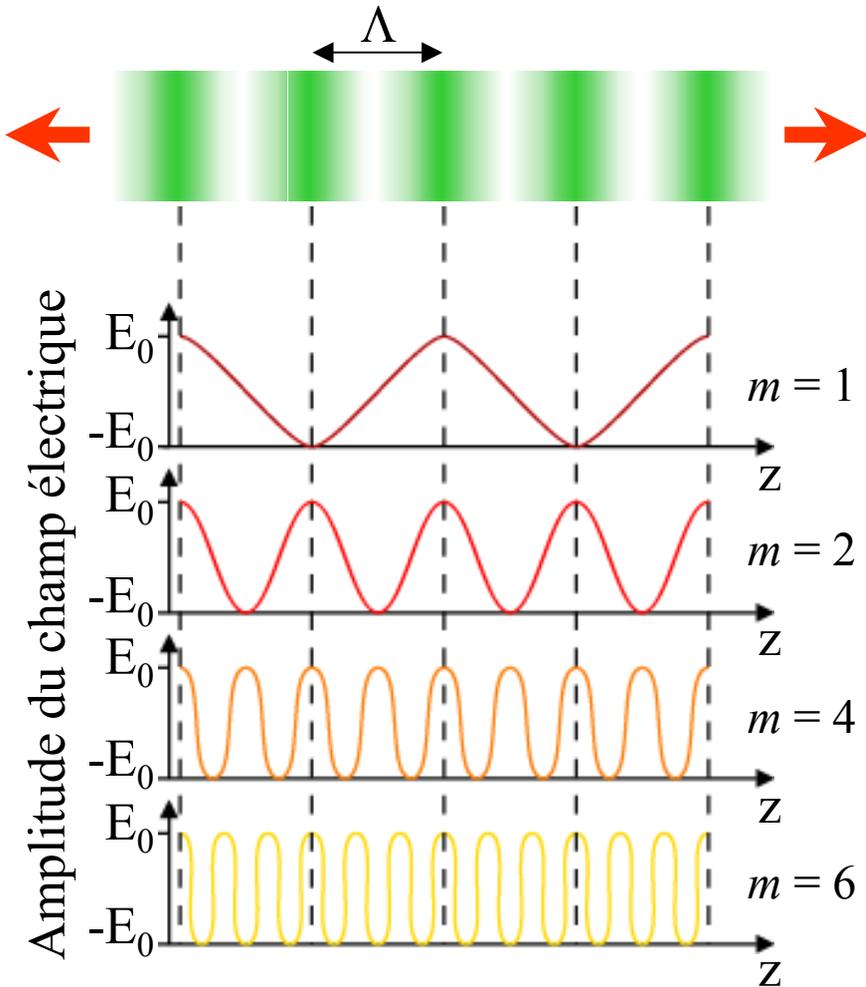
4. Accordabilité laser

- a. DFB dynamique
- b. DFB statique

5. Conclusions et perspectives

Rétroaction distribuée (DFB)

