



Microstructures électroluminescentes organiques: application à la gestion de l'émission lumineuse.

Licínio Rocha

► To cite this version:

Licínio Rocha. Microstructures électroluminescentes organiques: application à la gestion de l'émission lumineuse.. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2002. Français. NNT: . tel-00126698

HAL Id: tel-00126698

<https://theses.hal.science/tel-00126698>

Submitted on 26 Jan 2007

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité

Optique et Photonique

Présentée par

M ROCHA Licinio

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet : MICROSTRUCTURES ELECTROLUMINESCENTES
ORGANIQUES : APPLICATIONS A LA GESTION DE
L'EMISSION LUMINEUSE

soutenue le 28 juin 2002

devant le jury composé de :

M	FRIGERIO Jean-Marc	Président
M	HAAS Gunther	
Mme	CASTEX Marie-Claude	Rapporteur
M	ROOSEN Gérald	Directeur de thèse
M	TOUSSAERE Eric	Rapporteur
Mme	FIORINI-DEBUISSCHERT Céline	
M	NUNZI Jean-Michel	

Ce travail concerne la réalisation et l'étude de structures de périodes sub-microniques pour le contrôle et l'optimisation des propriétés d'émission de films minces organiques luminescents.

Dans une première partie nous avons étudié l'influence d'une modulation transitoire des propriétés optiques (indice et gain) des films sur leurs propriétés d'émission. Les modulations transitoires sont induites par excitation du matériau luminescent à l'aide d'un système d'interférences. La source est un laser pulsé Nd:YAG doublé (532nm) ou triplé (355nm). Une première manifestation de l'action des réseaux sur l'émission a été l'obtention d'un effet laser dans les films suivant une configuration «distributed feedback» (DFB). L'étude des seuils et de la structure spectrale de l'émission en fonction des paramètres du film et des réseaux induits a montré l'importance du confinement et du recouvrement des modes guidés avec les modulations.

Une deuxième étape concerne la réalisation de réseaux permanents. Pour cela nous avons mis en œuvre une méthode originale de structuration basée sur des mouvements moléculaires induits optiquement dans des films de polymères azoïques. L'illumination des films par un système d'interférence conduit à la formation de réseaux de surface qui résultent d'un mouvement de matière photoinduit dont on peut contrôler la période et l'amplitude de modulation. Les principales caractéristiques de ces processus de migration ont été étudiées et des réseaux de périodes inférieures à 200nm ont pu être réalisés par excitation dans l'ultraviolet.

Dans la dernière partie, on décrit l'application de cette technique de modulation à la mise en œuvre de lasers DFB et à l'optimisation de l'émission de diodes électroluminescentes. On montre en effet qu'une modulation de la surface des diodes permet d'extraire par des processus de diffraction une partie de l'énergie guidée dans les couches. Il en résulte une augmentation du rendement externe des diodes qui s'accompagne d'une modification de leur spectre d'émission.

The present work deals with the control of the light emission properties in luminescent polymer films by means of periodic microstructuration of the films, in the optical wavelength scale.

Firstly we have investigated the effect of a transient perturbation of the film optical constants on its emission properties. The transient gratings are produced from the interferences of a doubled or tripled pulsed Nd:Yag laser. The first evidence of the action of periodical structures on the emission is the induction of a laser effect using a «distributed feedback» (DFB) configuration. The result of a modification of the grating and film parameters on the spectral and threshold characteristics of the emission shows the importance of the mode confinement and overlap with the modulated area of the film.

The next step has consisted in the realisation of permanent gratings. For this purpose we have implemented an original method of photo-induced patterning of film surface using laser controlled molecular motion in azo-dye aromatic polymers. Irradiation with an interference pattern of films made with such materials leads to surface relief grating formation where the parameters such as the period and the modulation amplitude can be controlled. The film surface structuration is produced by photo-induced mass transport processes that we have investigated in detail. Gratings with periodicities below 200nm using ultraviolet excitation have been produced.

In the last part, the patterning method is applied to two specific cases : realisation of a DFB laser and optimisation of electroluminescent diode emission properties. We demonstrate that diode surface patterning allows to enhance the external efficiency by recovering a part of the light initially guided in the diode structure. The improvement of diode efficiency is followed by modification of the emission spectra as well.

Cette thèse a débuté au Laboratoire d'Electronique, de Technologie et d'Instrumentation, au sein de la Direction des Technologies Avancées, et s'est terminée au Laboratoire d'Intégration des Systèmes et des Technologies, au sein de la Direction de la Recherche Technologique du Centre d'Étude de Saclay. Je tiens à remercier Monsieur Papat, chef du Département d'Électronique et d'Instrumentation Nucléaire et Monsieur Billon chef du Département d'Élaboration et de Contrôle des Structures, ainsi que Madame N'Guyen et Monsieur D'Hespel, chefs successifs du Service de Physique Électronique, et Madame Le Bars et Monsieur Talvard, respectivement chef et chef adjoint du Service d'Élaboration et de Mise en forme des Matériaux. Je remercie également Monsieur Nunzi, chef du Laboratoire des Composants Organiques, de m'avoir accueilli au sein de son groupe et Mademoiselle Fiorini qui a assuré l'intérim en tant que chef de groupe jusqu'à l'arrivée de Monsieur Vériot, actuel chef du groupe, que je remercie également, ainsi que Madame Lefèvre.

Je suis également très reconnaissant à Monsieur Gérald Roosen d'avoir accepté de diriger cette thèse et de l'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail en se déplaçant régulièrement pour constater l'évolution de mes recherches. Je remercie également Madame Castex et Monsieur Toussaere d'avoir assumé la lourde tâche de rapporteur ainsi que Messieurs Frigério et Haas d'avoir bien voulu participer à mon jury de thèse.

J'ai bénéficié au cours de ma thèse d'un environnement riche tant du point de vue scientifique que du point de vue humain. Je tiens à ce sujet à remercier Monsieur Jean-Michel Nunzi de m'avoir permis de travailler sur un sujet tout à fait original et pour son enthousiasme communicatif pour la recherche. Je remercie tout particulièrement Madame Céline Fiorini-Debuisschert, d'avoir assuré mon encadrement tout au long de ces trois années (bravo). Je la remercie notamment pour sa disponibilité et pour sa rigueur tant scientifique que littéraire ainsi que pour les nuits et week-ends passés avec mon manuscrit.*

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux membres « fonctionnels » du LCO qui ont rendu mon séjour à la fois scientifiquement enrichissant et agréable. Je voudrais notamment remercier Paul pour son aide précieuse en informatique, électronique et chimie (j'en oublie peut-être) et pour la moulinette[©], future source de richesse (99%-1% ou 99,9%-0,1% ?). Je remercie également Christine, colocataire sportive dont le rire aura égayé le bureau, pour la synthèse de ma poudre magique ainsi que pour les nombreuses évaporations de dernière minute. Ces remerciements sont également destinés à Pascal, récemment arrivé au laboratoire et digne successeur d'André Lorin que je salue au passage. Un grand merci également à Brigitte pour ses cours de chimie. Je n'oublie pas non plus Pierre-Alain, bibliothèque consultable à volonté, ainsi que Bernard pour son aide précieuse dans le design des diodes. Un grand merci à Charles pour sa bonne humeur et à qui je souhaite de bien profiter de la retraite, ainsi qu'à son frère André. Je remercie également Carole, que je félicite pour son projet (quelle ténacité !) et pour son coup de fourchette strasbourgeois, Céline pour ses remarques encourageantes (« tu as quand même des bribes de résultats... ») toujours accompagnées d'un agréable sourire (finalement j'ai fait comme les autres...), Vincent et son accent du sud (que j'imité parfaitement même s'il dit le contraire) et qui fut également mon compagnon de bureau après avoir encadré mon stage de DEA, ainsi que Lionel, jusqu'ici le seul mâle du PVP (p'tit chanceux), et Christophe, actuellement en thèse et qui a augmenté d'un facteur 2 (c'est mieux que mes diodes) la population du sous-sol. Je remercie également François grâce à qui, par l'intermédiaire de Céline (re-merci), j'ai pu récupérer un spectromètre indispensable à mes manipes.

Je remercie enfin Anne-Catherine pour son esprit cultivé (que j'espérais contagieux) et les thésards de passage dans le laboratoire : Frank, pour m'avoir fait profiter de ses lumières sur les DFB, et Aleksandra pour m'avoir appris à parler aux polonaises. Je pense également aux post-docs Barbara et Véronica, aux nouvelles embauchées Jocelyne et Muriel, ainsi qu'à l'ensemble des stagiaires et scientifiques du contingent qui ont contribué à instaurer une atmosphère agréable : Mathieu, Gwilherm, Fabrice, Fabrice, Aurélie, Vianney, Eymeric, Rémi, Stéphane, Benoît, Marylène, Shaïma...et mes amis du DEA, notamment Isabelle et Éric, pour les mails et les diverses infos, et à qui je souhaite beaucoup de succès dans la suite.

** qui vous colore un texte en moins de temps qu'il n'en faut pour le lire*

Sommaire

<u>Liste et définitions des symboles utilisés</u>	7
<u>INTRODUCTION</u>	13
<u>Chapitre 1 : Etude théorique</u>	21
1. Rappels sur la propagation des ondes dans un guide uniforme	24
1.1. Description qualitative	
1.2. Structure transversale des modes	
1.2.1. Cas des modes TE	
1.2.2. Cas des modes TM	
1.2.3. Courbes de dispersion	
2. Propagation des ondes dans un guide périodique	31
2.1. Couplage entre deux ondes	
2.2. Couplage entre modes guidés et modes rayonnants	
2.3. Couplage entre modes guidés- Cas du DFB	
2.3.1. Equations des modes couplés	
2.3.2. Courbes de dispersion	
2.4. La constante de couplage	
2.4.1. Exemples	
2.4.2. Effet du profil et de l'amplitude des modulations	
2.4.3. Effet de l'épaisseur du film	
<u>Chapitre 2 : Réseaux dynamiques</u>	57
1. Réalisation de réseaux dynamiques	59
1.1. Origine de la modulation de l'indice et du gain	
1.2. Dispositif expérimental	
2. Étude préliminaire	65
2.1. Effet laser	
2.2. Accordabilité et seuil d'émission	

3. Influence des paramètres du guide et des réseaux.....	71
3.1. Effet de l'épaisseur sur la structure modale-Modes transverses	
3.2. Effet de l'épaisseur sur le seuil d'émission	
3.3. Effet de l'épaisseur sur le seuil d'émission	
3.4. Doublement de la raie d'émission	
3.4.1. <i>Origine du dédoublement de la raie d'émission</i>	
3.4.2. <i>Expérience complémentaire- effet de la puissance d'excitation sur la structure modale</i>	
 <u>Chapitre 3 : Réseaux permanents</u>.....	91
 1. Réseaux de surface dans des polymères contenant des molécules diazoïques ...	94
1.1. Observation expérimentale	
1.2. Modèles	
2. Étude expérimentale	101
2.1. Préparation des échantillons	
2.2. Études préliminaires	
2.3. Montages expérimentaux	
2.4. Réalisation de réseaux photo-induits	
2.4.1. <i>Dynamique de modulation</i>	
2.4.2. <i>Influence de la puissance d'excitation</i>	
2.4.3. <i>Variation de l'amplitude de modulation en fonction de l'épaisseur des films</i>	
2.4.4. <i>Variation de l'amplitude de modulation avec la période</i>	
2.5. Optimisation des réseaux	
2.5.1. <i>Problème du contraste</i>	
2.5.2. <i>Insolation à trois faisceaux</i>	
2.5.3. <i>Insolation à travers un prisme</i>	
3. Perspectives et conclusion	118
3.1. Apparition d'une asymétrie	
3.2. Phénomène d'auto-organisation	

<u>Chapitre 4 : Applications à la gestion de l'émission lumineuse</u>	127
1. Réseaux permanents- Pompage optique	129
1.1. Mise en œuvre d'un polymère azoïque transparent	
1.2. Réalisation d'un laser excité optiquement	
1.1.2. <i>Dispositif mono-couche</i>	
1.2.2. <i>Dispositif bi-couche</i>	
1.2.3. <i>Optimisation de l'émission</i>	
1.2.4. <i>Effet de découplage</i>	
2. Excitation électrique- Applications aux diodes électroluminescentes	141
2.1. État de l'art	
2.1.1. <i>Bref historique</i>	
2.1.2. <i>Principe de fonctionnement et structure d'une diode</i>	
2.1.3. <i>Choix des matériaux</i>	
2.2. Diodes réalisées au laboratoire	
2.2.1. <i>Diodes à structure plane</i>	
2.2.2. <i>Rendement externe</i>	
2.2.3. <i>Diodes mettant en œuvre des réseaux</i>	
2.2.3.1. Diodes modulées à structure « classique »	
2.2.3.2. Diodes modulées à émission « par le dessus »	
3. Perspectives et conclusion : vers la réalisation d'un écran couleur	163
<u>CONCLUSION</u>	167
<u>ANNEXE</u>	173

Liste et définitions des symboles utilisés

Champs complexes en régime variable :

$\vec{E}$: champ électrique $\vec{E}(\vec{r},t)=\vec{E}(x,y)e^{i(\omega t-\beta z)}$

$\vec{H}$: champ d'excitation magnétique $\vec{H}(\vec{r},t)=\vec{H}(x,y)e^{i(\omega t-\beta z)}$

z : variable correspondant à l'axe de propagation

β : constante de propagation

ω : fréquence angulaire

κ : constante de couplage entre deux ondes interagissant au cours de leur propagation dans un guide d'ondes périodique

Dans le cas d'une variation périodique du gain et de l'indice (milieu d'épaisseur homogène) :

$$\kappa = \frac{\pi n_1}{\lambda_0} + i \frac{\alpha_1}{2}$$

où l'indice $n(z)$ et le gain $a(z)$ varient périodiquement dans la direction z de propagation :

$$n(z) = n + n_1 \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} z\right)$$

$$\alpha(z) = \alpha + \alpha_1 \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} z\right)$$

avec n et α l'indice et le gain moyen, et n_1 et α_1 l'amplitude de modulation de l'indice et du gain. Λ est la période du réseau. La répartition du champ est supposée uniforme.

Dans le cas d'une variation périodique de l'épaisseur du milieu :

$$\kappa = \frac{k_0^2}{2\beta N^2} \int_{\text{réseau}} \Delta[n_l^2(x)] E^2(x) dx$$

β : constante de propagation du mode guidé (direction de propagation suivant z)

$E(x)$: structure transverse du mode guidé

N^2 : constante de normalisation

$\Delta n_l(x)$: composante de Fourier d'ordre l de l'indice $n(x,z)$ périodique de période Λ suivant z :

$$n^2(x,z) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \Delta n_l^2(x,y) e^{-i \frac{2\pi l}{\Lambda} z}$$

Symboles :

c : vitesse de la lumière dans le vide ($3.10^8 m.s^{-1}$)

λ : longueur d'onde

λ_p, λ_{exc} : longueur d'onde d'insolation, longueur d'onde d'excitation

λ_{em} : longueur d'onde d'émission

ν : fréquence

ω : fréquence angulaire ($\omega = 2\pi c/\lambda$)

k_0 : vecteur d'onde $2\pi/\lambda$

h : constante de Planck ($h=6,62.10^{-34} J.s$), $\hbar = h/(2\pi)$

μ_{01} : moment dipolaire de transition

ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide ($\epsilon_0=1/(36\pi.10^9)F.m^{-1}$)

$\epsilon_r(\omega)$: la permittivité diélectrique relative à la fréquence angulaire ω

$\epsilon(\omega)$: permittivité complexe du milieu à la fréquence angulaire ω $\epsilon(\omega)=\epsilon_0\epsilon_r(\omega)$

μ_0 : perméabilité magnétique du vide ($1/\epsilon_0 c^2$)

μ : perméabilité du milieu

$\chi^{(n)}(\omega)$: susceptibilité d'ordre n du milieu à la pulsation ω

n : indice de réfraction ($n=\sqrt{\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0}}=\sqrt{\epsilon_r(\omega)}=\sqrt{1+\chi(\omega)}$)

n_{eff} : indice effectif d'un mode guidé

β : constante de propagation d'un mode guidé ($\beta=\frac{\omega n_{eff}}{c}=\frac{2\pi n_{eff}}{\lambda}$) ; β_m : constante de propagation du mode d'ordre m

β_b : constante de propagation satisfaisant la condition de Bragg

mode TE_n : mode transverse électrique d'ordre n

mode TM_n : mode transverse magnétique d'ordre n

Polarisation s : polarisation perpendiculaire au plan d'incidence

Polarisation p : polarisation parallèle au plan d'incidence

$\lambda/2$: lame demi-onde

$\lambda/4$: lame quart d'onde

Λ : période des réseaux

E_F : énergie du niveau de Fermi

Abréviations :

cc : complexe conjugué

DO : densité optique

Laser DFB : laser à rétroaction distribuée (Distributed FeedBack laser)

Miroir DBR : miroir de Bragg (Distributed Bragg Reflector)

VCSEL : Vertical Cavity Surface Emitting Laser

AFM : Atomic Force Microscope

BV : bande de valence

BC : bande de conduction

OLED : Organic Light Emitting Diode

Matériaux:

Rh6G : rhodamine 6G percholate

PMMA : polyméthacrylate de méthyle

PVK : poly-9-vinylcarbazole

DCM : 4-(Dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostyryl)-4H-pyran

PPV : poly(p-phénylènevinylène)

DR1 : Disperse Red 1 4-(N-(2-hydroxyethyl)-N-ethyl)-amino-4'-nitroazobenzène

co(DR1/MMA) : copolymère DR1 et MMA

APA : acide polyacrylique

ITO : oxyde d'indium et d'étain

Alq₃ : tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium

CuPc : phtalocyanine de cuivre

TPD : diphényl benzidine méthylphényl

LiF : fluorure de lithium

Introduction

Les tubes cathodiques, longtemps la seule technologie sur le marché de la visualisation, ont été rattrapés par d'autres technologies plus adaptées aux équipements nomades ou à la réalisation d'écrans plats comme par exemple les écrans à cristaux liquides (LCD : Liquid Cristal Display), à diodes électroluminescentes (LED : Light Emitting Diodes) ou encore les écrans plasma (PDP : Plasma Display Panel).

D'autres dispositifs à base de matériaux organiques ont dernièrement fait leur apparition dans le secteur des afficheurs. Ces dispositifs, les diodes électroluminescentes organiques (OLED), connaissent un engouement particulier depuis les années 80^{1,2} avec la démonstration de diodes fonctionnant avec de faibles tensions ($\sim 10\text{V}$). Ces matériaux présentent les propriétés des semi-conducteurs alliées à une facilité de mise en œuvre propre aux organiques, avec la possibilité par exemple de recouvrir de grandes surfaces par des techniques très peu coûteuses (sérigraphie, tournette). La possibilité de déposer ces matériaux sur des surfaces flexibles et le développement d'autres dispositifs organiques comme les transistors à effet de champ³ ouvrent la voie à des systèmes électroniques « tout plastique » avec des coûts de fabrication réduits par rapport aux autres technologies et la possibilité de répondre à de nouveaux besoins du marché. Parmi les objectifs visés, la réalisation d'un écran couleur déposé sur une feuille de plastique enroulable.

La présente thèse est axée sur ce type d'applications, et concerne plus particulièrement l'optimisation des propriétés d'émission de l'élément de base des afficheurs organiques : la diode électroluminescente. En effet si le développement des techniques d'ingénierie moléculaire et les possibilités quasi infinies offertes par la chimie du carbone permettent de synthétiser des matériaux plus adaptés aux applications visées, l'efficacité des sources lumineuses reste cependant limitée par deux inconvénients:

- le premier concerne la lumière émise par la désexcitation spontanée d'atomes ou la recombinaison d'électrons qui s'opère dans toutes les directions, si bien qu'une partie de l'énergie est perdue pour l'utilisateur.

-
- le second concerne l'interaction de la lumière avec les interfaces séparant le milieu émetteur de l'extérieur, phénomène qui est d'autant plus marqué que les dimensions caractéristiques des systèmes s'approchent des longueurs d'onde optiques.

Dans le cas des diodes par exemple, le contraste d'indice à l'interface semi-conducteur/air diminue considérablement l'angle du cône d'extraction imposé par la loi de Snell-Descartes, si bien qu'une grande quantité de lumière générée à l'intérieur de la couche émettrice est guidée dans la structure de la diode par réflexions totales aux interfaces. Par une analyse simple basée sur l'optique géométrique^{4,5}, la quantité de lumière qui s'échappe de la diode est évaluée à 20% seulement, pour les matériaux considérés (indice compris entre 1.5 et 1.8), ce qui a été confirmé expérimentalement. Le rendement de ces dispositifs ayant de grandes conséquences sur leurs applications, il devient alors indispensable de pouvoir contrôler leurs propriétés d'émission afin de récupérer un maximum d'énergie dans la direction utile.

Plusieurs approches ont été introduites pour améliorer les rendements externes de ce type de source. Par exemple, des méthodes consistant à placer la couche émettrice entre deux miroirs formant une cavité plane de type Fabry-Perrot ont permis d'augmenter l'efficacité d'extraction en modifiant directement l'émission spontanée^{6,7,8,9}. L'énergie est alors redistribuée aux longueurs d'onde correspondant aux modes propres de la cavité, ce qui rend par ailleurs ces dispositifs très intéressants pour des applications qui requièrent des émissions monochromatiques. Cependant ces cavités n'exercent pas de contrôle direct sur les modes latéraux qui se propagent parallèlement aux interfaces du dispositif¹⁰.

Une autre solution, à laquelle nous nous sommes intéressés, consiste à structurer périodiquement la surface des couches constituant la diode. Une modulation périodique des propriétés optiques d'un milieu peut en effet entraîner une modification de la propagation des ondes électromagnétiques au même titre qu'un potentiel électrique périodique peut gêner la propagation des électrons. L'un des exemples le plus connu de l'action de ces réseaux périodiques sur la propagation des ondes est le laser DFB^{11,12} dans lequel la rétroaction nécessaire à l'oscillation est fournie par diffraction de Bragg des ondes au cours de leur propagation dans un réseau. Les propriétés de propagation dans les structures périodiques font l'objet du premier chapitre.

Ces propriétés sont étudiées expérimentalement au deuxième chapitre à l'aide de structures périodiques transitoires induites dans des films polymères luminescents par excitation avec un système d'interférences. Cette excitation résulte en une modulation des propriétés optiques du matériau qui disparaît dès que l'excitation est arrêtée. L'avantage de ce procédé est qu'il permet de modifier instantanément les caractéristiques des réseaux induits dans les films. Dans les expériences réalisées dans ce chapitre on se place dans une configuration DFB et on observe l'effet sur l'émission d'une variation des paramètres des réseaux induits.

Pour la réalisation de dispositifs de type diode électroluminescente, il est nécessaire de pouvoir remplacer les modulations transitoires par une modulation permanente des propriétés des films. Une façon de procéder consiste à réaliser un réseau de surface sur les films ce qui résulte en une variation périodique de l'épaisseur de la couche. Ce type de structuration convient parfaitement aux matériaux organiques qui peuvent être structurés par des techniques peu coûteuses comme la photolithographie¹³, le moulage^{14,15} ou encore par des techniques de réplication par tampon¹⁶.

Au laboratoire nous avons choisi de développer une méthode originale qui offre l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre et ne nécessite qu'une seule étape de fabrication. Cette technique qui sera décrite au chapitre 3, emploie des films polymères contenant des molécules azoïques tels que le Disperse Red 1 (DR1) et pour lesquels des phénomènes significatifs de transport de masse sous l'action de la lumière ont pu être mis en évidence. Ainsi grâce à un système d'interférences, nous verrons qu'il est possible d'induire une modification permanente de la surface des films^{17,18,19}.

Dans le quatrième chapitre cette méthode de structuration est appliquée à la gestion des propriétés d'émissions de dispositifs excités optiquement et électriquement. Nous montrerons qu'il est possible en contrôlant les paramètres des réseaux d'induire un effet laser dans des couches luminescentes modulées par la méthode décrite au troisième chapitre et excitées optiquement. L'effet de ces structures périodiques sur l'émission de diodes électroluminescentes sera également mis en évidence par comparaison avec les propriétés d'émission de diodes dont la surface ne présente pas de modulations.

Références citées en introduction :

- ¹ C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 913 (1987)
 - ² J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. B. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990)
 - ³ F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Shirakawa, *Science*, **265**, 1684 (1994)
 - ⁴ N. C. Greenham, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, *Adv. Mat.*, **6**, 491 (1994)
 - ⁵ G. Gu, D. Z. Garbuzov, P. E. Burrows, S. Venkatesh, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Opt. Lett.*, **22**, 396 (1997)
 - ⁶ E. F. Schubert, N. E. J. Hunt, M. Micovic, R. J. Malik, D. L. Sivco, A. Y. Cho, G. J. Zydzik, *Science* **265**, 943 (1994)
 - ⁷ T. Tsutsui, N. Takada, S. Saito, E. Ogino, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1868 (1994)
 - ⁸ A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher, J. M. Phillips, *J. Appl. Phys.*, **80**, 6954 (1996)
 - ⁹ J. Grüner, F. Cacialli, I. D. W. Samuel, R. H. Friend, *Synth. Met.*, **76**, 137 (1996)
 - ¹⁰ H. Benisty, H. De Neve, C. Weisbuch, *IEEE J. Quantum Electron*, **34**, 1632 (1998)
 - ¹¹ H. Kogelnik, C. V. Shank, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 152 (1971)
 - ¹² L. Rocha, V. Dumarcher, C. Fiorini, C. Denis, P. Raimond, J.-M. Nunzi, F. Sobel, D. Gindre, B. Sahraoui, *Nonlinear Optics*, **25**, 77 (2000)
 - ¹³ C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977)
 - ¹⁴ G. D. Aumiller, E. A. Chandross, W. J. Thomlinson, H. P. Weber, *J. Appl. Phys.*, **45**, 4557 (1974)
 - ¹⁵ E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Nature*, **376**, 581 (1995)
 - ¹⁶ T. Granlund, T. Nyberg, L. S. Roman, M. Svensson, O. Inganäs, *Adv. Mater.*, **12**, 269 (2000)
 - ¹⁷ P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 136 (1995)
 - ¹⁸ D. Y. Kim, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1166 (1995)
 - ¹⁹ L. Rocha, V. Dumarcher, E. Malcor, C. Fiorini, C. Denis, P. Raimond, B. Geffroy, J.-M. Nunzi, *Synth. Met.*, **127**, 75 (2002)
-

Chapitre 1 : Etude théorique

Les diodes électroluminescentes organiques (OLED) sont constituées d'une ou plusieurs couches de matériaux organiques qui assurent le transport et la recombinaison des charges entre deux électrodes. Ces couches constituent un guide d'ondes qui confine une partie de la lumière générée et diminue ainsi le rendement externe de la diode. Ce phénomène de guidage est l'objet du premier paragraphe dans lequel les principales caractéristiques de la propagation des ondes dans les couches minces sont décrites.

La deuxième partie traite de la propagation des ondes dans des structures périodiques inscrites dans les guides. L'action des structures périodiques sur les ondes initialement guidées est mise en évidence à l'aide d'exemples qui montrent toute la potentialité de ces structures pour le contrôle des propriétés d'émission de films minces. Nous verrons entre autre que si les géométries guides d'ondes limitent le rendement de certains dispositifs, leurs propriétés de confinement et de propagation peuvent être mises à profit pour augmenter l'interaction des ondes avec un milieu à gain²⁰. Le cas particulier des lasers DFB²¹ et des DBR²² sera traité.

1. Rappels sur la propagation des ondes dans un guide uniforme^{23,24}

Un faisceau de lumière avec une section finie diverge au cours de sa propagation dans un milieu homogène. Cette divergence peut être supprimée dans des structures guidantes sous certaines conditions, notamment en prenant parti des effets de réflexion totale qui peuvent survenir à l'interface de couches d'indices différents. Les guides d'ondes les plus adaptés à l'optique intégrée et auxquels ce paragraphe est consacré, se présentent comme des structures planes constituées de couches minces, d'épaisseur de l'ordre du micron, déposées sur un substrat plan.

Le cas le plus simple, représenté sur la figure 1- 1, est celui d'une couche unique d'indice n_2 placée entre deux milieux d'indices inférieurs n_1 et n_3 ($n_2 > n_3 \geq n_1$). Lorsque $n_3 = n_1$ le guide est dit symétrique. En optique intégrée le plus souvent les indices des couches sont différents (guide asymétrique) et les différences sont comprises typiquement entre 10^{-3} et 10^{-1} pour les deux milieux de plus grand indice.

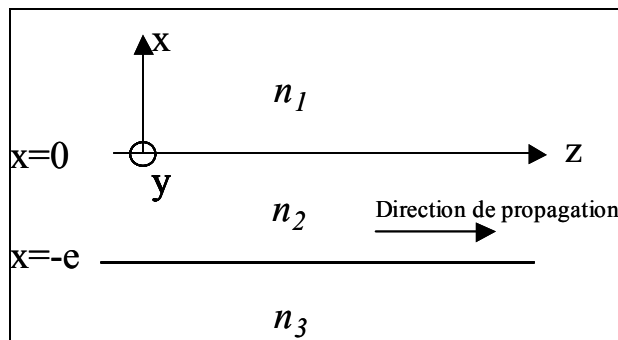


figure 1- 1 : coupe transversale d'un guide d'ondes constitué d'une couche d'épaisseur e et d'indice n_2 placée entre deux milieux d'indices n_1 et n_3 .

Dans la plupart des cas que nous étudierons dans les chapitres suivants, le milieu 3 est un substrat en verre ($n_3 = 1.5$) et le milieu 1 est l'air ($n_1 = 1$).

Les champs complexes des ondes qui se propagent suivant z sont donnés par:

$$\vec{E}(\vec{r},t)=\vec{E}(x,y)e^{i(\omega t-\beta z)} \quad (1-1a)$$

$$\vec{H}(\vec{r},t)=\vec{H}(x,y)e^{i(\omega t-\beta z)} \quad (1-1b)$$

où $\vec{E}$ et $\vec{H}$ sont respectivement le vecteur champ électrique et champ d'excitation magnétique, et $\beta=\frac{\omega n_{eff}}{c}=\frac{2\pi n_{eff}}{\lambda}$ est la constante de propagation caractérisée par l'indice effectif n_{eff} c'est-à-dire l'indice vu par l'onde suivant z au cours de sa propagation. ω et λ sont respectivement la pulsation et la longueur d'onde.

L'indice effectif n_{eff} dépend de l'épaisseur de la couche guidante et est au plus égal à l'indice n_2 , lorsque la totalité de l'énergie de l'onde est contenue dans le milieu 2 (figure 1- 2).

Dans ce type de problème les inconnues sont la constante de propagation β et la structure transverse des modes $E(x,y)$ susceptibles de se propager sans atténuation.

Le problème est supposé invariant par toute translation parallèle à l'axe Oy ($\frac{\partial}{\partial y}=0$,

$$E(x,y)=E(x) \text{ et } H(x,y)=H(x)).$$

Dans ce cas la permittivité diélectrique ε ne dépend que de x et s'écrit en fonction de l'indice de réfraction $\varepsilon(x)=\varepsilon_0 n^2(x)$ où ε_0 est la permittivité du vide.

La constante de propagation est déterminée à l'aide de l'équation d'Helmoltz qui s'écrit dans chaque région de la manière suivante :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}E(x)+(k_0^2 n_i^2(x)-\beta^2)E(x)=0 \quad (1-2)$$

où l'indice i prend les valeurs 1,2 ou 3 selon le milieu considéré.

1.1. Description qualitative

Sans déterminer précisément la structure transversale $E(x)$ de l'onde par les conditions aux limites (continuité de la composante tangentielle de $E(x)$ et de sa dérivée aux interfaces) on peut avoir des précisions sur la nature du champ (propagatif ou évanescent suivant θx) d'après le signe de $(k_0^2 n_i^2(x) - \beta^2)$.

Supposons que $n_2 > n_3 > n_1$:

- Pour β supérieur à $k_0 n_2$, les équations (1-2) donnent des champs complexes dans toutes les régions avec la condition $\frac{1}{E(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} E(x) > 0$. Les conditions de continuité du champ et de ses dérivées aux interfaces devant être satisfaites, le champ résultant diverge pour $x \rightarrow \pm\infty$ et la solution ne correspond donc pas à une onde réelle. Ce cas est représenté en (a) sur la figure 1- 2.
- Pour $k_0 n_3 < \beta < k_0 n_2$, $\frac{1}{E(x)} \frac{\partial^2}{\partial x^2} E(x) < 0$ dans le milieu 2. Le champ $E(x)$ présente une structure sinusoïdale dans le milieu 2 mais est exponentiel dans les milieux 1 et 3. Cette situation correspond au cas (b) et (c) de la figure 1- 2. Il est alors possible d'avoir des solutions satisfaisant les conditions aux limites et présentant une décroissance exponentielle dans les régions 1 et 3. Les ondes résultantes sont dites évanescentes suivant x à l'extérieur de la couche centrale. Toute l'énergie reste alors concentrée au voisinage de la couche 2, cette solution correspond à une onde guidée.
- Pour $k_0 n_1 < \beta < k_0 n_3$, l'onde a une forme sinusoïdale dans les milieux 3 et 2 et décroît exponentiellement dans le milieu 1. Ce type de mode est dit de substrat et correspond au cas (d) de la figure 1- 2.
- $0 < \beta < k_0 n_1$, la solution pour $E(x)$ est sinusoïdale dans tous les milieux. Cette solution correspond alors à un mode de rayonnement, l'onde n'est plus guidée. Ce cas est représenté en (e) sur la figure 1- 2.

L'existence d'un mode guidé implique donc nécessairement la condition sur la constante de propagation $k_0 n_1, k_0 n_3 < \beta < k_0 n_2$ c'est à dire $n_1, n_3 < n_2$. Cette condition est indispensable et se comprend facilement par un raisonnement d'optique géométrique puisque la réflexion totale sur une interface n'est possible qu'à partir d'un milieu d'indice plus élevé.

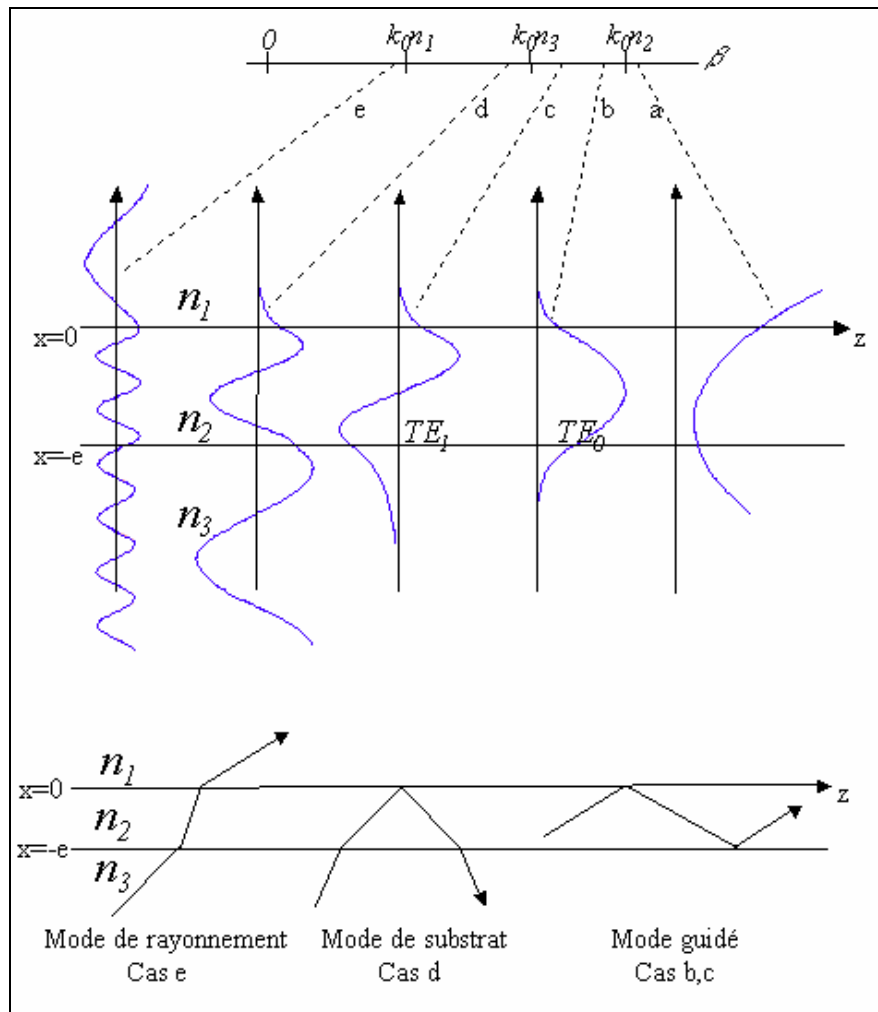


figure 1- 2 : Illustration de la distribution du champ pour différents régimes de propagation pour le cas de modes *TE* (vecteur champ électrique parallèle aux interfaces). Différents cas a, b, c, d, e correspondant à des combinaisons d'indices caractéristiques ont été considérés. La partie inférieure de la figure donne la représentation d'optique géométrique des différents modes de propagation considérés.

1.2. Structure transversale des modes guidés

La structure transversale $E(x)$ de l'onde est déterminée par les conditions aux limites (continuité de la composante tangentielle de $E(x)$ et de sa dérivée aux interfaces). Les équations (1-2) avec les conditions aux limites donnent un continuum de solutions possibles pour les modes de substrat et de rayonnement mais les solutions pour les modes guidés sont discrètes et leur nombre dépend des indices, de la longueur d'onde et de l'épaisseur e de la couche confinante.

Les équations de Maxwell montrent qu'il y a découplage des composantes E_y, H_x, H_z d'une part, et H_y, E_x, E_z d'autre part. Tout cas de polarisation se ramène ainsi aux deux cas élémentaires de polarisation pour lesquels le champ électrique (cas s ou TE) ou le champ magnétique (cas p ou TM) n'a qu'une seule composante qui est suivant l'axe Oy .

1.2.1. Cas des modes TE

$$E(x) = (0, E_y(x), 0) \text{ et } H(x) = (H_x(x), 0, H_z(x))$$

On résout le système d'équations (1-2) et on obtient pour les ondes qui se propagent dans la direction z ($\frac{\partial}{\partial y} = 0$) :

$$E_{ym}(x, y, z) = E_{ym}(x) e^{-i\beta_m z} \quad (1-3)$$

Où le champ transversal $E_{ym}(x)$ du mode m est donné dans chaque milieu par :

$$C_m \exp(-q_m x) \quad 0 \leq x < +\infty \quad (1-4a)$$

$$E_{ym}(x) = C_m [\cos(h_m x) - (q_m/h_m) \sin(h_m x)] \quad -e \leq x \leq 0 \quad (1-4b)$$

$$C_m [\cos(h_m e) + (q_m/h_m) \sin(h_m e)] \exp[p_m(x+e)] \quad -\infty < x \leq -e \quad (1-4c)$$

avec

$$q_m = \sqrt{\beta_m^2 - n_1^2 k_0^2} \quad (1-5a)$$

$$h_m = \sqrt{n_2^2 k_0^2 - \beta_m^2} \quad (1-5b)$$

$$p_m = \sqrt{\beta_m^2 - n_3^2 k_0^2} \quad (1-5c)$$

Les valeurs de la constante de propagation β_m des modes m sont déterminées par l'équation transcendante obtenue à partir des équations (1-2) en imposant à E_y et $\frac{\partial E_y}{\partial x}$ d'être continu en $x=0$ et $x=-e$:

$$\tan(h_m e) = \frac{h_m(q_m + p_m)}{h_m^2 - p_m q_m} \quad (1-6)$$

1.2.2. Cas des modes TM

Les solutions sont obtenues de la même façon en prenant $H(x) = (0, H_y(x), 0)$ et $E(x) = (E_x(x), 0, E_z(x))$.

$$H_{ym}(x, y, z) = H_{ym}(x) e^{-i\beta_m z} \quad (1-7)$$

Le champ transversal du mode m est donné dans chaque milieu par :

$$-B_m (h_m / \bar{q}_m) \exp(-q_m x) \quad , \quad 0 \leq x < +\infty \quad (1-8a)$$

$$H_{ym}(x) = B_m [-(h_m / \bar{q}_m) \cos(h_m x) + \sin(h_m x)] \quad , \quad -e \leq x \leq 0 \quad (1-8b)$$

$$-B_m [(h_m / \bar{q}_m) \cos(h_m e) + \sin(h_m e)] \exp[p_m(x+e)] \quad , \quad -\infty < x \leq -e \quad (1-8c)$$

De la même façon les conditions de continuité donnent :

$$\tan(h_m e) = \frac{h_m(\bar{q}_m + \bar{p}_m)}{h_m^2 - \bar{p}_m \bar{q}_m} \quad (1-9)$$

Avec $\bar{p}_m = \frac{n_2^2}{n_3^2} p_m$ et $\bar{q}_m = \frac{n_2^2}{n_1^2} q_m$

1.2.3. Courbes de dispersion

Les modes sont caractérisés par des valeurs de coupure e/λ en dessous desquelles ils ne sont pas confinés. Lorsque cette valeur est atteinte, l'indice effectif du mode considéré correspond à l'indice du substrat ce qui signifie que l'onde s'étend vers $-\infty$ (mode de substrat). Pour les valeurs croissantes de e/λ , le mode devient de plus en plus confiné dans la couche guidante ce qui se manifeste par une augmentation de son indice effectif qui se rapproche de n_2 , et d'autres modes apparaissent d'abord avec des indices proches du substrat (modes faiblement confinés).

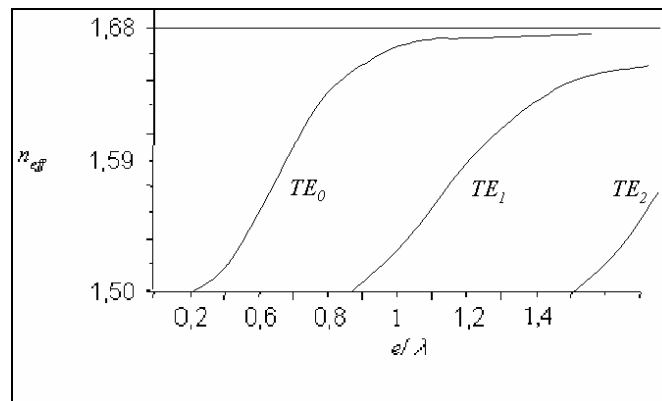


figure 1-3 : allure des courbes de dispersion de l'indice effectif n_{eff} en fonction de l'épaisseur normalisée e/λ dans le cas d'un guide d'onde plan pour les modes TE avec $n_1=1$, $n_2=1.68$, $n_3=1.5$ (cas rencontré dans le deuxième chapitre)

2. Propagation des ondes dans un guide périodique

La présence d'un réseau peut être décrite par une perturbation périodique $\Delta n^2(x,y,z)$ de l'indice qui est définie comme la différence entre l'indice au carré du guide perturbé moins celui du guide homogène. $\Delta n^2(x,y,z)$ représente la variation par rapport à l'indice n^2 causée par la perturbation au point (x,y,z) .