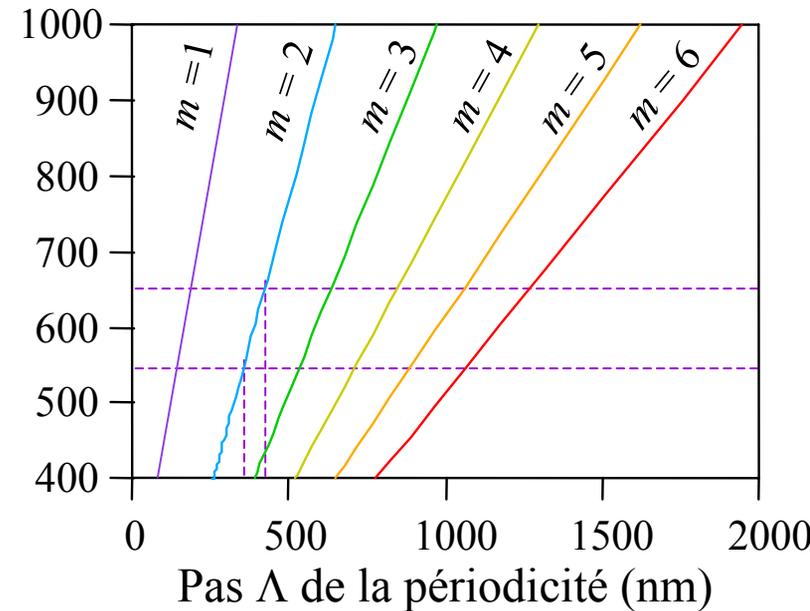
Périodicité dans le matériau



Relation de Bragg :

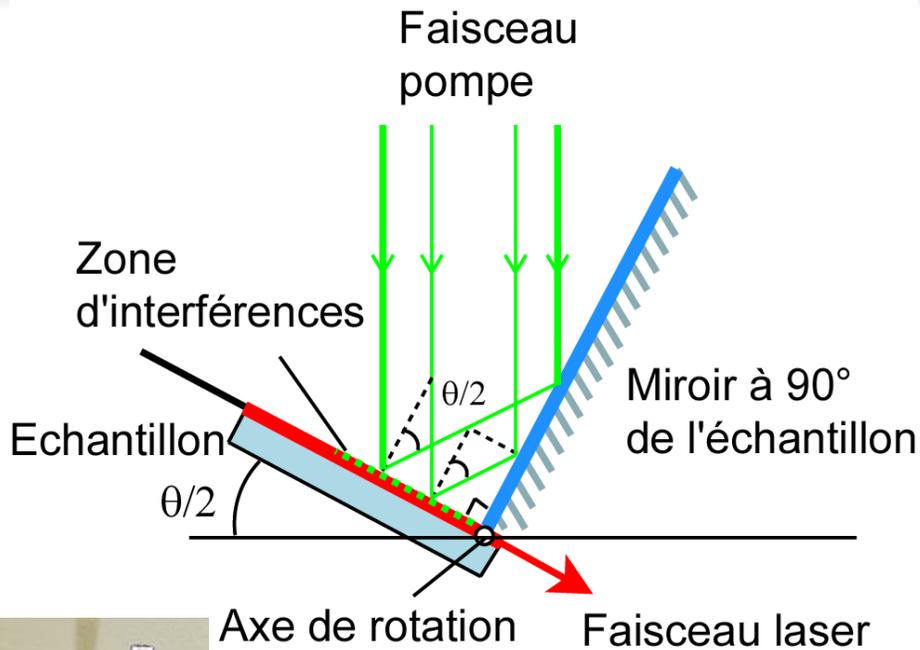
$$\lambda_{Lm} = N \lambda_m = 2N \Lambda / m$$

Longueur d'onde laser λ_L (nm)