2.1. Couplage entre deux ondes²³

On considère le cas d'un couplage entre deux ondes E_1 et E_2 dont l'expression dans un guide homogène est de la forme:

$$E_1(x,y,z,t)=E_1(x,y)e^{i(\omega t-\beta_1 z)} \quad (1-10a)$$

$$E_2(x,y,z,t)=E_2(x,y)e^{i(\omega t-\beta_2 z)} \quad (1-10b)$$

La relation qui lie le moment dipolaire par unité de volume au champ électrique donne:

$$\vec{P}=\epsilon_0(\epsilon_r-1)\vec{E}=\epsilon_0(n^2+\Delta n^2-1)\vec{E}=\epsilon\vec{E}+\vec{P}_{pert} \quad (1-11)$$

avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, ϵ_r la permittivité diélectrique relative du milieu et $\vec{P}_{pert}=\epsilon_0\Delta n^2(x,y,z)\vec{E}(x,y,z)$ correspond à la déviation par rapport à la polarisation $\vec{P}$ du guide homogène introduite par la présence de la perturbation périodique dans le guide.

En remplaçant dans l'équation d'onde $\vec{P}$ par son expression définie en (1-11), on retrouve une équation équivalente à l'équation (1-2) mais pour un guide perturbé :

$$\nabla^2 \vec{E}-\mu\epsilon\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}=\mu\frac{\partial^2 \vec{P}_{pert}}{\partial t^2} \quad (1-12)$$

où $\vec{E}$ est le champ dans le milieu perturbé et μ la perméabilité du milieu.

$\vec{P}_{pert}$ apparaît dans l'équation (1-12) comme un terme source. Ainsi le champ E_1 donne lieu au cours de sa propagation dans le milieu perturbé à un terme de polarisation qui va agir comme une source distribuée sur toute la longueur du réseau et va fournir (ou extraire) de l'énergie au champ E_2 et réciproquement : on dit alors que les champs E_1 et E_2 sont couplés par la perturbation $\Delta n^2(x,y,z)$.

Le transfert d'énergie par unité de temps et de volume du champ E_1 vers le champ E_2 est de la forme :

$$I_{1 \rightarrow 2} = \vec{E}_2(x,y,z,t) \frac{\partial \vec{P}_{pert}}{\partial t}(x,y,z,t) \quad (1-13)$$

En moyennant sur une période $T=2\pi/\omega$ et en remplaçant les champs E_1 et E_2 par leurs expressions (1-10a) et (1-10b) on obtient :

$$I_{1 \rightarrow 2/vol} = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^T \frac{1}{4} \left\{ E_2(x,y) e^{i(\alpha x - \beta_2 z)} + cc \right\} \frac{\partial}{\partial t} \left[\epsilon_0 \Delta n^2(x,y,z) (E_1(x,y) e^{i(\alpha x - \beta_1 z)} + cc) \right] dt \quad (1-14a)$$

$$\text{d'où :} \quad I_{1 \rightarrow 2/vol} \propto \Delta n^2(x,y,z) \text{Im} \left[E_2^* E_1 e^{i(\beta_2 - \beta_1)z} \right] \quad (1-14b)$$

En l'absence de gain ou de pertes dans le milieu, on a conservation de l'énergie : $I_{1 \rightarrow 2} = -I_{2 \rightarrow 1}$.

Le flux d'énergie dans E_2 provient de E_1 et réciproquement.

L'intégration sur toute la longueur du réseau donne la totalité de l'énergie échangée par les ondes au cours de leur propagation :

$$I_{1 \rightarrow 2} \propto \int_{\text{réseau}} \Delta n^2(x,y,z) \text{Im} \left[E_2^* E_1 e^{i(\beta_2 - \beta_1)z} \right] dx dy dz \quad (1-15)$$

Dans le cas considéré ici la périodicité est prise suivant la direction de propagation dans le guide c'est à dire suivant z . $\Delta n^2(x,y,z)$ est périodique suivant z et peut être développé en séries de Fourier :

$$\Delta n^2(x,y,z) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \Delta n_l^2(x,y) e^{-i \frac{2\pi l}{\Lambda} z} \quad (1-16)$$

où $\Delta n_l^2(x,y)$ représente la composante de Fourier d'ordre l et Λ la période du réseau.

Déterminons maintenant dans quelle mesure le couplage entre les ondes peut se produire.

En insérant l'expression de $\Delta n^2(x,y,z)$ donnée en (1-16) dans l'équation (1-15), on obtient une première condition nécessaire pour avoir couplage entre les ondes, c'est à dire pour avoir $I_{1 \rightarrow 2} \neq 0$:

$$\int_{L \gg \Lambda} \exp \left[i \left(\beta_2 - \beta_1 + l \frac{2\pi}{\Lambda} \right) z \right] dz \neq 0 \quad (1-17)$$

où l'intégration porte sur une distance de propagation L grande devant la période du réseau.

La condition (1-17) est réalisée pour $\beta_2 - \beta_1 = l \frac{2\pi}{\Lambda}$. Cette condition est l'équation des réseaux plus généralement connue sous le nom de condition d'accord de phase.

Une seconde condition pour obtenir un couplage concerne la partie transversale de l'intégrale :

$$\int_{\text{section_du_réseau}} \Delta n^2(x,y,z) E_2^*(x,y) E_1(x,y) dx dy \neq 0 \quad (1-18a)$$

qui s'écrit si la condition d'accord de phase est respectée :

$$\int_{\text{section_du_réseau}} \Delta n_l^2(x,y) E_2^*(x,y) E_1(x,y) dx dy \neq 0 \quad (1-18b)$$

Cette condition est l'intégrale de recouvrement des modes dans un guide d'onde périodique et représente le produit de la répartition transversale des modes et de la perturbation qui les couple. Le couplage se fait par l'intermédiaire de la composante de Fourier d'ordre l . La force de ce couplage dépend donc de $\Delta n_l^2(x,y)$ et sera nul pour $\Delta n_l^2(x,y) = 0$ même si on a accord de phase.

Plusieurs cas se présentent suivant la période du réseau. Considérons le cas d'une onde guidée de constante de propagation β_l incidente sur le réseau :

- Si la constante de propagation β_2 de l'onde diffractée est inférieure à β_l , l'onde guidée dans le milieu 2 peut générer une onde qui se propage dans les milieux 3 et/ou 1 (figure 1- 4) suivant l'indice de ces milieux.

Dans ce cas, l'onde guidée représentée par les équations (1-4) ou (1-8) donne naissance à une onde dans le milieu 3 et/ou 1 de la forme :

$$E_y(x,z) \propto e^{-i \frac{2\pi}{\lambda_0} n_i (x \cos \theta + z \sin \theta)} \quad (i=1,3) \quad (1-19)$$

correspondant à une onde qui s'éloigne de la couche centrale du guide dans une direction θ déterminée par la formule des réseaux :

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} n_i \sin(\theta) - \beta_l = \frac{2\pi l}{\Lambda} \quad (1-20)$$

où β_l est la constante de propagation du mode guidé, l l'ordre de diffraction par le réseau et Λ la période du réseau.

Ce type de système peut également être utilisé à l'inverse pour coupler une onde qui se propage à l'extérieur du milieu 2 dans le guide.

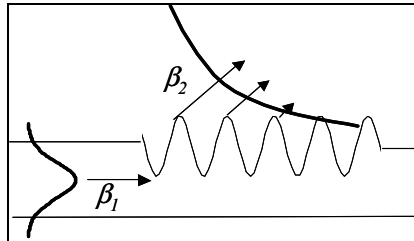


figure 1- 4 : découplage d'une onde guidée incidente sur le réseau

- Si le pas du réseau est un multiple de la demi-longueur d'onde de propagation $\Lambda = \frac{p\lambda_0}{2n_{eff}}$, il existe un fort couplage entre l'onde guidée incidente sur le réseau et une onde identique qui se propage en sens opposé : le réseau joue alors le rôle d'un miroir (figure 1- 5).

$$\beta_2 - \beta_1 = \frac{2l\pi}{\Lambda} = \frac{4n_{eff}l\pi}{p\lambda_0} \quad (1-21)$$

où β_2 est la constante de propagation de l'onde diffractée, l est l'ordre de diffraction et p l'ordre du réseau. On dit alors qu'on est à la fréquence de Bragg.

Par exemple pour un réseau d'ordre $p=2$ ($\Lambda = \lambda_0/n_{eff}$), la diffraction d'ordre $l=-2$ donne :

$$\beta_2 = -\beta_1 \quad (1-22)$$

C'est cette dernière situation qui est mise à profit pour la réalisation de filtres et de lasers DBR (Distributed Bragg Reflection) et DFB (Distributed Feedback) qui seront abordés plus en détail à la fin de ce chapitre.

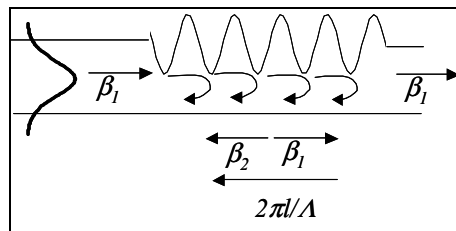


figure 1- 5 : couplage entre une onde guidée qui se propage dans la direction +z avec une onde qui se propage dans la direction opposée

- si $l>0$ ou si $\frac{2l\pi}{\Lambda} > 2\beta_1$, $|\beta_2| > \beta_1$ et l'onde diffractée est une onde évanescente qui ne transporte pas d'énergie.

2.2. Couplage entre modes guidés et modes rayonnants

Cette situation correspond au premier exemple cité, pour lequel la longueur d'onde ne correspond pas à la fréquence de Bragg du réseau. Dans ce cas la structure périodique peut générer une infinité d'ondes diffractées dont le nombre dépendra, pour une longueur d'onde donnée, de la période du réseau.

L'onde qui interagit dans le milieu périodique peut se développer, suivant le formalisme de Floquet, en une somme d'ondes dites partielles :

$$E_y(x,z) = \sum_{q=-\infty}^{+\infty} E_q(x) e^{-i\beta_q z} \quad (1-23)$$

avec $\beta_q = \beta_0 + \frac{2\pi q}{\Lambda}$

En l'absence de réseau, il n'y a pas de diffraction et tous les $E_q(x)$ et β_q sont nuls sauf $E_0(x)$ et β_0 qui représentent respectivement la structure transversale et la constante de propagation du mode dans le guide homogène.

Lorsqu'il existe des modes de rayonnement, le mode guidé dans la structure perd de l'énergie au cours de sa propagation. On peut représenter ces pertes par une constante de propagation complexe :

$$\beta_0 = \beta_r + i\beta_i$$

où β_r et β_i représentent la partie réelle et imaginaire de β_0 .

La décroissance suivant z de l'énergie de l'onde guidée (et des ondes découplées) est alors donnée par :

$$e^{-2\beta_i z} \quad (1-24)$$

L'indice du guide peut être représenté par la fonction $\Delta n^2(x,z)$ périodique en z donnée en (1-16) :

$$\Delta n^2(x,z) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \Delta n_l^2(x) e^{-i\frac{2\pi l}{\Lambda} z}$$

En remplaçant dans l'équation d'onde (1-2) $E_y(x,z)$ et $n^2(x)$ par leurs expressions et en rassemblant les termes qui ont la même dépendance en z on obtient le système suivant:

$$\frac{d^2 E_q(x)}{dx^2} + [k_0^2 \Delta n_0^2(x) - \beta_q^2] E_q(x) = -k_0^2 \sum_{l=-\infty, l \neq 0}^{+\infty} \Delta n_l^2(x) E_{l+q}(x) \quad (1-26)$$

Les ondes partielles avec $|\operatorname{Re}(\beta_q)| < k_0 n_1, k_0 n_3$ rayonnent de l'énergie dans les deux régions 1 et 3, celles pour lesquelles $k_0^2 n_1^2 < |\operatorname{Re}(\beta_q)| < k_0^2 n_3^2$ rayonnent de l'énergie uniquement dans le milieu 3, quant à celles pour lesquelles $|\operatorname{Re}(\beta_q)| > k_0 n_1, k_0 n_3$ elles sont évanescentes dans les milieux 1 et 3 et restent donc confinées au niveau de la couche centrale (paragraphe 1.1).

Les ondes partielles $E_{yq}(x,z)$ peuvent être déterminées à partir de l'équation (1-26) par des procédures itératives^{25,26,27,28} et l'intensité perdue dans l'onde q s'obtient par l'intermédiaire du vecteur de Poynting qui peut s'écrire de la manière suivante²⁸ :

$$P_q = \frac{1}{2\omega\mu_0} \operatorname{Re} \left[\sqrt{k_0^2 n_1^2 - \beta_q^2} |E_q(0)|^2 + \sqrt{k_0^2 n_3^2 - \beta_q^2} |E_q(-e)|^2 \right] \quad (1-27)$$

Le premier terme dans la partie réelle correspond à la partie de l'énergie rayonnée par le mode q dans le milieu 1 et le deuxième terme correspond à la partie de l'énergie rayonnée dans le milieu 3. Si β_q^2 est supérieur à $k_0^2 n_1^2$ et $k_0^2 n_3^2$ les arguments dans les racines sont négatifs et les deux termes dans la partie réelle deviennent imaginaires. P_q devient nul et on retrouve bien que les ondes $E_{yq}(x,z)$ ne rayonnent pas d'énergie à l'extérieur du milieu 2.

La figure 1- 6 donne une représentation simple des possibilités de couplage de l'onde guidée dans le milieu 2 avec une onde susceptible de se propager dans le milieu 1 (onde rayonnée). On ne considère que l'interface entre le milieu 1 et le milieu 2.

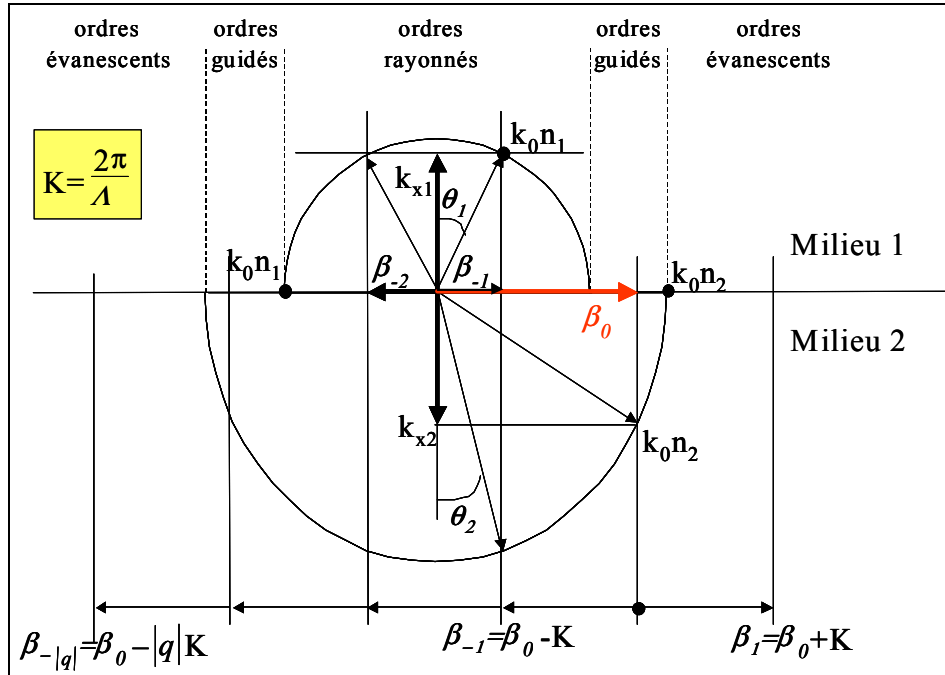


figure 1- 6 : représentation géométrique de l'onde guidée incidente sur le réseau et des ondes diffractées.

L'onde incidente se propage dans le milieu 2 avec pour constante de propagation β_0 (en rouge sur la figure). Pour un pas Λ donné, les ondes diffractées peuvent être couplées dans le milieu 1 (ondes rayonnées) lorsque $\beta_q < k_0 n_1$: c'est le cas dans la figure pour les ondes de vecteurs d'onde β_{-1} et β_{+1} .

$K=2\pi/\Lambda$ est le vecteur du réseau.

Dans le milieu i ($i=1,2$) les ondes diffractées sont de la forme :

$$\exp[-i(k_{xi}x + \beta_q z)] \quad (1-28)$$

avec

$$k_{xi}^2 + \beta_q^2 = k_0^2 n_i^2 \quad (1-29)$$

et

$$\beta_q = \beta_0 + qK = \beta_0 + q \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (1-30)$$

Si $\beta_0 + qK < k_0 n_1$, $\beta_q^2 < (k_0 n_1)^2$ et k_{x1} réel car k_{x1}^2 est positif. L'onde se propage alors dans les deux milieux (mode de rayonnement) avec :

$$k_{xi} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_i \cos \theta_i \text{ et } \beta_q = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_i \sin \theta_i \quad (1-31)$$

Pour des petites valeurs de q négatif ($q < -2$ sur la figure) $\beta_q > k_0 n_1$ si bien que $k_{x1}^2 < 0$. k_{x1} devient imaginaire et l'onde est évanescence dans le milieu 1 (mode qui se propage dans le milieu 2). De même si $\beta_q > k_0 n_2$ l'onde est également évanescence dans le milieu 2 ($q < -3$ sur la figure).

Dans tous les cas, la constante de propagation β_0 de l'onde incidente est supérieure à $k_0 n_1$ si bien que l'onde est évanescence dans le milieu 1 pour toutes les valeurs de $q \geq 0$ ($P_{q \geq 0} = 0$).

Si la période est suffisamment grande, β_q peut être inférieure à $k_0 n_2$ pour les petites valeur de $q > 0$ et l'onde diffractée être guidée dans le milieu 2. Cette condition n'est pas réalisée dans le cas de la figure 1- 6.

Enfin si la période est suffisamment petite ($\Lambda < \lambda_0 / (n_{eff} + n_{1/3})$), même pour $q = -1$ l'onde diffractée est évanescence dans le milieu 1.

Puisque l'énergie de l'onde extraite du guide dépend de l'énergie de l'onde guidée incidente sur le réseau, le coefficient α qui correspond aux pertes par unité de longueur du champ $E_{y0}(x, z)$ sera donné par l'expression normalisée de la puissance rayonnée :

$$\alpha = \frac{\sum_{n=-\infty}^{+\infty} P_q}{\frac{\beta_0}{2\omega\mu_0} \int_{-\infty}^{+\infty} |E_0|^2 dx} \quad (1-32)$$

La figure 1- 7 représente la variation de l'énergie transportée par chaque onde partielle en fonction du pas du réseau pour un mode TE_0 se propageant dans le réseau. La longueur d'onde du mode est $600nm$, l'épaisseur moyenne du guide d'onde est $e = 300nm$, l'indice de la couche est $n_2 = 1.6$. La couche est déposée sur un substrat en verre d'indice $n_3 = 1.5$. Seul le cas d'un rayonnement dans le substrat (milieu 3) est considéré.

L'angle d'émission, représenté en pointillés, est calculé à partir de l'équation des réseaux :

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\beta_q}{\frac{2\pi}{\lambda_0}} \right) \quad (1-33)$$

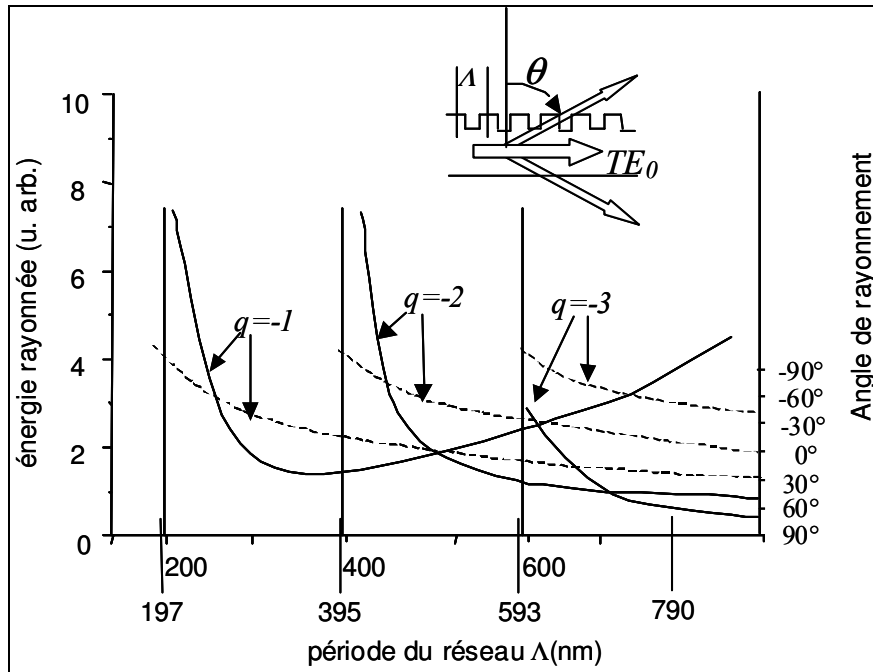


figure 1- 7 : variation de l'énergie découplée (traits pleins) et de l'angle d'émission (traits pointillés) en fonction de la période des réseaux pour différentes ondes partielles rayonnées à l'extérieur du guide (adapté de [28]).

Pour les petites valeurs de Λ ($\Lambda < 197\text{nm}$), toutes les ondes partielles restent confinées dans le guide. Pour $\Lambda \approx 197\text{nm}$ $\beta_{-1} = \beta_0$ et le réseau couple le mode guidé avec un autre mode qui se propage dans la direction opposée (cas du DFB). Pour des valeurs de Λ légèrement

supérieures, $|\beta_{-1}| < \beta_0$ mais reste supérieur à $k_0 n_3$ si bien qu'il n'existe toujours pas d'ondes rayonnées. Les ondes rayonnées apparaissent pour $\Lambda \approx 199nm$, période pour laquelle $|\beta_{-1}| = k_0 n_3$ et l'énergie s'échappe avec un angle rasant.

Si on continue d'augmenter Λ , l'énergie de l'onde partielle décroît et atteint un minimum pour une émission perpendiculaire au plan du film pour un pas $\Lambda \approx 395nm$. Pour cette période il existe deux ondes diffractées par le réseau, une qui est diffractée dans l'ordre -1 et qui correspond à l'onde rayonnée perpendiculairement au plan du film ($q=-1$, $\beta_{-1}=0$ et $k_{x3}=k_0 n_3$) et une autre qui correspond à l'ordre $q=-2$ de diffraction et dont la constante de propagation vaut $\beta_{-2}=-\beta_0$: le réseau fonctionne en DFB dans le second ordre.

A $\Lambda=398nm$ l'onde $q=-2$ commence à rayonner de l'énergie et le même processus que pour l'onde $q=-1$ se produit. Le réseau fonctionne à nouveau sur le principe DFB pour l'onde $q=-3$ lorsque $\Lambda \approx 593nm$ et pour $q=-4$ lorsque $\Lambda \approx 790nm$. Dans ce dernier cas l'onde E_{-2} est rayonnée à 90° ($\beta_{-2}=0$).

Le rayonnement dans l'air débute pour des valeurs plus éloignées de la fréquence de Bragg que pour le rayonnement dans le substrat ($\Lambda \approx 238nm$ pour $q=-1$ et $\Lambda \approx 476nm$ pour $q=-2$).

2.3. Couplage entre modes guidés-cas du DFB

Cette condition est réalisée lorsqu'on est au voisinage de la condition de Bragg, c'est-à-dire pour des périodes égales à un multiple de la demi longueur d'onde.

Le couplage entre deux modes guidés qui se propagent en sens opposé peut être exploité pour la mise en œuvre de lasers dans un réseau en présence de gain : les ondes interagissent au cours de leur propagation en échangeant leur énergie par diffraction, ce phénomène constitue le feedback optique nécessaire au processus d'oscillation habituellement assuré par les miroirs d'une cavité, et la présence de gain permet alors l'amplification des ondes en présence, ce qui conduit à l'effet laser. Le laser ainsi réalisé est un laser à rétroaction distribuée connu sous le nom de laser DFB (Distributed FeedBack).

Les ondes guidées qui interagissent dans la structure résultent de la fluorescence du matériau par pompage optique ou électrique du réseau à gain. La longueur d'onde de résonance dans le spectre d'émission sera déterminée par la période du réseau suivant la condition de Bragg :

$$\lambda_{em} = \frac{2n_{eff}\Lambda}{p} \quad (1-34)$$

où λ_{em} est la longueur d'onde d'émission laser, n_{eff} l'indice effectif, Λ la période du réseau et p l'ordre de diffraction.

Le premier effet laser obtenu sur ce principe a été observé en 1970 par Kogelnik et Shank²⁹ par pompage optique d'un film de gélatine déposé sur un substrat et dopé par une molécule organique, la rhodamine 6G. Dans cette expérience un réseau d'indice permanent avait été préalablement inscrit par photo-blanchiment à l'aide d'un système d'interférence entre deux faisceaux cohérents dans l'ultraviolet.

2.3.1. Équations des modes couplés

La propagation des ondes dans ce type de système a été décrite de plusieurs façons, parmi les plus connues la théorie des modes couplés³⁰ ou des analyses basées sur les ondes de Bloch³¹. Ces approches sont équivalentes mais la première a été plus largement utilisée car plus simple à comprendre et plus facilement soluble par des algorithmes.

Dans la théorie développée par Kogelnik et Shank²⁹, les modulations de l'indice de réfraction et du gain sont supposées sinusoïdales et en phase :

$$n(z) = n_0 + n_1 \cos(2\beta_0 z) \quad (1-35)$$

$$\alpha(z) = \alpha_0 + \alpha_1 \cos(2\beta_0 z) \quad (1-36)$$

avec n_0 et α_0 l'indice et le gain moyen, n_1 et α_1 l'amplitude de modulation de l'indice et du gain, et $\beta_0 = \frac{2\pi}{\Lambda}$ (condition de Bragg).

Selon le modèle des ondes couplées on considère le couplage entre deux ondes qui se propagent en sens opposé dans le milieu²⁹ :

$$E_y(x,z)=R(z)E(x)e^{-i\beta_0 z}+S(z)E(x)e^{i\beta_0 z} \quad (1-37)$$

où le terme décrivant la dépendance temporelle $e^{-i\omega t}$ a été supprimé car il n'intervient pas dans les calculs. $E(x)$ représente la structure transversale des ondes dans le guide homogène.

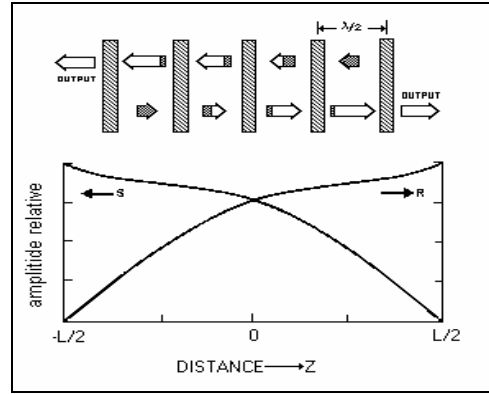


figure 1- 8 : principe de fonctionnement d'un laser DFB (figure tirée de [29])

En remplaçant l'expression du champ (équation 1-37) dans l'équation d'Helmoltz (1-2), en utilisant l'approximation de l'enveloppe lentement variable (annexe) et en tenant compte des modulation d'indice et/ou de gain, on obtient les équations couplées²⁹ :

$$-\frac{dR(z)}{dz}+(\alpha-i\delta)R(z)=i\kappa S(z) \quad (1-38a)$$

$$\frac{dS(z)}{dz}+(\alpha-i\delta)S(z)=i\kappa R(z) \quad (1-38b)$$

où α représente le gain ou les pertes et le paramètre δ est un paramètre qui mesure la déviation de la fréquence d'oscillation ω par rapport à la fréquence de Bragg ω_0 :

$$\delta=\frac{(\beta^2-\beta_0^2)}{2\beta}\approx\beta-\beta_0=\frac{n(\omega-\omega_0)}{c} \quad (1-39)$$

obtenue en prenant β proche de β_0 ($\beta/\beta_0\approx 1$). À la condition de Bragg $\delta=0$.

κ est appelée la constante de couplage et représente l'interaction entre les deux ondes couplées par le réseau. Ce coefficient dépend des paramètres du réseau et est généralement complexe : la partie réelle résulte des effets dus au réseau d'indice et la partie imaginaire est liée au gain et à ses modulations. Le détail du calcul de la constante de couplage est donné dans l'annexe.

Les processus d'interaction sont mis en évidence dans les équations (1-38): les ondes échangent leur énergie par diffraction sur le réseau ($\kappa R(z)$, $\kappa S(z)$) et sont amplifiées (ou absorbées) au cours de leur propagation ($\alpha R(z)$, $\alpha S(z)$). Pour de grands écarts par rapport à la condition de Bragg l'amplitude des ondes décroît ($\delta R(z)$, $\delta S(z)$).

En considérant un réseau s'étendant de $z=-L/2$ à $z=L/2$ (figure 1- 8) avec pour conditions aux limites $R(-L/2)=S(L/2)=0$ (les ondes démarrent avec une amplitude nulle) et en supposant des solutions de la forme $e^{\gamma z}$ on obtient les équations²⁹ :

$$\pm i \kappa \sin(\gamma L) = \gamma \quad (1-40)$$

$$\gamma^2 = \kappa^2 + (\alpha - i\delta)^2 \quad (1-41)$$

La première permet de déterminer les valeurs de la constante de propagation complexe γ pour chaque valeur de la constante de couplage κ (pour une longueur L du réseau donnée). La deuxième est une relation de dispersion qui nous donne pour chaque valeur de γ les seuils des modes et leur déviation δ par rapport à la fréquence de Bragg.

Ces équations déterminent les solutions des modes couplés de la structure DFB au seuil d'oscillation laser : chaque mode est alors caractérisé par une distribution du champ dans le réseau, un seuil d'émission et une fréquence de résonance pour une longueur L donnée et une constante de couplage κ qui dépend des caractéristiques du réseau induit dans le milieu.

2.3.2. Courbes de dispersion

Ces équations ont été traitées analytiquement et numériquement dans l'article qui fait référence²⁹ pour les cas particuliers d'un couplage par l'indice ($Im(\kappa)=0$) et d'un couplage par le gain ($Re(\kappa)=0$). Les résultats mettent en évidence un comportement différent selon le type de couplage considéré : pour un couplage par l'indice les courbes de dispersion présentent une bande interdite correspondant à une fenêtre de fréquences pour lesquelles aucun mode ne peut se propager (figure 1- 9). Contrairement au cas du couplage par le gain il n'y a pas d'émission laser à la fréquence de Bragg : l'oscillation démarre sur les bords de la bande interdite.

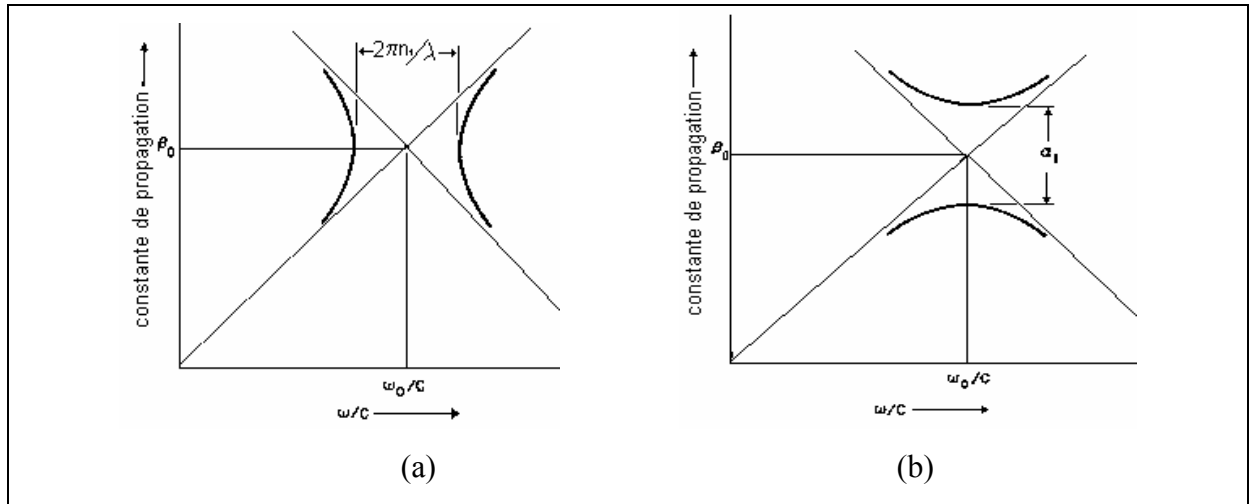


figure 1- 9 : courbes de dispersion dans le cas d'un réseau d'indice (a) et dans le cas d'un réseau de gain (b)

La largeur de la bande interdite peut être déterminée en prenant en compte la nature des ondes dans le milieu qui, suivant le formalisme des modes couplés, se propagent en $e^{\pm(i\beta \pm \gamma)z}$:

- pour un couplage par le gain ($n_I=0$), κ est imaginaire et γ également, la propagation est alors permise pour toutes les fréquences.
- dans le cas d'un couplage par l'indice dans un réseau sans gain ($\alpha, \alpha_I=0$), κ est réel et γ sera réel pour $\kappa^2 > \delta^2$ et imaginaire pour $\kappa^2 < \delta^2$. Ainsi pour toutes les valeurs de la constante de propagation β telles que l'écart par rapport à la fréquence de Bragg β_0 est inférieur à κ , l'onde s'atténue exponentiellement : la largeur de la bande interdite est de 2κ .

Si on considère le cas d'une onde guidée incidente à la fréquence de Bragg β_0 sur un réseau sans pertes ni gain, cette onde subira des réflexions successives au cours de sa propagation et son amplitude s'atténuera en $e^{-\kappa z}$: le réseau joue le rôle d'un miroir (figure 1- 10).

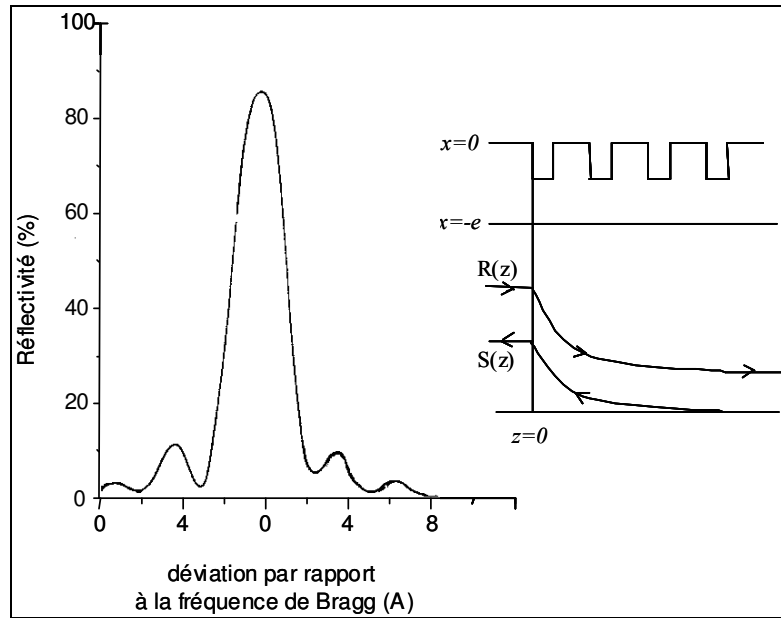


figure 1- 10 : à droite représentation de l'échange d'énergie entre l'onde incidente sur le réseau $R(z)$ et l'onde réfléchie $S(z)$. À gauche courbe de réflectivité en fonction de l'écart par rapport à la condition de Bragg du vecteur de propagation de l'onde incidente d'après [22].

Une alternative aux structures DFB consiste à insérer un milieu à gain entre deux zones d'épaisseur périodiquement modulée qui constituent ainsi les miroirs de la cavité. Ces systèmes sont appelés laser DBR. Ces lasers possèdent les mêmes avantages que les DFB, cependant leur fabrication nécessite des étapes supplémentaires et le couplage entre les deux sections modulées est une étape critique : la longueur effective du milieu à gain qui détermine la fréquence d'oscillation doit en effet être contrôlée avec précision afin que l'accord de phase entre les ondes après un aller-retour soit conservé. C'est pourquoi ces structures sont moins utilisées que les DFB en optique intégrée. Par contre les miroirs de Bragg ont conduit au développement de laser à émission par la surface (VCSEL : Vertical Cavity Surface Emitting Laser) qui sont obtenus par un empilement successif de couches d'épaisseur $\lambda/4n$.

Remarque : la présente étude sur le couplage des ondes est basé sur un calcul de perturbations pour lequel sont considérées seulement de faibles modulations ce qui correspond aux cas expérimentaux qui seront traités dans ce mémoire. D'autres méthodes basées sur la théorie des ondes de Bloch³¹ ou sur des théories matricielles telles que les matrices de transfert sont plus appropriées à l'étude de systèmes présentant de fortes modulations.

2.4. La constante de couplage

Le paramètre central dans ce type de système est la constante de couplage κ qui représente la force d'interaction des ondes qui sont couplées par diffraction dans le guide. Cette constante décrit la quantité d'énergie échangée par unité de longueur entre les modes couplés. L'intensité de cette interaction est donc propre à chaque structure : la constante de couplage dépend des caractéristiques du réseau utilisé c'est-à-dire de la période, de l'amplitude et du profil des modulations.

Dans la théorie des modes couplés²⁹ de Kogelnik, la constante de couplage est définie en tenant compte des amplitudes de modulation de l'indice n_1 et du gain α_1 (équations 1-35 et 1-36) dans un milieu d'épaisseur homogène et en considérant une répartition uniforme du champ dans le milieu:

$$\kappa = \frac{\pi n_1}{\lambda_0} + i \frac{\alpha_1}{2} \quad (1-42)$$

Une autre façon d'induire des variations dans les propriétés optiques d'un milieu et à laquelle nous avons eu recours, consiste à moduler périodiquement l'épaisseur de la couche confinante à l'aide d'un réseau de surface. C'est d'ailleurs ce type de réseau qui est utilisé dans les diodes laser DFB inorganiques. Dans ce cas, le coefficient de couplage est généralement calculé à l'aide d'une méthode de perturbation plus adaptée aux modulations de surface. Cette méthode développée par Yariv sur la base de la théorie des modes couplés est décrite en référence²³, et prend en compte la forme et la profondeur des modulations, ainsi que la répartition du champ électrique dans le guide^{32,23}.

La constante de couplage est alors reliée à la forme, la profondeur et la période des modulations par²³:

$$\kappa_m = \frac{k_0^2}{2\beta_m N_m^2} \int \Delta[n_l^2(x)] E_m^2(x) dx \quad (1-43)$$

où κ_m est la constante de couplage pour le mode m qui se propage dans le guide, $k_0 = 2\pi/\lambda$ le vecteur d'onde du vide, β_m la constante de propagation du mode considéré, $E_m(x)$ est la composante suivant Oy du champ non perturbé (se propageant dans un guide d'onde plan), $\Delta n_l(x)$ est la composante de Fourier d'ordre l de $n(x,z)$ (équation 1-45) et N_m^2 est une constante de normalisation pour le mode de propagation m donnée par :

$$N_m^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} E_m^2(x) dx \quad (1-44)$$

L'intégrale dans le numérateur est limitée à l'épaisseur de la zone modulée.

Puisque au niveau du réseau, l'indice varie périodiquement en z , $n^2(x,z)$ peut être développé en séries de Fourier avec des coefficients dépendant de x :

$$n^2(x,z) = n_0^2(x,z) + \Delta n^2(x,z) = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \Delta n_l^2(x) \exp(i2\pi lz/\Lambda) \quad (1-45)$$

L'importance des paramètres du réseau est mis en évidence sur les deux exemples qui suivent où le cas très largement traité du réseau rectangulaire et celui du réseau sinusoïdal qui nous intéresse plus particulièrement sont considérés.

2.4.1. Exemples³³

- Réseau rectangulaire

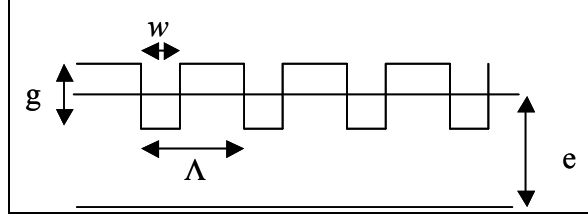


figure 1- 11 : coupe transversale d'un guide d'onde présentant une modulation rectangulaire de sa surface

La constante de couplage est définie par la formule suivante :

$$\kappa_m = \frac{k_0^2(n_2^2 - n_1^2)}{4\pi\beta_m N_m^2} \frac{\sin(\frac{\pi l w}{\Lambda})}{l} F(e, g, m) \quad (1-46)$$

où q_m , h_m et p_m sont définis dans les équations (1-5) et $F(e, g, m)$ est une fonction de l'épaisseur du guide e et de l'amplitude des modulations g pour le mode m . Les quantités q_m , h_m et p_m ainsi que β_m et N_m^2 dépendent du guide d'onde homogène, c'est-à-dire de n_1 , n_2 et n_3 ainsi que de l'épaisseur e du guide et du mode de propagation m .

La dépendance sur l'ordre de diffraction est entièrement représentée dans le terme multiplicatif :

$$\frac{\sin(\pi l w / \Lambda)}{l}$$

La constante de couplage est nulle à chaque fois que lw/Λ prend des valeurs entières, et décroît généralement en sinus cardinal de l . On retrouve entre autre le résultat bien connu que

pour un réseau rectangulaire symétrique ($w = \Lambda/2$), tous les ordres pairs mis à part l'ordre 0 sont nuls.

La dépendance sur l'amplitude des modulations g est comprise dans la fonction $F(e,g,m)$.

- Réseau sinusoïdal

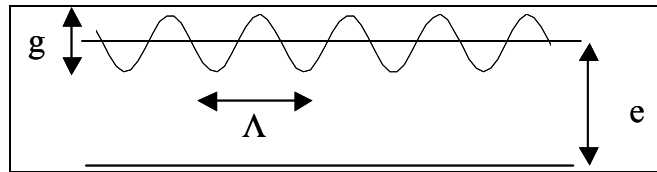


figure 1- 12 : coupe transversale d'un guide d'onde présentant une modulation sinusoïdale de sa surface

On obtient pour la constante de couplage :

$$\kappa_m = \frac{k_0^2(n_2^2 - n_1^2)}{2l\pi\beta_m N_m^2} \left\{ \int_0^{g/2} -\sin\left[l\cos^{-1}\left(\frac{2x}{g}\right)\right] E_m^2(x) dx + \int_{-g/2}^0 (-1)^m \sin\left[l\cos^{-1}\left(-\frac{2x}{g}\right)\right] E_m^2(x) dx \right\} \quad (1-47)$$

Cette constante de couplage peut être déterminée numériquement ou analytiquement par changement de variable pour le terme sinus et développement limité du champ $E_m^2(x)$.