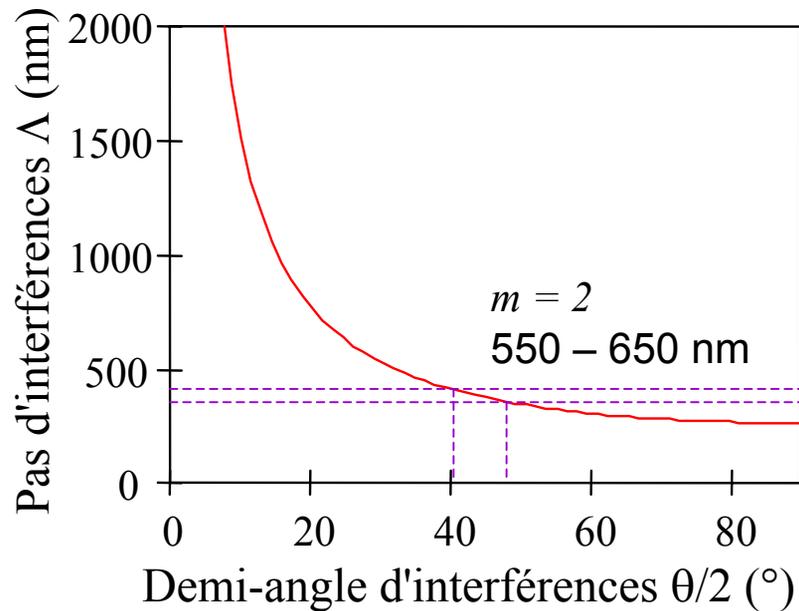


Ordre $m = 2$

DFB dynamique – montage

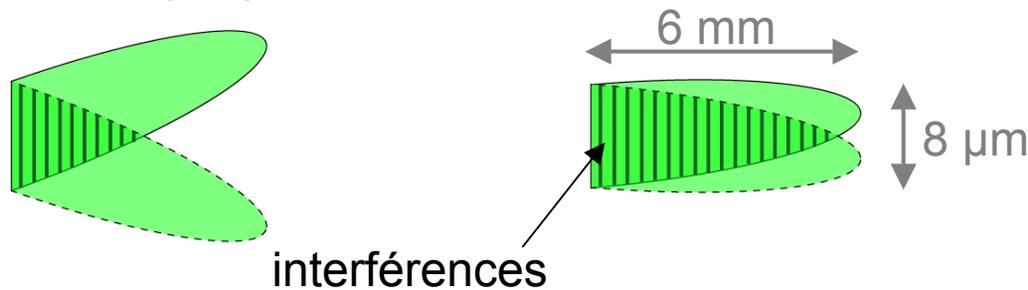


$$\Lambda = \lambda_p / (2 \cdot \sin(\theta/2))$$



Miroir de Lloyd