2.4.2. Effet du profil et de l'amplitude des modulation

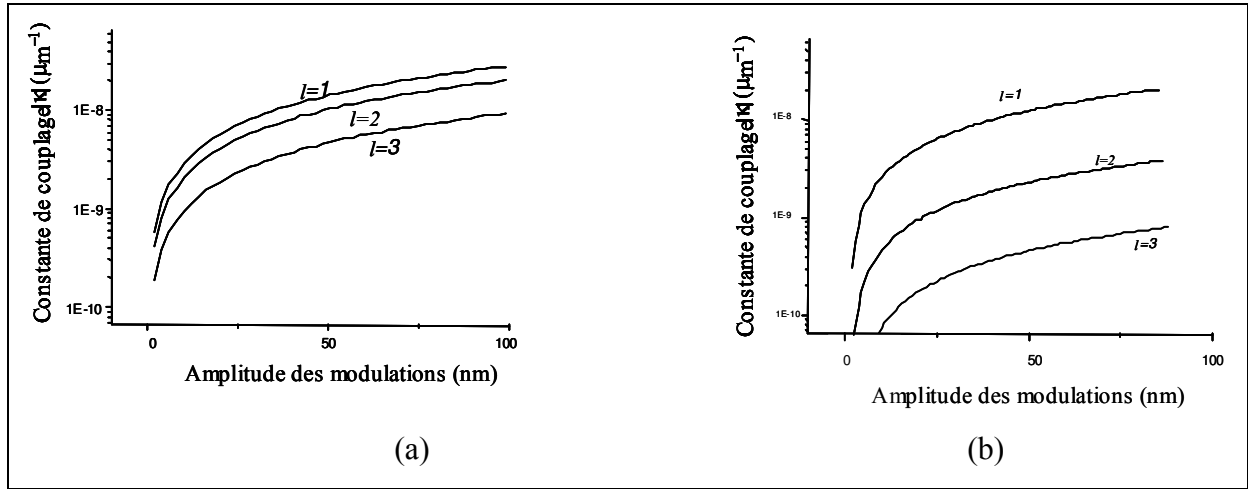


figure 1- 13 : variation de la constante de couplage en fonction de l'amplitude des modulations pour différents ordres de diffraction dans le cas d'un réseau rectangulaire (a) et d'un réseau sinusoïdal (b).

Les courbes en figure 1- 13 représentent la variation du coefficient de couplage en fonction de l'amplitude de modulation dans le cas d'un réseau rectangulaire avec $w=\Lambda/4$ (figure a) et d'une modulation sinusoïdale (figure b) pour différents ordres du réseau. Ces courbes sont calculées selon le formalisme établi par Yariv [23]. L'exemple considéré est celui d'une couche d'indice $n_2=1.6$ déposée sur un substrat de verre d'indice $n_3=1.5$. La surface modulée correspond à l'interface film-air ($n_1=1$). La longueur d'onde utilisée pour les calculs est fixée à $\lambda_0=600\text{nm}$ et l'épaisseur du film à $e=500\text{nm}$. Les valeurs sont calculées pour le mode TE_0 .

Les figures montrent que la constante de couplage κ pour l'ordre $l=1$ n'est pas trop influencée par la forme du réseau, par contre pour les ordres supérieurs elle décroît plus vite dans le cas du réseau sinusoïdal.

Pour le réseau rectangulaire la constante de couplage s'annule pour $l=4$ car $\frac{\sin(\pi l w / \Lambda)}{l}$

s'annule pour $w=\Lambda/4$. Ce facteur s'annule à chaque fois que l'argument lw/Λ prend des valeurs entières. Ce phénomène peut s'expliquer en assimilant le réseau de surface rectangulaire à un empilement de couches dont les interfaces correspondent avec les délimitations verticales des modulations. Les réflexions successives s'annulent car elles sont déphasées d'exactly π .

2.4.3. Effet de l'épaisseur du film

L'effet de l'épaisseur du film sur la constante de couplage apparaît sur la figure 1- 14. On note que pour un pas Λ et des amplitudes de modulation g fixées, le coefficient de couplage devient supérieur pour les modes guidés d'ordre supérieur. Cette augmentation a lieu car une plus grande partie de l'énergie interagit avec le réseau pour les modes d'ordre supérieur. En effet si on considère la cas du mode TE_0 et TE_1 dont la répartition du champ est donnée dans la figure 1- 2, on voit qu'une plus grande quantité d'énergie est localisée au niveau des interfaces pour le mode TE_1 . Inversement le mode TE_0 présente une structure transversale gaussienne avec le maximum de l'énergie au centre de la couche, si bien que pour des couches de plus en plus épaisses, l'interaction avec le réseau localisé sur la surface diminue.

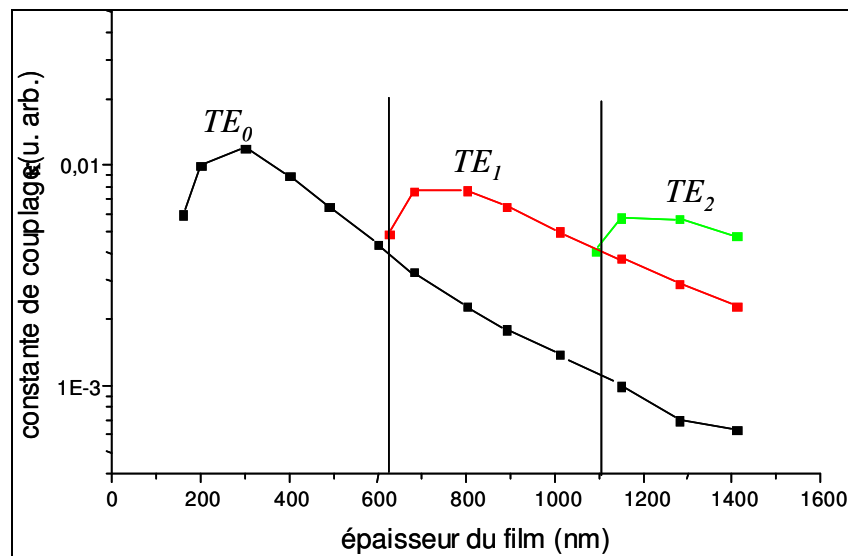


figure 1- 14 : variation du coefficient de couplage en fonction de l'épaisseur du guide pour un pas Λ et une amplitude de modulation g constante (calculs réalisés pour un cas rencontré dans le chapitre 2).

Remarque : dans cette étude de la constante de couplage, les cas du réseau de gain (κ imaginaire) et du réseau d'indice (κ réel) ont été traités séparément. Mais généralement le milieu se caractérise à la fois par une modulation de l'indice et du gain comme dans le cas des

diodes laser où la rétroaction est obtenue à l'aide d'une modulation de l'interface entre deux milieux d'indices différents. La constante de couplage peut également devenir complexe à cause des pertes via les modes de rayonnement³⁴ par exemple, qui sont présents pour les réseaux d'ordre supérieur à 1 (figure 1- 7). Ceci a pour conséquence une augmentation des seuils et l'apparition d'une asymétrie dans la structure longitudinale des modes³⁵.

L'effet d'une constante de couplage complexe sur les performances des lasers DFB³⁶ a été étudié en représentant la constante de couplage sous la forme $\kappa = |\kappa| e^{i\phi}$. Dans cette notation, la phase ϕ représente la contribution relative des réseaux de gain et d'indice. Lorsque $\phi = p\pi$ on retrouve le couplage par l'indice (κ réelle) avec émission de part et d'autre d'une bande interdite, pour $\phi = (p+1)\pi/2$ le couplage s'opère par le gain (κ imaginaire) et l'oscillation laser est réalisée à la fréquence de bragg. Pour les valeurs intermédiaires, κ est complexe et le système change continûment entre ces deux cas limite ce qui se manifeste entre autre par une variation de la largeur de la bande interdite. Cette variation est représentée sur la figure 1- 15 pour plusieurs valeurs de la constante de couplage $|\kappa|$ pour les trois premiers modes longitudinaux N .

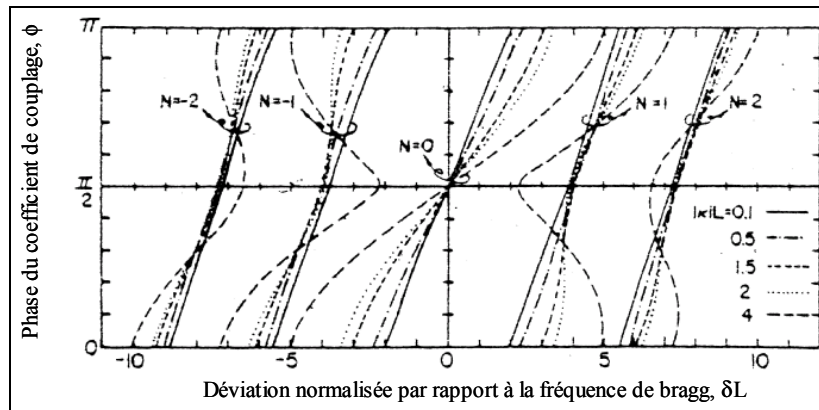


figure 1- 15 : variation de la phase ϕ du coefficient de couplage en fonction de la déviation par rapport à la fréquence de Bragg normalisée δL (figure tirée de [36]). La constante de couplage définie par $\kappa = |\kappa| e^{i\phi}$.

Références du chapitre 1 :

-
- ²⁰ R. Ulrich, P. Weber, *Appl. Opt.*, **11**, 428 (1972)
- ²¹ H. Kogelnik, C. V. Shank, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 152 (1971)
- ²² I. P. Kaminov, H. P. Weber, E. A. Chandross, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 497 (1971)
- ²³ A. Yariv, *IEEE. J. Quantum Electron.*, **9**, 919 (1973)
- ²⁴ H. Kogelnik, “*Guided- Wave Optoelectronics*”, T. Tamir Ed., Springer Series in Electronics and Photonics 26, p. 7 (Springer Verlag, 1990)
- ²⁵ J. H. Harris, R. K. Winn, D. G. Dalgoutte, *Appl. Opt.*, **11**, 2234 (1972)
- ²⁶ K. Sakuda, A. Yariv, *Opt. Commun.*, **8**, 4 (1973)
- ²⁷ K. Handa, S. T. Peng, T. Tamir, *Appl. Phys.*, **5**, 325 (1975)
- ²⁸ W. Streifer, D. R. Scifres, R. D. Burnham, *IEEE. J. Quantum Electron.*, **12**, 422 (1976)
- ²⁹ H. Kogelnik, C. V. Shank, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2327 (1972)
- ³⁰ H. Kogelnik, *Bell. System Tech. J.*, **48**, 2909 (1969)
- ³¹ S. Wang, *IEEE J. Quantum Electron.*, **10**, 413 (1974)
- ³² S. Wang, *J. Appl. Phys.*, **44**, 767 (1972)
- ³³ W. Streifer, D. R. Scifres, R. D. Burnham, *IEEE J. Quantum Electron.*, **11**, 867 (1975)
- ³⁴ W. Streifer, R. D. Burnham, D. R. Scifres, *IEEE J. Quantum Electron.*, **12**, 737 (1976)
- ³⁵ W. Streifer, D. R. Scifres, R. D. Burnham, *IEEE J. Quantum Electron.*, **13**, 134 (1977)
- ³⁶ E. Kapon, A. Hardy, A. Katzir, *IEEE J. Quantum Electron.*, **18**, 66 (1982)

Chapitre 2 : Réseaux dynamiques

1. Réalisation de réseaux dynamiques

1.1. Origine de la modulation de l'indice et du gain

Dans un milieu non magnétique l'interaction entre les ondes électromagnétiques et la matière s'opère par l'intermédiaire du champ électrique qui agit sur les charges du milieu au cours de sa propagation. Pour les fréquences optiques, cette action se traduit essentiellement par une modification de la distribution spatiale des électrons au niveau des atomes ou des molécules. En effet la faible masse des électrons leur permet de suivre (avec un retard) les forces imposées par ces champs dont les fréquences sont de l'ordre de $10^{14} Hz$, au contraire des ions positifs qui ne réagissent pratiquement pas à des excitations variant aussi rapidement. Les molécules peuvent ainsi diffuser le rayonnement incident ou changer d'état d'énergie en absorbant un photon.

L'indice de réfraction du milieu résulte de la contribution des polarisations induites et les propriétés optiques du milieu sont alors caractérisées par la susceptibilité diélectrique qui dans le cas traité dans ce chapitre (milieu isotrope absorbant) est un scalaire complexe.

La polarisation $\vec{P}$ du milieu, qui correspond à la somme de tous les moments dipolaires, est liée au champ électrique $\vec{E}$ par la susceptibilité diélectrique $\chi(\omega)$ suivant l'équation :

$$\vec{P}(r,t) = \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(r,t) \quad (2-1)$$

où les champs considérés sont les champs complexes (régime variable):

$$\vec{P}(r,t) = \vec{P}_0(r,\omega) e^{i\omega t} \quad (2-2a)$$

$$\vec{E}(r,t) = \vec{E}_0(r,\omega) e^{i\omega t} \quad (2-2b)$$

L'indice de réfraction n_0 est déterminé à partir de l'expression du vecteur déplacement électrique $\vec{D}$:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi(\omega) \vec{E} = \epsilon(\omega) \vec{E} \quad (2-3)$$

où $\epsilon(\omega)$ est la permittivité complexe du milieu. L'indice de réfraction est donné par :

$$n_0 = \sqrt{\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0}} = \sqrt{\epsilon_r(\omega)} = \sqrt{1 + \chi(\omega)} \quad (2-4)$$

avec $\epsilon_r(\omega)$, la permittivité diélectrique relative.

Dans le modèle semi-classique, en considérant un atome à deux niveaux d'énergie non dégénérés dont la fréquence centrale de transition est ω_0 :

$$\chi(\omega) = \frac{|\mu_{01}|^2}{\epsilon_0 \hbar} (N_1 - N_0) \frac{(\omega - \omega_0) + i\left(\frac{1}{T}\right)}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{1}{T}\right)^2} \quad (2-5)$$

où N_0 et N_1 sont les populations du niveau fondamental et du niveau excité respectivement, μ_{01} est le moment dipolaire de transition et T est un terme de relaxation qui est égal à 2τ (τ durée de vie radiative) dans le cas où la seule cause d'amortissement est l'émission spontanée.

Au voisinage de la bande d'absorption, il y a une contribution non négligeable des chromophores à l'indice de réfraction (Kramers-Krönig).

Dans l'expérience décrite dans ce chapitre, on se place dans la configuration DFB exposée dans le premier chapitre. La modulation spatiale des propriétés optiques du matériau est obtenue en irradiant le film par un système d'interférences produit par la superposition de deux faisceaux cohérents à une fréquence appartenant à la bande d'absorption du colorant.

Cette excitation spatialement périodique induit deux types de réseaux dans le film :

- un réseau de gain dû à l'alternance de zones de forte intensité et de faible intensité
- un réseau d'indice qui est lié à la variation de la population des états entre les zones claires et sombres du système d'interférences³⁷.

Le rôle du système d'interférences est double : il sert à induire le réseau et à exciter le milieu. Ce sont les ondes émises dans le réseau qui vont subir son effet au cours de leur propagation. Le système d'interférences présente une modulation spatiale sinusoïdale de son intensité dont la période Λ dépend de l'angle d'incidence des faisceaux d'excitation sur le film :

$$\Lambda = \frac{\lambda_{exc}}{2 \sin \theta} \quad (2-6)$$

où λ_{exc} est la longueur d'onde d'excitation, et θ l'angle d'incidence des faisceaux d'excitation sur le film (figure 2- 1) pour θ mesuré dans l'air.

En supposant que l'indice et le gain dépendent linéairement de l'intensité, leur variation est elle même sinusoïdale :

$$n(z) = n + n_1 \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} z\right) \quad (2-7a)$$

$$\alpha(z) = \alpha + \alpha_1 \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} z\right) \quad (2-7b)$$

avec n et α l'indice et le gain moyen, et n_1 et α_1 l'amplitude de modulation de l'indice et du gain. Λ est la période du réseau.

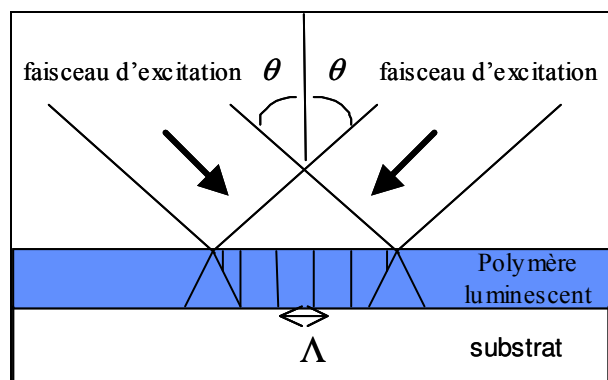


figure 2- 1 : réseau induit optiquement dans un film polymère par un système d'interférences.

Λ représente la période du réseau et est égale à l'interfrange de la figure d'interférences.

Dans les expériences décrites dans ce chapitre, l'indice moyen est celui la matrice polymère auquel s'ajoute la contribution des chromophores pour les longueurs d'onde au voisinage de la bande d'absorption.

Les modulations de l'indice par rapport à cet indice moyen et les modulations du gain sont obtenues par une excitation spatialement périodique des chromophores.

1.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2- 2 et la figure 2- 3. L'excitation du film est réalisé à l'aide d'un laser $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ qui délivre des impulsions de 30ps à la fréquence de répétition de 5 Hz. La longueur d'onde émise est de 1064 nm. On utilisera le deuxième ($\lambda_{exc}=532 \text{ nm}$) ou le troisième harmonique ($\lambda_{exc}=355 \text{ nm}$) pour exciter nos échantillons. Le faisceau d'excitation est séparé par l'intermédiaire d'un système constitué de deux prismes accolés. Les deux faisceaux obtenus interfèrent sur le film après réflexion sur deux miroirs M .

Les miroirs M sont fixés sur des supports dont on peut changer l'inclinaison simultanément. Ces deux miroirs bougent symétriquement par rapport à l'axe du système (normale au plan de l'échantillon) ce qui nous permet de faire interférer les deux faisceaux sur le film avec le même angle d'incidence. Des vis micrométriques sur les supports permettent d'effectuer des réglages fins sur chaque miroir indépendamment, afin de pouvoir ajuster le recouvrement des deux faisceaux sur le film.

Le film est placé sur un support solidaire au dispositif et perpendiculaire au plan d'incidence.

La position des prismes peut être modifiée suivant l'axe parallèle (Oy) et l'axe perpendiculaire à l'axe du système (Ox). Le déplacement suivant l'axe Ox (figure 2- 2) permet d'équilibrer la répartition de l'intensité dans chacun des faisceaux déviés. Quant au déplacement suivant l'axe Oy il permet d'ajuster la superposition des deux faisceaux sur la surface du film.

Le signal émis par la tranche du film est collecté à l'aide d'une lentille qui le focalise sur l'entrée d'une fibre optique couplée à la fente d'entrée d'un spectromètre. Il s'agit d'une fibre multimode de longueur 1 m et dont le cœur est en silice et mesure $600\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre.

Le spectromètre utilisé pour caractériser l'émission du film correspond au modèle 77400 Multispec fabriqué par ORIEL. Ce spectromètre est constitué d'un ensemble de deux miroirs concaves de focale 125 mm et d'un réseau blazé de 1200 traits/mm qui diffracte toute l'énergie dans l'ordre 1 vers une matrice CCD.

La résolution du spectromètre est de 0.15 nm et la gamme de sensibilité va de 180 nm à 1100 nm .

Un système de refroidissement permet de diminuer la température du détecteur à -10°C réduisant ainsi les problèmes de bruit.

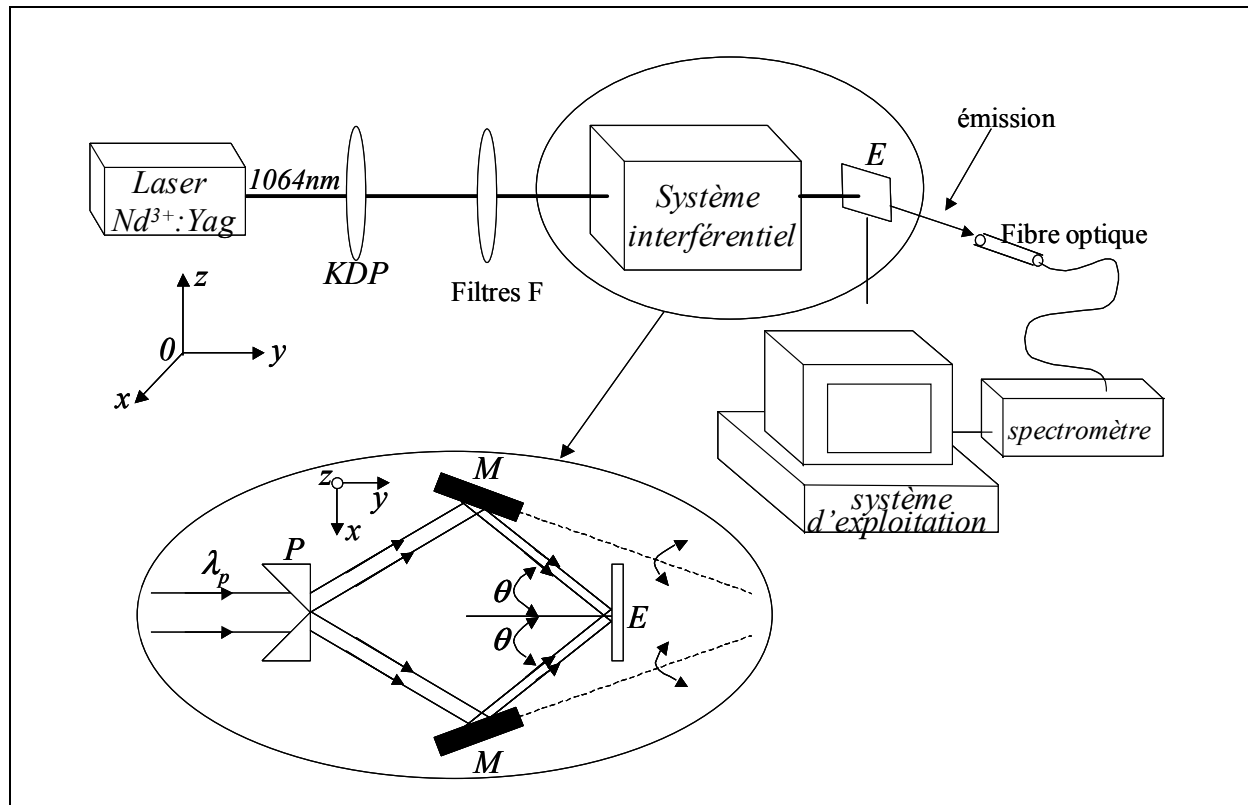


figure 2- 2 : Schéma du dispositif expérimental pour la réalisation des réseaux dynamiques.

L'échantillon E est pompé par un laser $\text{Nd}^{3+}:\text{Yag}$ impulsif à l'aide d'un système interférentiel représenté dans le cercle. Le faisceau d'excitation est séparé en deux à l'aide d'un système constitué de deux prismes P , et les deux faisceaux ainsi obtenus viennent interférer sur l'échantillon après réflexion sur les deux miroirs M . Les échantillons sont excités avec le second (532 nm) ou le troisième (355 nm) harmonique obtenus respectivement à l'aide d'un cristal doubleur (KDP) ou d'un ensemble de 2 cristaux réalisant un doublage puis une somme de fréquences ($\omega+2\omega$). Des filtres F permettent de stopper les harmoniques inférieurs.

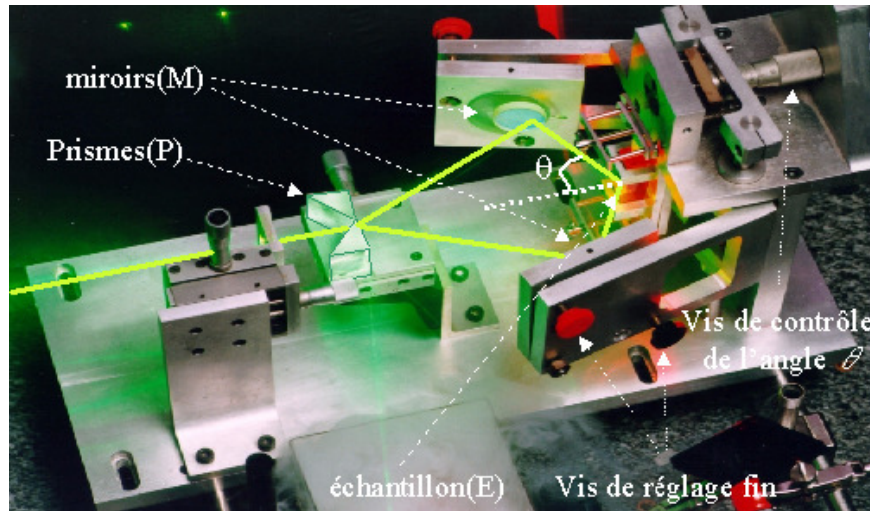


figure 2- 3 : photographie du dispositif expérimental représenté en figure 2- 2.

2. Étude préliminaire

Le but de cette étude préliminaire était la validation du dispositif expérimental décrit dans le paragraphe précédent, en vue d'expériences de mesures comparatives des performances de différents polymères.

2.1. Effet laser

Pour les premières études nous avons utilisé la rhodamine 6G percholate (Rh6G) qui possède un bon rendement de photoluminescence³⁸ et dont le maximum d'absorption est proche de la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{exc}=532nm$). Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est choisi en tant que matrice hôte car ce polymère présente une bonne transparence dans le visible et le colorant s'intègre bien dans cette matrice.

Les spectres d'absorption et d'émission pour un film d'épaisseur $450nm$ réalisé à partir d'une solution de PMMA concentrée à $70g/l$ et dopée avec de la rhodamine 6G perchlorate à $4.10^{-3}M$ (PMMA($70g/l$)/Rh6G($4.10^{-3}M$)) sont représentés en figure 2- 4. Le film est déposé par centrifugation sur un substrat en verre.

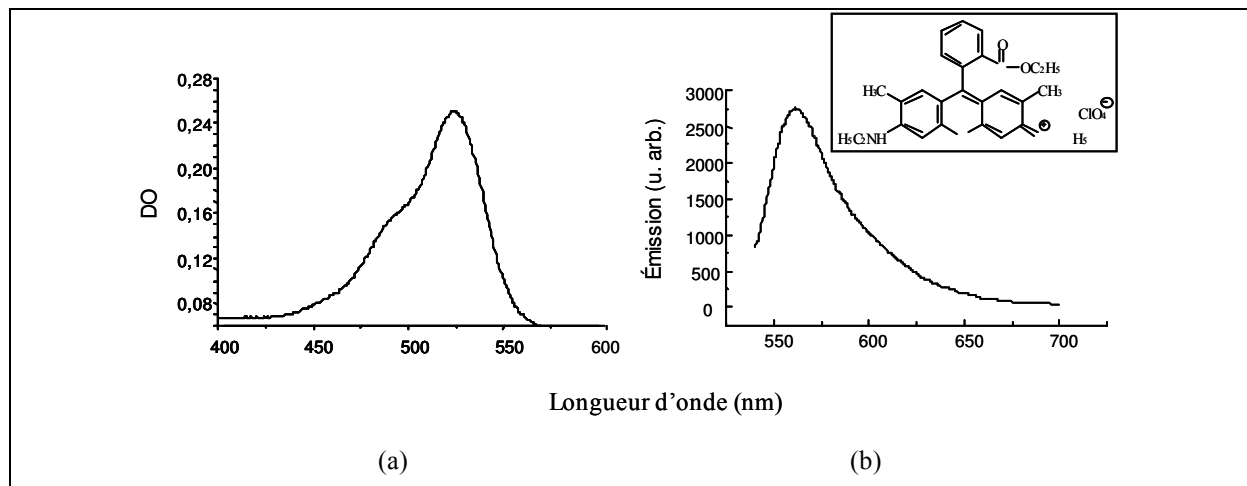


figure 2- 4 : spectre d'absorption (a) et d'émission (b) d'une couche de *PMMA(70g/l)/Rh6G(4.10⁻³M)* d'épaisseur 450nm. Formule chimique de la rhodamine 6G percholate représentée dans le cadre.

Les échantillons sont placés dans le système d'interférences produit par l'interféromètre décrit dans le paragraphe précédent et l'émission par la tranche du film est collectée. Le système d'interférences induit un réseau de gain et un réseau d'indice dont la période Λ est contrôlée, pour une longueur d'onde d'excitation λ_{exc} fixée, par l'angle d'incidence θ des faisceaux d'excitation sur le film suivant la formule (2-6): $\Lambda = \frac{\lambda_{exc}}{2\sin\theta}$.

La condition de Bragg est réalisée (cf. chapitre 1) quand la longueur d'onde d'émission vérifie :

$$\frac{p\lambda_{em}}{n_{eff}} = 2\Lambda \Rightarrow \lambda_{em} = \frac{n_{eff}\lambda_{exc}}{p\sin\theta} \quad (2-8)$$

où λ_{em} est la longueur d'onde émise par le film, p est l'ordre de diffraction (qui est l'ordre du réseau dans cette configuration) et n_{eff} est l'indice effectif du mode.

L'évolution du spectre pour différentes configurations d'interférences est représentée sur la figure 2- 5.

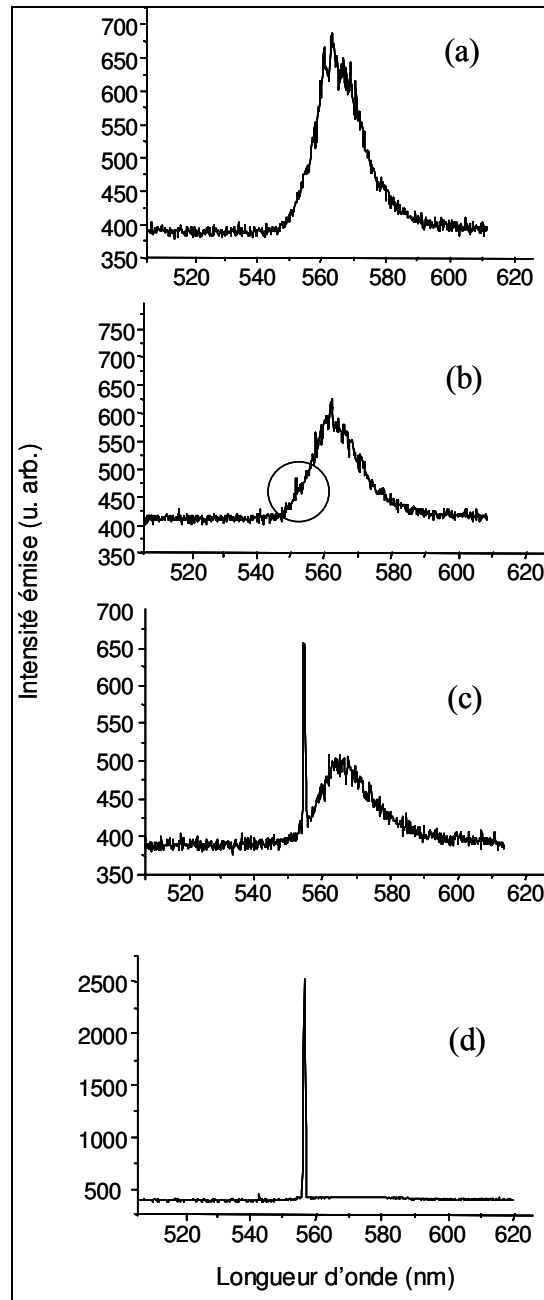


figure 2- 5 : étude d'un effet laser DFB dans un film de PMMA dopé rhodamine 6G.

- (a) le réseau induit ne satisfait pas la condition de Bragg pour les longueurs d'onde émises
- (b) la période du réseau est accordée sur une fréquence d'émission mais les réglages ne sont pas optimisés
- (superposition des deux faisceaux sur le film et répartition de l'énergie dans chaque faisceau)
- (c) effet laser : pour des réglages optimisés la largeur à mi-hauteur du pic est de 0.15nm (résolution limite du spectromètre)
- (d)

Sur le spectre (a) la condition de Bragg n'est pas réalisée et le spectre se présente sous la forme d'une bande d'émission de 15nm de largeur spectrale à mi-hauteur avec un maximum d'émission à 565nm . Dès que la période du système d'interférences sur le film vérifie la condition de Bragg, un petit pic apparaît (détail entouré dans le spectre (b)). En optimisant la superposition des deux faisceaux sur le film (réglage des prismes suivant Oy) et le contraste de la figure d'interférences en équilibrant l'intensité dans les deux faisceaux (à l'aide du réglage des prismes suivant l'axe Ox), l'intensité du pic d'émission est amplifiée et la largeur à mi-hauteur diminue (spectres (c) et (d)). Les spectres (b), (c) et (d) sont obtenus pour un angle d'interférence θ constant.

Dans le spectre (d) la largeur à mi-hauteur est de 0.15nm ce qui correspond à la résolution de notre spectromètre. Dans ce cas toute l'énergie initialement contenue dans le spectre d'émission (a) est rassemblée dans le pic (vérifié d'après les courbes en intégrant le signal) ce qui montre que ce phénomène n'est pas simplement le fait d'un effet filtrant propre à la nature réseau du système, mais bien un effet laser. L'existence d'une énergie d'excitation seuil au dessous de laquelle aucune raie d'émission n'est observable, ainsi que la possibilité de modifier la longueur d'onde d'émission en changeant la période du réseau (paragraphe suivant), confirment l'hypothèse d'un effet laser induit par la modulation périodique des propriétés optiques du milieu.

2.2. Accordabilité et seuil d'émission

La période des modulations et donc la longueur d'onde d'émission sont modifiables (dans la limite de la bande d'émission du colorant) par l'angle θ d'incidence des faisceaux d'excitation sur le film (formule 2-6). Le contrôle de la longueur d'onde d'émission par la période du réseau est mise en évidence sur la figure 2- 6 où chaque spectre correspond à un angle θ différent.

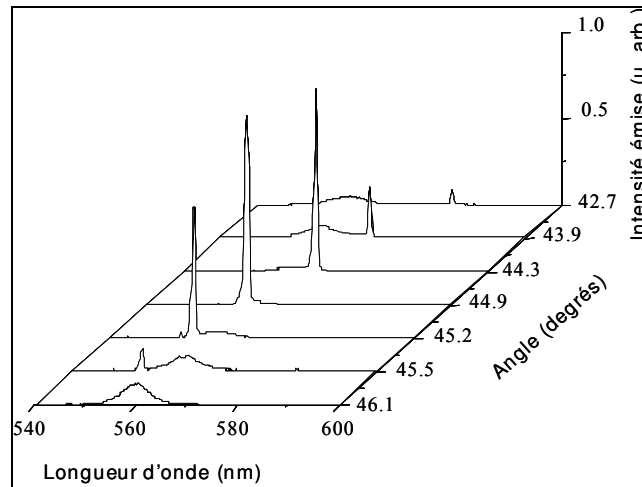


figure 2- 6 : déplacement de l'émission laser sur la bande d'émission d'un film de PMMA/Rh6G pour différents angles d'incidence.

La raie d'émission peut être déplacée sur 35nm , de 555nm à 590nm ce qui correspond à la largeur de la bande d'émission. L'intensité de l'émission laser est maximale au niveau du maximum de la courbe de gain. Pour les longueurs d'onde situées sur les bords de la bande d'émission (figure 2- 6), le pic est plus intense vers 590nm que vers 555nm ce qui peut s'expliquer par une réabsorption par le colorant de l'énergie émise dans la partie bleue du spectre à cause du recouvrement des spectres d'absorption et d'émission (figure 2- 4).

Lorsqu'on se place à un angle de 42° , la longueur d'onde émise par le laser DFB est de 570nm . D'après la formule (2-8), on peut déterminer l'ordre du réseau en évaluant l'indice effectif du mode. Dans la présente configuration expérimentale, une diffraction dans l'ordre 1 conduirait à un indice effectif inférieur à 1 ce qui n'est pas possible car l'énergie de l'onde est localisée au niveau de la couche organique. L'indice effectif calculé pour l'ordre 2 est proche de 1.43, l'indice moyen du film de PMMA étant de 1.48. Pour l'ordre 3, dans cette configuration d'angle, l'indice effectif calculé est supérieur à 2.1 ce qui exclut l'ordre 3 et les ordres supérieurs. Le DFB fonctionne donc dans l'ordre 2 pour cette configuration d'angles. Le décalage entre l'indice calculé et l'indice moyen correspond à une erreur de 1° sur l'angle d'interférence mesuré, ce qui est possible étant donnée la précision de la mesure sur ce dispositif expérimental.

Dans la figure 2- 7, le passage à l'émission laser est mis en évidence sur les spectres collectés pour des énergies d'excitation inférieures et supérieures au seuil.

Dans le cadre de la figure 2- 7, l'évolution de la puissance émise en fonction de l'intensité d'excitation présente un coude pour une intensité d'excitation de 0.32mJ/cm^2 suivie d'une croissance linéaire pour des énergies d'excitation supérieures, ce qui est caractéristique du passage à l'émission laser. Chaque point correspond à une moyenne sur plusieurs tirs laser. Pour ces mesures, l'intensité du laser d'excitation est modifiée à l'aide de densités optiques.

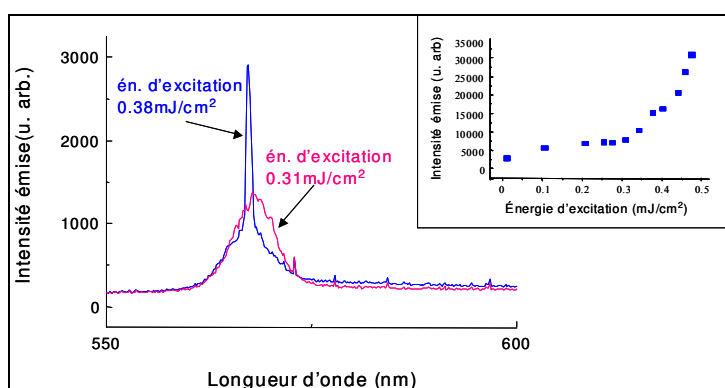


figure 2- 7 : passage à l'émission laser pour une énergie supérieure à l'énergie seuil 0.31mJ.cm^{-2} .

Dans le cadre, courbe d'intensité en fonction de l'énergie d'excitation.

Des expériences menées avec une lentille cylindrique qui focalise les faisceaux d'excitation sur le film ont permis de mettre en évidence l'effet d'un confinement latéral. En effet dans ce cas l'énergie d'excitation est rassemblée le long d'une ligne, ce qui favorise l'amplification des ondes suivant l'axe de la ligne et augmente la directivité de l'émission. Dans cette configuration les seuils d'émission sont réduits d'un facteur 3.

On utilisera la lentille cylindrique dans les expériences qui sont décrites dans la suite.

3. Influence des paramètres du guide et des réseaux

3.1. Effet de l'épaisseur sur la structure modale- Modes transverses

Afin de mettre en évidence l'effet du confinement transversal sur l'émission, une matrice polymère d'indice supérieur à celui du substrat de verre est utilisée. L'étude suivante est réalisée sur des films de PVK (poly-9-vinylcarbazole), dont l'indice est de 1.68, dopés avec un autre colorant laser largement utilisé, la DCM (4-(Dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostyryl)-4H-pyran) qui se disperse mieux que la rhodamine 6G dans cette nouvelle matrice. Ce colorant présente un spectre d'émission décalé vers le rouge par rapport à celui de la rhodamine 6G (figure 2- 8).

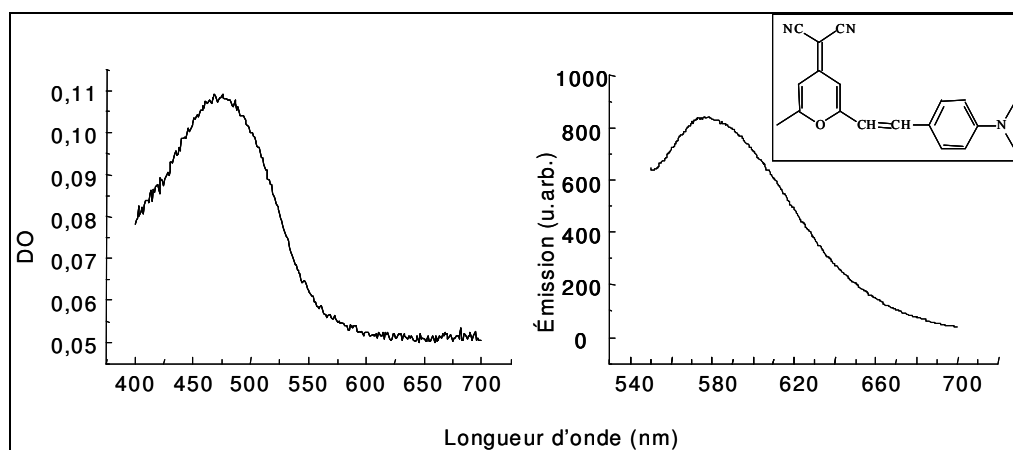


figure 2- 8 : spectre d'absorption (a) et d'émission (b) d'une couche de PVK(50g/l)/DCM(0.01M) d'épaisseur 740nm. Formule chimique de la DCM représentée dans le cadre

L'épaisseur des couches est choisie de manière à faire varier le nombre de modes qui peuvent être guidés. La condition de coupure des modes est déterminée à partir des équations transcendantes (1-6) et (1-9) données dans le premier chapitre. Pour les modes *TE* et *TM* d'ordre *m* cette condition s'écrit :

$$e_{TE} = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_2^2 - n_3^2}} \left(m\pi + \tan^{-1} \sqrt{\frac{n_3^2 - n_1^2}{n_2^2 - n_1^2}} \right) \quad (2-9a)$$

$$e_{TM} = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_2^2 - n_3^2}} \left(m\pi + \tan^{-1} \frac{n_2^2}{n_1^2} \sqrt{\frac{n_3^2 - n_1^2}{n_2^2 - n_1^2}} \right) \quad (2-9b)$$

où e est l'épaisseur du film, λ la longueur d'onde considérée et n_1 , n_2 et n_3 sont les indices de l'air ($n_1=1$), de la couche de polymère ($n_2=1.68$) et du substrat ($n_3=1.5$) comme définis dans le premier chapitre (figure 1-1).

Les épaisseurs minimales des couches pour les cinq premiers modes TE sont données dans le tableau 2- 1.

$n_1=1, \quad n_2=1.68, \quad n_3=1.5$	
Modes de propagation	Epaisseur limite à $\lambda=625nm$
TE_0	128nm
TE_1	541nm
TE_2	954nm
TE_3	1367nm
TE_4	1780nm

tableau 2- 1 : valeurs théoriques des épaisseurs de coupures correspondant aux trois premiers modes de propagation dans un film d'indice de réfraction 1.68

Les spectres représentés sur la figure 2- 9 proviennent de trois échantillons d'épaisseurs différentes excités à $\lambda_{exc}=532nm$ pour des configurations d'angle d'incidence permettant de voir simultanément le plus de modes possible.