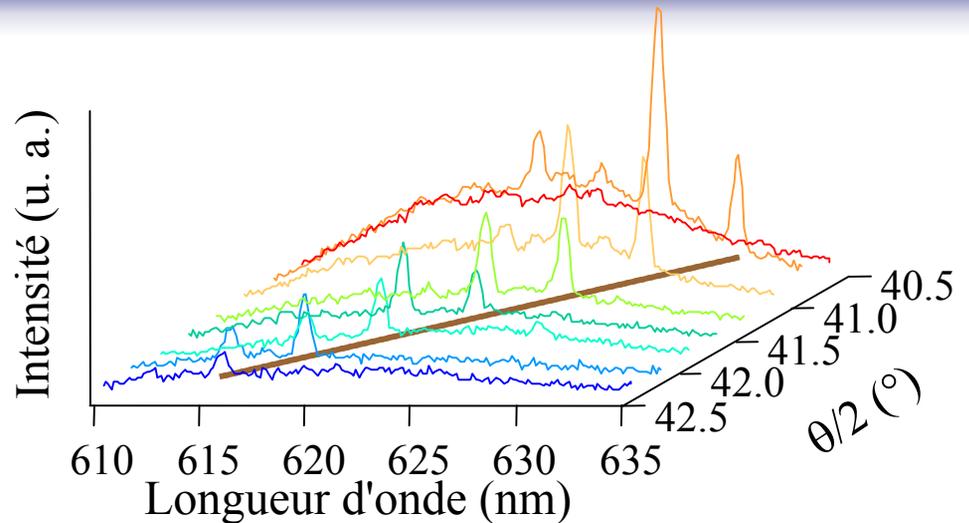
Superposition des faisceaux



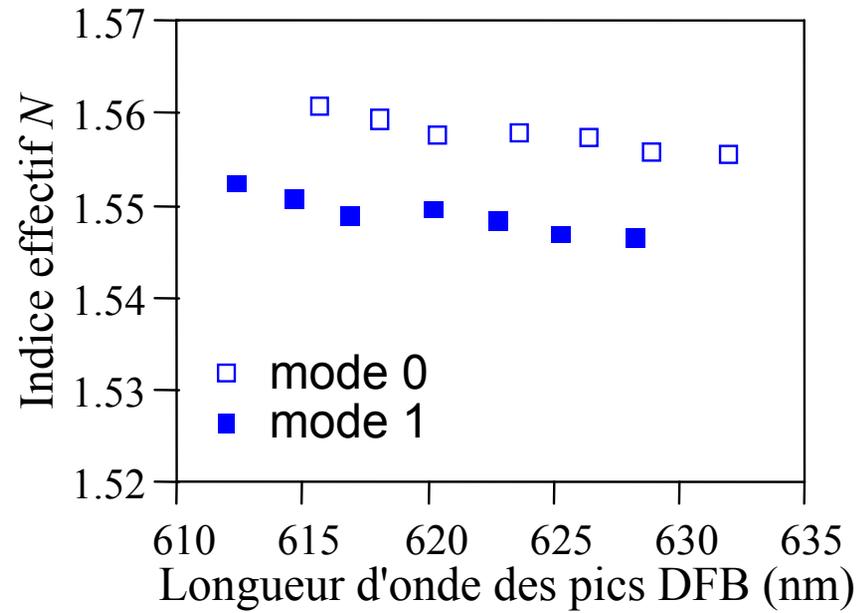
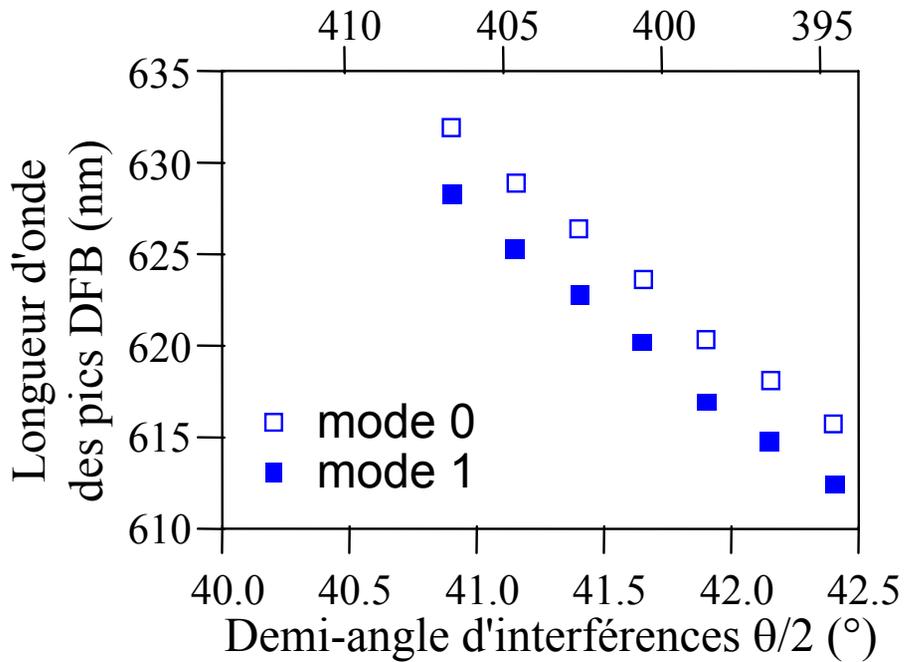
DFB dynamique – résultats