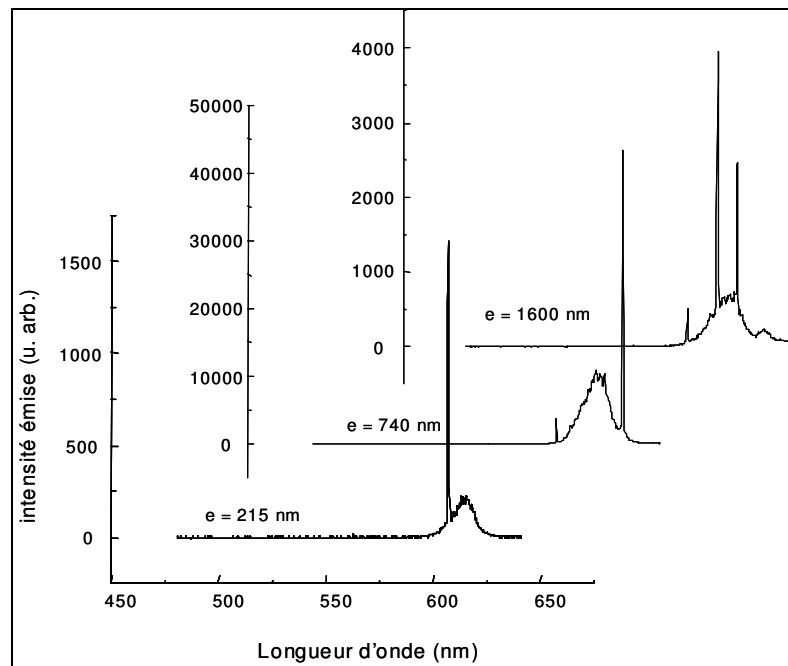


figure 2- 9 : émission dans des films d'épaisseurs différentes

Sur le spectre (a), correspondant au film d'épaisseur 215nm , on observe un seul pic d'émission laser qui peut être déplacé sur 30nm de 595nm à 625nm . Deux modes laser ont pu être observés simultanément pour un film d'épaisseur 740nm (spectres (b)) sur les bords de la bande d'émission. Finalement pour le spectre (c) trois modes ont pu être observés simultanément pour la même configuration d'angle. Dans le dernier cas, en modifiant l'angle d'incidence, c'est à dire en déplaçant vers les grandes longueurs d'onde les modes sur la bande d'émission, un quatrième mode apparaît dans la partie bleue du spectre mais la bande d'émission n'est pas assez large pour permettre de voir l'ensemble des quatre modes.

Dans la configuration expérimentale étudiée dans ce chapitre, la lumière qui se propage dans la couche provient de la fluorescence du matériau. Il y a donc en principe une infinité de modes qui peuvent interagir avec le réseau. Néanmoins, la condition de Bragg étant liée à la constante de propagation, pour une longueur d'onde donnée il n'y a qu'un seul mode qui peut la satisfaire. L'augmentation du nombre de modes laser avec l'épaisseur du film peut donc

être reliée à la présence de modes transverses, c'est-à-dire de modes de propagation autres que le mode fondamental et qui pour des fréquences différentes peuvent avoir un indice qui satisfasse la condition de Bragg.

Cette hypothèse est vérifiée par les observations suivantes :

- lorsqu'on remplace, pour une configuration d'angle d'incidence donnée, le film par un film d'épaisseur plus grande, on observe un déplacement de la longueur d'onde du pic d'émission laser vers le rouge. Ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation de l'indice effectif dû à l'augmentation de l'épaisseur du film, si bien que pour un réseau de période donnée, la longueur d'onde d'émission est décalée vers les grandes longueurs d'ondes ($\lambda_{em} = \frac{2n_{eff}\Lambda}{p}$), où n_{eff} est l'indice effectif du mode, p l'ordre de diffraction, λ_{em} la longueur d'onde du pic et Λ la période du réseau).
- on observe une variation de l'écart spectral entre les modes dans des films d'épaisseurs différentes : dans le spectre (b) l'écart entre les deux seuls modes observables est de 31 nm, alors qu'il est inférieur à 10nm pour les deux modes de plus grande longueur d'onde dans le spectre (c). Cette variation peut s'expliquer dans l'hypothèse de modes transverses guidés car lorsque l'épaisseur de la couche augmente, les indices effectifs des modes guidés augmentent en tendant vers la valeur limite qui correspond à l'indice de la couche dans laquelle les ondes sont confinées. Cette augmentation s'accompagne d'une diminution de l'écart entre les indices effectifs de deux modes transverses d'ordre différent (premier chapitre : figure 1-3), ce qui se traduit dans la figure 2- 9 par un rapprochement des raies d'émission.
- Enfin pour le film de plus grande épaisseur (spectre (c)) l'écart entre deux modes consécutif varie ce qui exclue un caractère longitudinal de l'émission.

Comme le mode fondamental est le plus confiné, il a l'indice effectif le plus grand, si bien que pour un réseau de pas donné, il correspondra au pic de plus grande longueur d'onde. Par exemple dans le spectre (c), de droite à gauche nous avons le mode TE_0 , TE_1 et TE_2 .

Une étude détaillée des propriétés de guidage dans des films de PVK dopé avec de la DCM figure dans la thèse de Frank Sobel³⁹. A ce propos, les courbes de dispersion de la constante de propagation pour les différents modes en fonction de la longueur d'onde constituent un moyen simple de vérifier le comportement observé dans les spectres de la figure 2- 9. Ces courbes sont représentées sur la figure 2- 10 pour chacun des films considérés dans cette étude. On remarque que pour le film d'épaisseur $740nm$, les deux modes ne peuvent être observés ensemble que lorsqu'ils sont sur les bords de la bande d'émission, et pour le film d'épaisseur $1600nm$, on peut observer au plus, 3 modes simultanément.

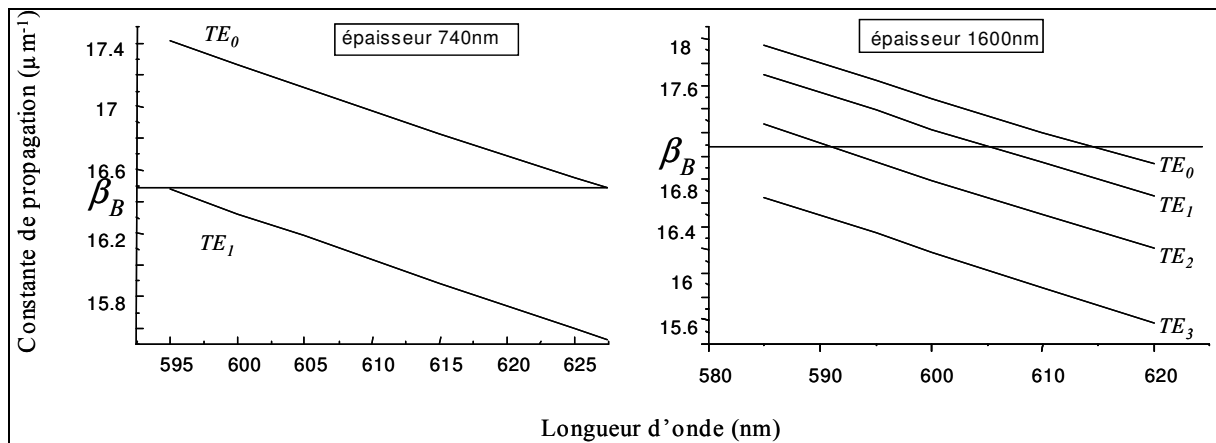


figure 2- 10 : courbes de dispersion de la constante de couplage en fonction de la longueur d'onde pour les films d'épaisseur $740nm$ et $1600nm$. β_B est la constante de propagation satisfaisant la condition de Bragg

3.2. Effet de l'épaisseur sur le seuil d'émission

Dans le cadre de l'évaluation de matériaux nouveaux pour un projet européen (LUPO : LUMinescent POLymer) ayant pour objectif la réalisation d'un laser polymère excité électriquement, des études complémentaires⁴⁰ ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de Werner Blau du Trinity College de Dublin sur des matériaux synthétisés^{41,42,43} dans le groupe de Hans-Heinrich Hörhold de l'université Friedrich-Schiller à Jena en Allemagne. L'étude exposée dans ce paragraphe concerne plus particulièrement un composé modèle de phénylamino-PPV nommé SP35, dont la structure chimique est représentée en figure 2- 11, ce composé étant incorporé dans une matrice de polystyrène. La bande d'absorption présente un maximum à $390nm$ et l'échantillon est excité avec le troisième harmonique du laser $Nd^{3+} : Yag$ ($\lambda_{exc}=355nm$).

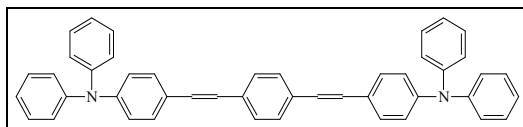


figure 2- 11 : structure chimique du SP35

Les propriétés optiques et les caractéristiques laser de ce composé sont détaillées en [40]. Dans ce paragraphe l'étude concerne plus précisément l'influence de l'épaisseur du film sur les seuils d'émission laser.

Les épaisseurs utilisées sont comprises entre $490nm$ et $1.41\mu m$ et le nombre de modes transverses guidés supportés par les couches varie entre 1 mode, pour les couches d'épaisseur inférieure à $520nm$ et 4 pour les couches d'épaisseur supérieure à $1,3\mu m$.

L'évolution du seuil en fonction de l'épaisseur est représentée sur la figure 2- 12.

Les seuils d'émission des différents modes de propagation sont mesurés pour chacun des modes à la même longueur d'onde ($\lambda_{em}=483nm$) afin d'éviter une discrimination en fonction de la position sur la bande de gain.

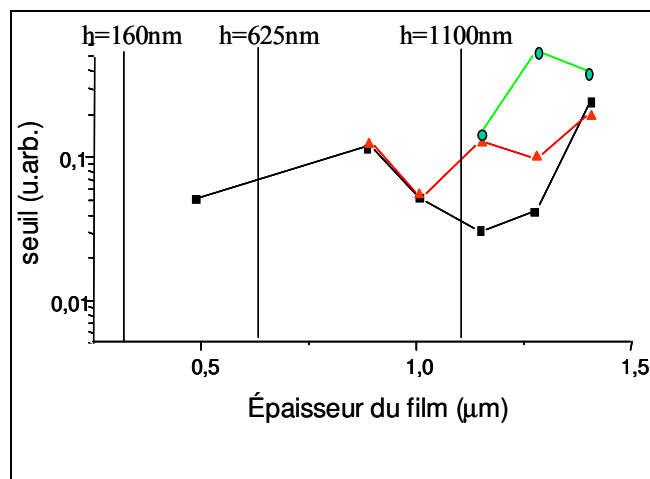


figure 2- 12 : variation des seuils d'émission des modes guidés en fonction de l'épaisseur du film.

■ modes TE_0 - ▲ modes TE_1 - ● modes TE_2

Pour l'épaisseur la plus grande ($e=1.41\mu\text{m}$) les modes TE_0 , TE_1 , TE_2 et TE_3 ont été observés et possèdent tous des seuils importants. Les seuils pour les modes TE_0 et TE_1 sont proches et le mode TE_1 a de plus un seuil plus bas que le mode TE_0 .

Pour cette épaisseur, les indices effectifs des modes TE_0 et TE_1 sont proches si bien que les longueurs d'onde vérifiant la condition de Bragg pour ces deux modes sont suffisamment proches pour qu'on puisse voir les mode TE_0 et TE_1 (figure 2- 13) ce qui n'est pas le cas pour les autres modes.

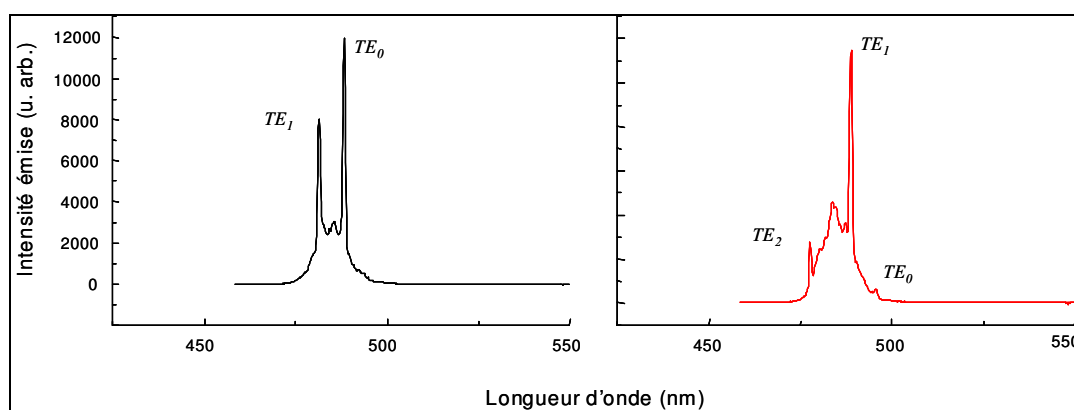


figure 2- 13 : émission dans un film de polystyrène dopé SP35 et d'épaisseur $1.41\mu\text{m}$ pour deux configurations d'angles différentes.

Comme les modes TE_0 et TE_1 lasent simultanément, ils entrent en compétition sur les niveaux excités, l'énergie disponible dans le guide étant alors répartie sur les deux modes. Cependant l'hypothèse d'une compétition entre les deux modes ne permet pas d'expliquer pourquoi le seuil du mode TE_1 est plus bas que celui du mode TE_0 , alors que le mode fondamental est le mode le mieux confiné et devrait donc interagir plus fortement avec le milieu à gain. En effet la distribution d'intensité du mode TE_0 présente un maximum au centre de la couche contrairement au mode TE_1 qui présente deux lobes axés sur les bords de la couche et un minimum au centre (chapitre 1 : figure 1-2).

L'explication peut provenir de l'absorption par le film polymère de l'onde d'excitation qui sert à induire le réseau dans la couche si bien qu'on ne peut plus considérer que le réseau s'étend sur toute l'épaisseur du film mais qu'il est localisé à la surface de la couche. Le système s'apparente à un réseau de surface et le traitement doit prendre en compte la répartition du champ dans le guide et le recouvrement des modes avec l'épaisseur de la couche dont les propriétés optiques sont modulées⁴⁴.

Dans la figure 2- 14, la variation de la constante de couplage κ en fonction de l'épaisseur du film est simulée numériquement dans le cas d'une modulation sinusoïdale de l'indice localisée à la surface du film.

Pour les grandes épaisseurs la constante de couplage est plus grande pour le mode d'ordre le plus élevé car la répartition de l'énergie du mode présente des maxima d'intensité près des bords du film et l'interaction avec le réseau est donc plus forte. Cette hypothèse explique le seuil plus bas observé pour le mode d'ordre 1, de même que les seuils équivalents mesurés pour le mode d'ordre 1 et le mode d'ordre 2 pour les épaisseurs proches de $1,1\mu m$ pour laquelle les courbes des constantes de couplage se croisent (figure 2- 14).

De même l'augmentation du seuil observée pour le mode TE_1 lorsque l'épaisseur du film tend vers l'épaisseur de coupure est due à une chute de la constante de couplage qui résulte d'une diminution du confinement de l'onde. En effet l'onde présente plus de pertes et son comportement se rapproche de celui d'un mode de substrat au voisinage de l'épaisseur de coupure et l'interaction de l'onde avec l'épaisseur modulée diminue.

Cependant, pour les grandes épaisseurs cette simulation prédit que le mode d'ordre 2 doit avoir le seuil le plus bas ce qui n'est pas le cas et l'augmentation du seuil de ce mode pour le

film d'épaisseur $1.28\mu\text{m}$ n'est pas expliquée. De même le seuil du mode fondamental devrait être plus faible aux petites épaisseurs ce qui n'est pas vérifié expérimentalement.

Il faut néanmoins remarquer que le calcul de la constante de couplage dans cet exemple correspond au cas d'une modulation par l'indice. Or le gain joue un rôle prépondérant dans ce système car les ondes sont générées dans le milieu et leur amplitude dépend alors également de leur recouvrement avec le milieu amplificateur. Cela peut expliquer pourquoi les modes d'ordre 0 et 1 qui sont mieux confinés et donc interagissent plus avec le milieu à gain ont un seuil plus bas que le mode d'ordre 2 pour les films d'épaisseur supérieure à $1,1\mu\text{m}$, et le fait que les seuils des modes TE_0 et TE_1 soient équivalents pour des épaisseurs comprises entre 800nm et $1\mu\text{m}$ alors que la simulation prévoit un seuil plus petit pour le mode TE_1 (constante de couplage plus grande).

Il resterait à compléter l'étude en utilisant des hypothèses plus proches de la réalité qui prennent en compte la compétition entre le réseau d'indice et le réseau de gain qui sont tous deux présents dans le milieu.

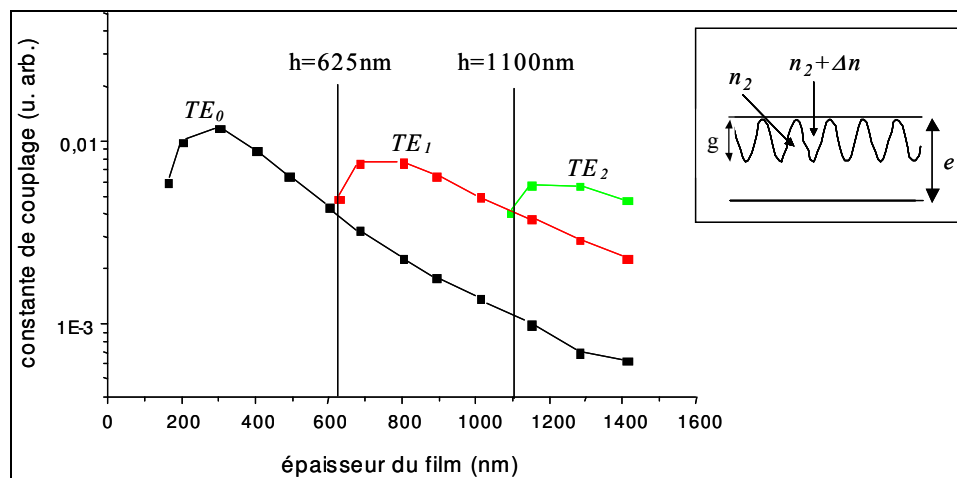


figure 2- 14 : simulation numérique de la variation de la constante de couplage en fonction de l'épaisseur du film pour une modulation d'indice sinusoïdale localisée sur une couche superficielle du film. Le système est représenté dans le cadre : on suppose que les modulations sont localisées à la surface du film et ont une amplitude g . Les courbes sont obtenues en faisant varier l'épaisseur e des films et en maintenant g constante

3.3. Mode d'émission TE- TM

D'autres dérivés de PPV (poly(p-phénylènevinylène)) présentant des spectres d'émission dans le bleu, le vert et le rouge, synthétisés⁴⁵ dans le groupe du prof. Hörhold, ont également fait l'objet d'études visant à évaluer leur potentiel pour les application laser et certains ont permis d'observer des émissions de caractéristiques inattendues.

Le résultat présenté dans ce paragraphe concerne un de ces polymères, le MEH-Thianthrene-PPV. La formule chimique et les spectres d'absorption et d'émission d'un film d'épaisseur 640nm obtenus à partir d'une solution de 60g/l sont représentés en figure 2- 15.

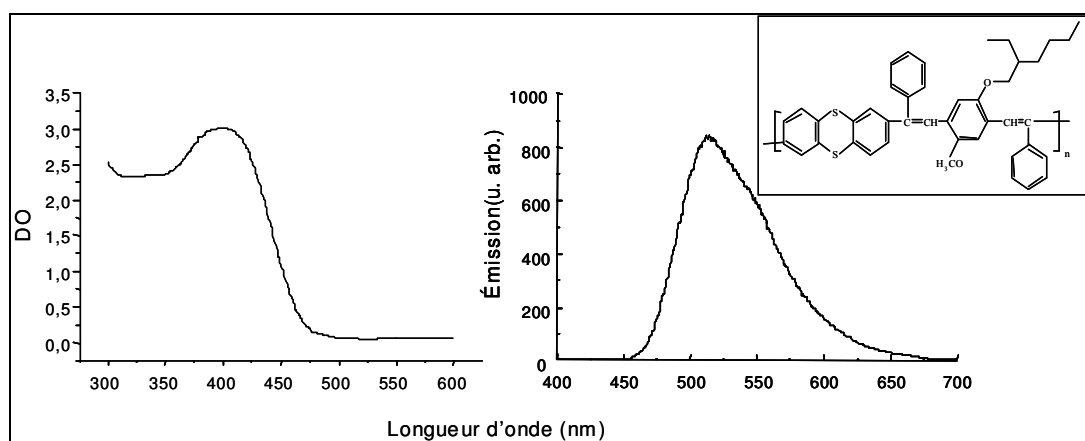


figure 2- 15 : spectre d'absorption et d'émission du MEH-Thianthrene-PPV dont la formule chimique est représentée dans le cadre.

Les films sont excités avec le troisième harmonique du Nd³⁺:Yag ($\lambda_{exc}=355nm$). Pour l'épaisseur considérée et compte tenu de leur indice élevé, ces films peuvent supporter les modes guidés d'ordre 0 , 1 et 2. Deux spectres sont donnés en figure 2- 16 pour des configurations d'angles permettant de voir laser simultanément différents modes transverses. On a pu voir défiler quatre modes laser en changeant l'angle d'incidence (la période) des faisceaux d'excitation sur le film. Trois des modes laser sont polarisés TE et sont attribués aux modes TE_0 , TE_1 et TE_2 et le quatrième est polarisé TM. Le calcul des indices effectifs des

modes TM et TE permet, compte tenu de la position spectrale de ce quatrième mode par rapport aux modes TE , de conclure qu'il s'agit effectivement du mode TM d'ordre 1.