RhB/TCPTEOS
Épaisseur 2.3 μm

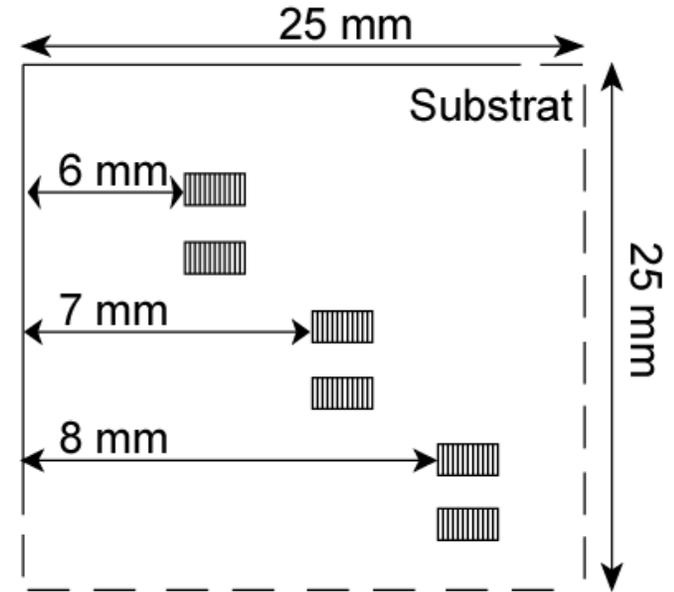
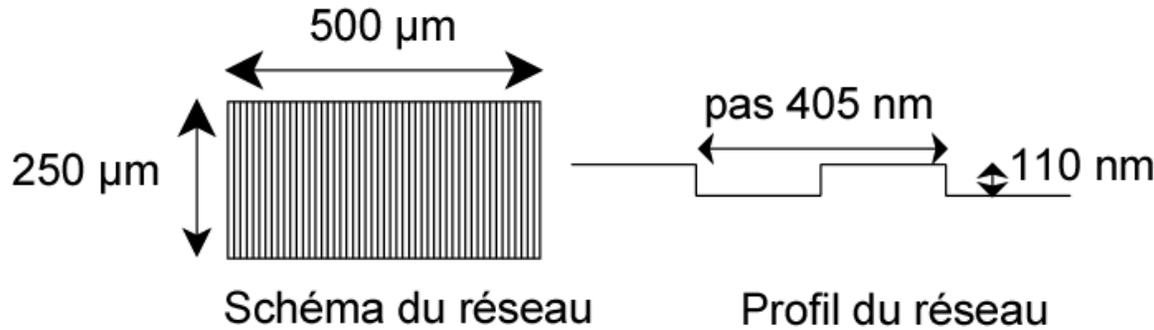
Largeur des pics DFB
inférieure à
résolution du spectromètre



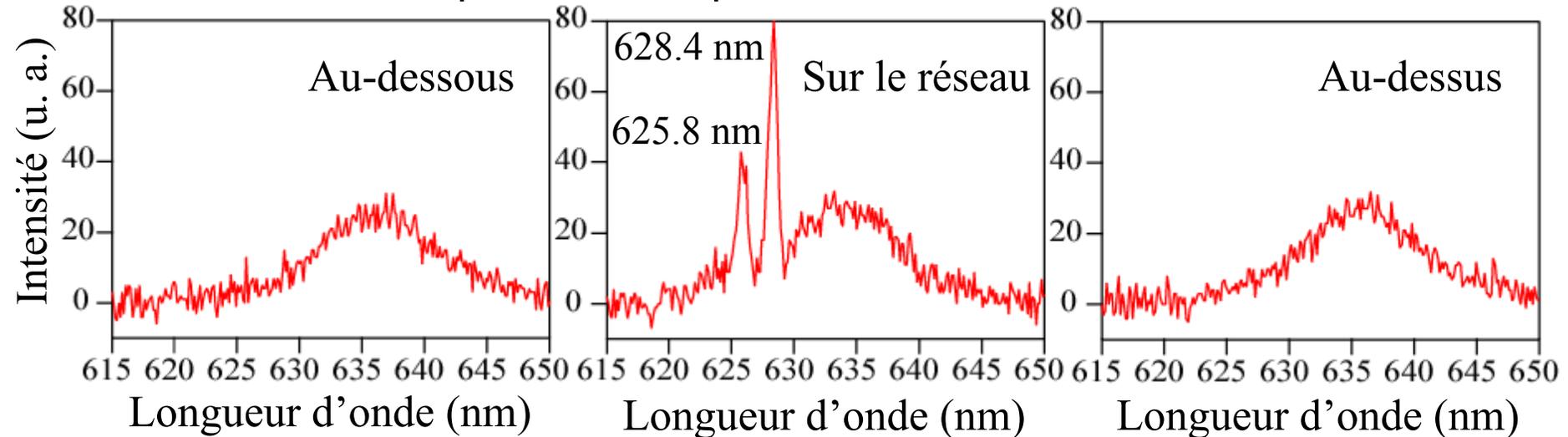
Pas d'interférences Λ (nm)



DFB statique



RhB/TCPTEOS Épaisseur 2.2 μm



Plan de l'exposé

1. Description des matériaux

- a. Colorants et matrices
- b. Dépôt des échantillons

2. Paramètres étudiés

- a. Caractérisations matériaux (Spectres – Photostabilité)
- b. Étude système - Application aux lasers intégrés

3. Corrélation Caractérisations-Performances

- a. Position de l'émission
- b. Absorption et efficacité laser
- c. Photostabilité et durée de vie laser

4. Accordabilité laser

- a. DFB dynamique
- b. DFB statique

5. Conclusions et perspectives

Conclusions

Matériaux

14 couples colorant-matrices déposés en couches minces
Rhodamines, Pyrrométhènes, Pérylènes et Azobenzènes
Polymères organiques et hybrides sol-gels

Caractérisations des matériaux

$Abs(\lambda_c) = 1 \text{ cm}^{-1}$

Absorption résiduelle

Photostabilité

Corrélations

Rigidité de la matrice ↗



Pertes de propagation ↗

$\lambda_c \Leftrightarrow \lambda_L$

Abs ↗, rendement ↘

Photostabilité \Leftrightarrow DV

Performances laser

Position du pic laser λ_L

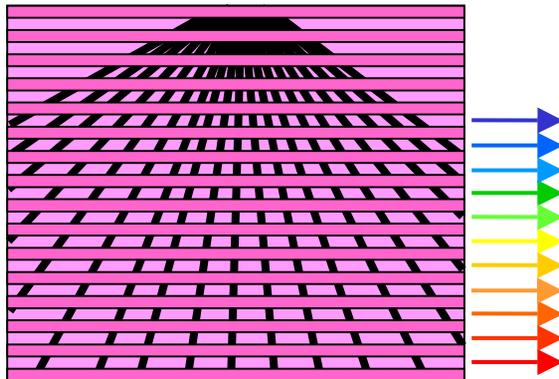
Efficacité laser

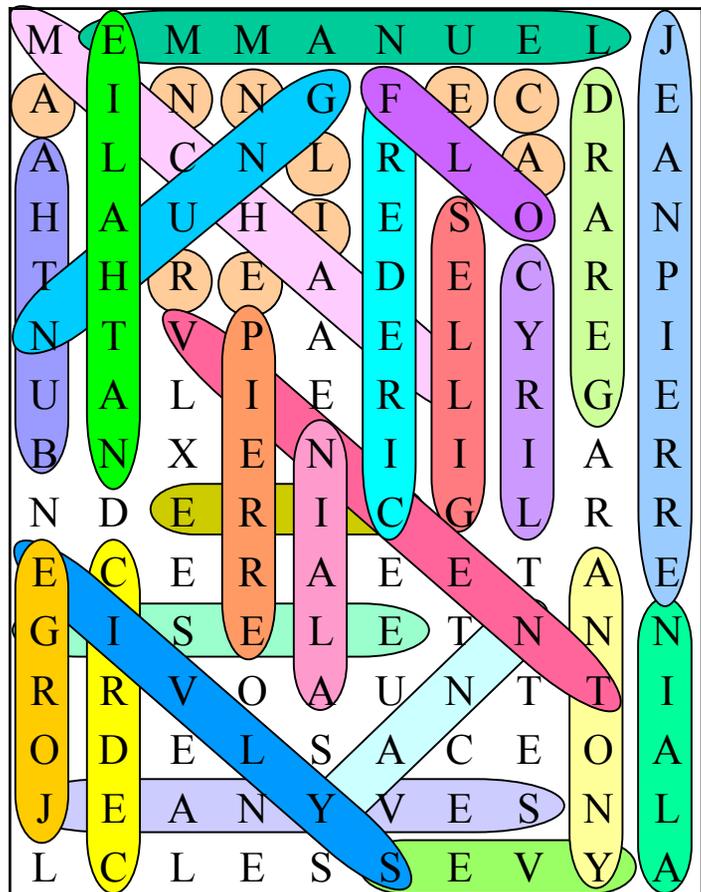
Durée de vie laser

Réalisation de lasers intégrés de spectre très étroit et accordables
par effet de rétroaction distribuée dynamique et statique

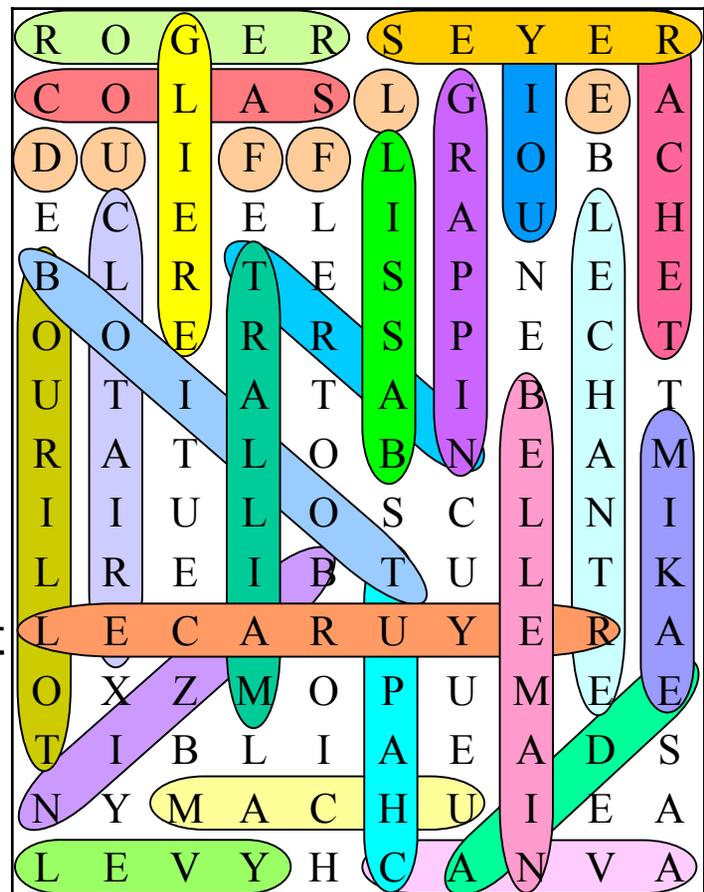
Perspectives

- Choix de matériaux en fonction de l'application visée
- Étude de Pérylènes en photostabilité et durée de vie car en couches minces, pas de thermodégradation
- Utilisation de réseaux DFB statiques de différents pas pour analyser les **pertes de propagation des matériaux à différentes longueurs d'onde**
- Fabrication d'un **ensemble de lasers DFB** en guides ruban gravés par RIE dans une couche mince déposé sur un substrat gravé d'un réseau en éventail
⇒ **mesures simultanées des performances laser à différentes longueurs d'onde**





Michael Canva
 Yves Lévy
 Gisèle Roger
 Buntha Ea-Kim
 Frédéric Chaput
 Jean-Pierre Boilot
 Nhung Tran
 Cédric Glière



Yann Lechantre Gilles Colas Éric Bourillot Jean-Yves Clotaire
 Cyril Bazin Antony Machu Gérard Roger Emmanuel Maillart
 Jorge Reyes Alain Bellemain Vincent Rachet Florence Grappin
 Nathalie Bassil Sylvie Yiou Alain Aide Pierre Lecaruyer
 Anne-Claire Le Duff **Et à tous les oubliés ...** Alexandre Beelen

MERCI !

Étude de matériaux polymères,
organiques et organo-minéraux,
dopés par des colorants organiques –
Application à la réalisation
de sources laser intégrées.

Hélène Goudket