L'émission polarisée TM (composante du vecteur champ électrique dans un plan perpendiculaire au plan du film) est inattendue car le film est excité avec une polarisation TE . Les molécules dont l'axe a une forte composante suivant l'axe de la polarisation sont préférentiellement sélectionnées et on s'attendrait à priori à ce qu'il y ait un rayonnement polarisation TE . De plus aucun mode TM_0 n'a pu être observé et il a été observé expérimentalement que le mode TM_1 a un seuil équivalent au seuil du mode TE_1 .

Pour comprendre ce phénomène nous avons cherché à évaluer les constantes de couplage pour les modes TE et TM suivant l'approximation faite dans le paragraphe précédent, d'une modulation sinusoïdale de l'indice de réfraction localisée à la surface du film. En effet d'après le spectre d'absorption, moins de 0.5% de l'énergie de pompe incidente traverse le film. Les courbes théoriques représentées dans la figure 2- 17 sont obtenues en considérant un film d'épaisseur constante dans lequel l'amplitude des modulations varie (i.e. pour des intensités d'excitation différentes).

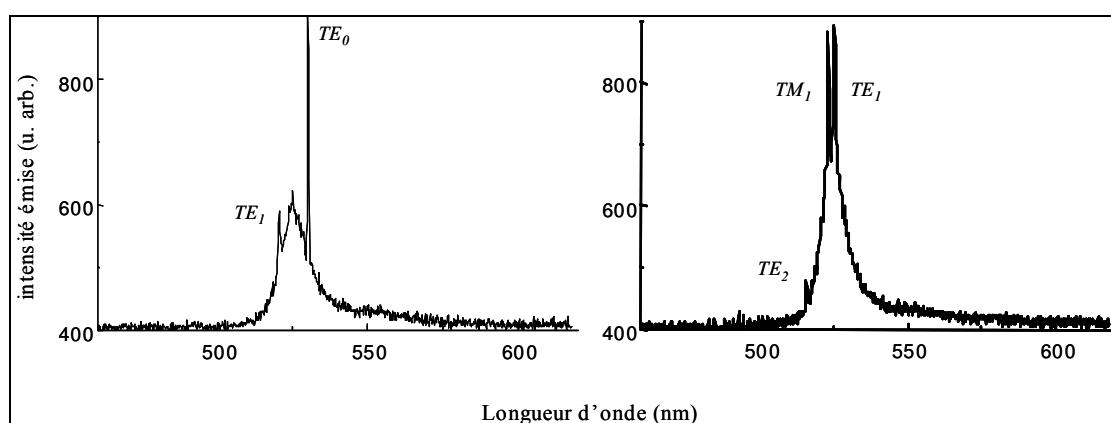


figure 2- 16 : structure modale dans un film de MEH-Thianthren-PPV d'épaisseur 640nm pour différentes configurations d'interférences

Contrairement au paragraphe précédent il n'a pas été possible de rattacher le comportement spectral observé à la simulation théorique. En effet le calcul donne des constantes de couplage pour les modes TM plus faibles que les constantes de couplage des modes TE ce qui ne permet pas d'expliquer les seuils équivalents mesurés pour les modes TE_1 et TM_1 . Par contre, les modes d'ordre 1 ont des constantes de couplage supérieures aux modes d'ordre 0 ce qui explique qu'un mode TM_1 ait pu être observé et pas un mode TM_0 .

L'hypothèse émise dans le paragraphe précédent d'une compétition entre modes d'ordre multiple peut expliquer l'augmentation du seuil du mode TE_1 si bien que le mode TM_1 serait favorisé. En effet sur les spectres de la figure 2- 16 on voit que les modes TE_0 et TE_1 ainsi que les modes TE_1 et TE_2 peuvent laser simultanément. Cette compétition entre modes TE aurait un effet négligeable sur les modes TM car ce ne sont pas les mêmes dipôles qui contribuent à l'émission dans ces deux états de polarisation.

Il faut également souligner qu'on a supposé, dans cette simulation numérique, que la forme des modulations suivait celle de la figure d'intensité, et donc que les réseaux d'indice et de gain présentent un profil sinusoïdal. Mais compte tenu des fortes intensités d'excitation, des phénomènes de saturation peuvent intervenir et modifier la forme du réseau⁴⁶. Généralement le couplage pour les modes TE est plus fort que pour les modes TM , les modes TM étant moins confinés. Cependant la constante de couplage dépend fortement de la forme des réseaux et il a été montré pour des cas particuliers où les réseaux ont un profil de forme trapézoïdal⁴⁷, qu'il était possible au-dessus d'une amplitude de modulation donnée d'avoir un couplage plus important pour les modes TM . Une modification de la forme des réseaux due aux phénomènes de saturation pourrait expliquer le seuil plus bas du mode TM .

Les causes responsables d'un effet laser polarisé TM sont difficiles à apprécier dans la mesure où il n'est pas possible de connaître précisément la forme des modulations induites dans le film. De plus il n'a pas été possible d'observer des modes TM dans tous les polymères que nous avons testés. Le confinement résultant d'un indice de réfraction important pour ce polymère est peut être une condition indispensable à l'obtention de modes polarisés TM .

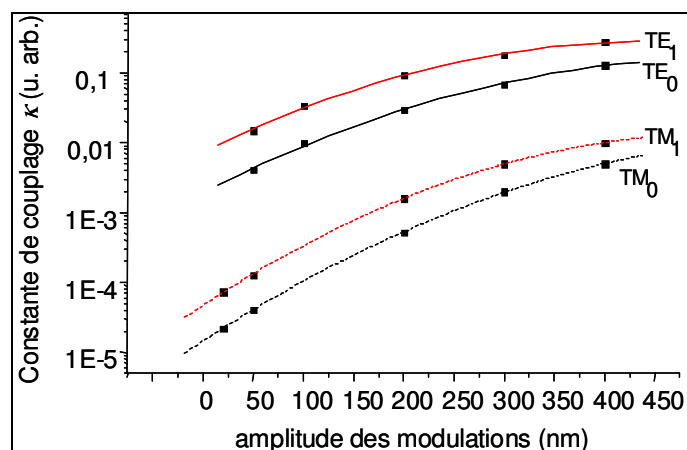


figure 2- 17 : variation de la constante de couplage pour les modes *TE* et *TM* en fonction de l'amplitude des modulations de l'indice dans un film d'épaisseur constante

3.4. Doublement de la raie d'émission

Des études ont également été menées dans le cas d'un autre colorant laser, la coumarine 515, qui présente un spectre d'absorption décalé vers le bleu par rapport à la Rhodamine 6G. Le film est réalisé à partir d'une solution de PVK(20g/l) dopée à 17.10^{-3} moles/l en coumarine 515 et dont l'épaisseur est de 430 nm. Les spectres d'absorption et d'émission sont donnés dans le cadre de la figure 2- 18.

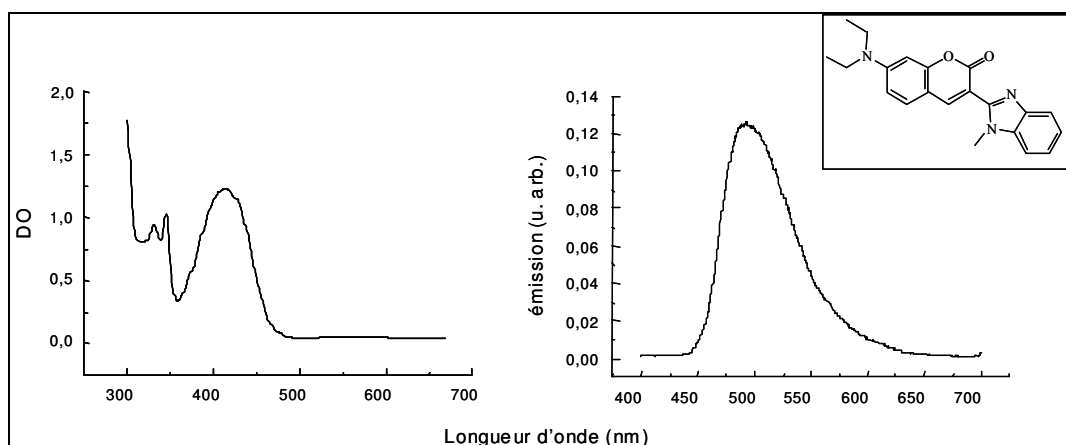


figure 2- 18 : spectres d'absorption et d'émission d'un film de PVK dopé avec de la coumarine 515

Les intensités d'excitation nécessaires à l'obtention d'une émission laser ont permis d'observer une émission particulière constituée de deux raies très proches (figure 2- 19).

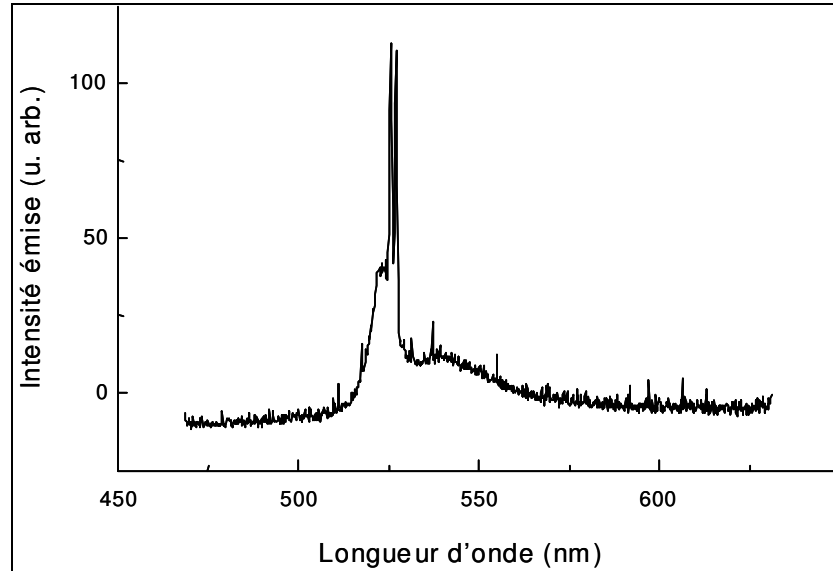


figure 2- 19 : émission laser dans un film de PVK dopé avec de la coumarine 515 pour une intensité d'excitation supérieure à 1.2mJ.cm^{-2} .

L'excitation est réalisée à l'aide du troisième harmonique ($\lambda_{exc}=355\text{nm}$) avec une énergie supérieure à 1.2mJ.cm^{-2} .

Ces deux raies sont polarisées *TE* et présentent les mêmes caractéristiques que les pics observés dans les expériences précédentes, avec un seuil d'émission et une accordabilité sur toute la bande de gain en fonction du pas du réseau.

3.4.1. Origine du dédoublement de la raie d'émission

L'intervalle spectral libre est donné par $\nu_{p+1}-\nu_p=\frac{c}{2nL}$ (chapitre 1) ce qui correspond dans notre cas, pour une longueur du réseau de $L=2\text{mm}$, à un écart entre deux modes longitudinaux successifs inférieur à l'Angström. La résolution de notre spectromètre étant supérieure à

l'Angström ($0.15nm$), le premier mode longitudinal visible avec notre dispositif devrait apparaître avec un écart correspondant à la résolution du spectromètre. Or l'écart mesuré entre les deux raies est de $1nm$ ce qui exclut donc un caractère longitudinal de l'émission.

De plus les seuils et les longueurs d'onde de résonance sont symétriques^{48,49,50} par rapport à la fréquence centrale du système, si bien que les modes d'ordre supérieur devraient apparaître par deux ce qui n'est pas le cas. Cependant dès que le couplage devient complexe via des modes de radiation par exemple⁵¹, les seuils ne sont plus symétriques de part et d'autre de la fréquence de Bragg. De même, le couplage par une cavité extérieure peut également rompre la symétrie^{52,53}. Mais l'hypothèse d'une rupture de la symétrie ne permet pas de justifier de l'écart observé supérieur de deux ordres de grandeur à l'intervalle spectral libre.

Le mode supplémentaire ne peut pas non plus être attribué à un mode transverse d'ordre supérieur, car le film utilisé dans cette expérience ne supporte que les modes fondamentaux.

Une autre hypothèse concerne la présence d'une bande interdite déjà discutée dans le premier chapitre. Cette bande peut résulter d'un couplage par l'indice ou d'un couplage complexe, c'est-à-dire en présence d'un réseau de gain et d'indice.

D'après la théorie des modes couplés de Kogelnik et Shank⁴⁸, si on considère un couplage par l'indice, ce gap de fréquence a une largeur de $\frac{n_1}{\lambda}$ où n_1 est l'amplitude de modulation du réseau d'indice. Si les modulations d'indice sont suffisantes, la largeur de la bande interdite peut devenir supérieure à l'intervalle spectral libre si bien que les fréquences de résonance des premiers modes peuvent être repoussées loin de la fréquence de Bragg et l'écart devenir supérieur à la résolution de notre spectromètre. Dans le cas présent, l'écart entre les modes est de $1 nm$ ce qui correspond à une modulation de l'indice de l'ordre de $10e^{-3}$, ce qui est une valeur plausible pour une modulation d'indice induite par une excitation optique.

Cependant cette hypothèse ne permet pas d'expliquer pourquoi le dédoublement de la raie d'émission n'avait pas été observée dans les autres polymères étudiés.

Il semble que ce phénomène dépende de l'intensité de l'excitation et ne soit observable que pour de fortes intensités. En effet dans le cas du film de PVK dopé Coumarine, les seuils d'émission sont plus grands d'un ordre de grandeur que dans les films de PMMA dopés rhodamine 6G. De plus lorsqu'on excite le film de PVK dopé coumarine à des intensités proches du seuil de déclenchement laser, ce dédoublement disparaît et laisse place à une

émission monomode caractéristique d'un couplage par le gain (dans la limite de résolution de notre spectromètre).

Des expériences ont été réalisées pour tenter de vérifier la dépendance de ce phénomène avec l'intensité de l'excitation mais elles se sont avérées délicates compte tenu des fortes intensités mises en jeu avec ce matériau. De plus le pompage par l'UV semble dégrader rapidement la couche luminescente de telle sorte qu'il est même possible de graver un réseau d'indice permanent par photo blanchiment. Ce réseau permanent se manifeste dans les spectres d'émission par la présence de raies supplémentaires impossible à accorder par modification des angles d'interférences.

3.4.2. Expérience complémentaire- effet de la puissance d'excitation sur la structure modale

Pour étudier les effets de l'intensité sur le dédoublement des pics d'émission nous avons répété l'expérience dans le cas d'un film de PMMA dopé Rhodamine 6G, choisi car les seuils d'émission sont moins élevés que dans le cas PVK-Coumarine. On devrait ainsi avoir moins de difficultés à exciter à des intensités bien supérieures au seuil.

La figure 2- 20 illustre la modification du spectre d'émission pour différentes intensités d'excitation dans un film de PMMA dopé avec de la rhodamine6G ($4.10^{-3}M$). L'échelle d'intensité pour les deux spectres de plus faible intensité a été dilatée pour une meilleure lisibilité.

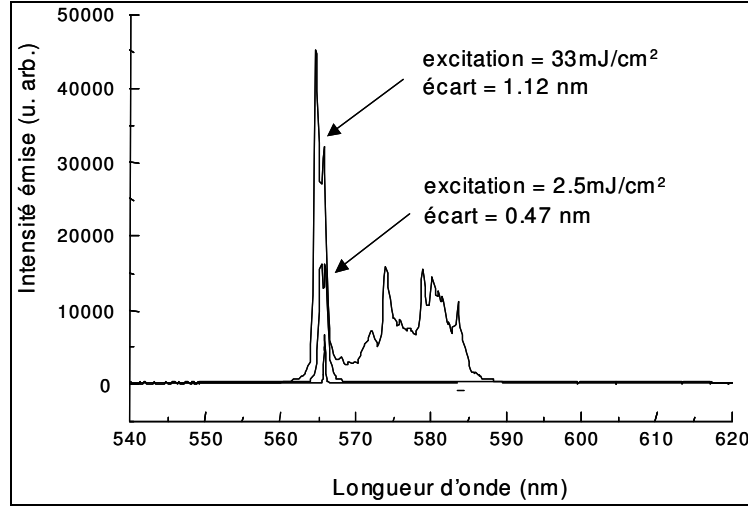


figure 2- 20 : variation de la largeur spectrale de la bande interdite en fonction de l'intensité d'excitation

Pour des intensités proches du seuil d'émission laser aucun gap de fréquence n'est observable, l'émission est monomode. Pour des intensités supérieures d'un ordre de grandeur, deux raies d'émission sont visibles et l'écart est d'environ $0.47nm$ pour des flux de $2.5mJ.cm^{-2}$. Pour une intensité de $33mJ.cm^{-2}$, la séparation des deux pics est de $1.12nm$.

Ces expériences montrent donc bien qu'une augmentation de l'intensité d'excitation entraîne l'apparition d'une émission bi-modale et que la séparation des pics augmente avec l'intensité.

Cette dépendance peut s'expliquer par une variation de l'indice sous des flux intenses. En effet à fort flux la polarisation d'un milieu non linéaire se décompose en puissances du champ. En se limitant aux premiers termes du développement, on obtient :

$$P_i(\vec{r},\omega)=\epsilon_0\left[\chi^{(1)}+\chi^{(3)}|E(\vec{r},\omega)|^2\right]E(\vec{r},\omega) \quad (2-10)$$

où le premier terme donne l'indice défini en (2-4) $n_0(\omega)=\left[1+\chi^{(1)}(\omega)\right]^{1/2}$ et le deuxième peut s'écrire en terme d'un indice dépendant de l'intensité.

Dans l'expression (2-10), les termes d'ordre supérieur à 3 ont été négligés, et la susceptibilité d'ordre 2 est nulle (milieu isotrope).

L'indice de réfraction sous une forte intensité I peut alors s'écrire :

$$n(\omega) = n_0(\omega) + \Delta n(\omega, I) \quad (2-11)$$

avec

$$\Delta n(\omega, I) = \frac{3\chi^{(3)}(\omega)}{4\epsilon_0 n_0^2 c} I \quad (2-12)$$

Un écart de $1.12nm$ correspond à une modulation d'indice d'environ 2.10^{-3} dans l'approximation du couplage réel (réseau d'indice uniquement).

Cette expérience confirme bien l'hypothèse de la présence d'une bande interdite qui conduit à une émission bimodale.

Cependant l'écart entre les deux pics ne varie pas linéairement avec l'intensité : pour une puissance d'excitation de $33mJ/cm^2$ l'écart spectral entre les deux modes est de $1.12nm$ alors qu'il est de $0.47nm$ soit deux fois plus petit pour une intensité d'excitation 15 fois plus faible. Cependant une augmentation de l'intensité peut entraîner une modification de la forme des réseaux et donc changer l'efficacité de diffraction comme déjà discuté au paragraphe 3.3 ce qui rend difficile une étude précise de ce phénomène.

Références du chapitre 2 :

- ³⁷ V. Dumarcher, L. Rocha, C. denis, C. Fiorini, J.-M. Nunzi, F. Sobel, B. Sahraoui, D. Gindre, *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, **2**, 279 (2000)
- ³⁸ D. A. Gromov, K. M. Dyumaev, A. A. Manenkov, A. P. Maslyukov, G. A. Matyushin, V. S. Nechitailo, A. M. Prokhorov, *J. Opt. Soc. Am. B*, **2**, 1028 (1985)
- ³⁹ F. Sobel, « Effet laser à contre réaction répartie (DFB) excité par voie optique dans les films minces polymères » thèse soutenue à l'université d'Angers (2001)
- ⁴⁰ K. P. Kretsch, W. J. Blau, V. Dumarcher, L. Rocha, C. Fiorini, J.-M. nunzi, S. Pfeiffer, H. Tillmann, H.-H. Hörhold, *App. Phys. Lett.*, **76**, 2149 (2000)
- ⁴¹ H. Rost, A. Teuschel, S. Pfeiffer, H.-H. Hörhold, *Synth. Met.*, **84**, 267 (1997)
- ⁴² S. Pfeiffer, H.-H. Hörhold, H. Boerner, N. Nikol, W. Busselt, *Proc. SPIE* 3476, 258 (1998)
- ⁴³ E. Birckner, V. W. Grummt, H. Rost, S. Pfeiffer, H. Tillmann, H.-H. Hörhold, *J. Fluoresc.*, **8**, 73 (1998)
- ⁴⁴ A. Yariv, M. Nakamura, *IEEE J. Quantum Electron.*, **13**, 233 (1977)
- ⁴⁵ S. Pfeiffer, H.-H. Hörhold, *Synth. Met.*, **101**, 109 (1999); P. Fournet, J. N. Coleman, B. Lahr, A. Drury, W. J. Blau, D. F. O'Brien, H.-H. Hörhold, *J. Appl. Phys.*, **90**, 969 (2001)
- ⁴⁶ A. Brignon, *Ann. Phys.*, EDP Sciences (1999)
- ⁴⁷ W. Streifer, D. R. Scifres, R. D. Burnham, *IEEE J. Quantum Electron.*, **12**, 74 (1976)
- ⁴⁸ H. Kogelnik et C. V. Shank, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2327 (1972)
- ⁴⁹ S. R. Chinn., *IEEE J. Quantum Electron.*, **9**, 574 (1973)
- ⁵⁰ W. Streifer, R. D. Burnham, D. R. Scifres, *IEEE J. Quantum Electron.*, **11**, 154 (1975)
- ⁵¹ W. Streifer, R. D. Burnham, D. R. Scifres, *IEEE J. Quantum Electron.*, **12**, 737 (1976)
- ⁵² R. D. Burnham, D. R. Scifres, W. Streifer, *IEEE J. Quantum Electron.*, **11**, 439 (1975)
- ⁵³ W. Streifer, R. D. Burnham, D. R. Scifres, *IEEE J. Quantum Electron.*, **11**, 154 (1975)

Chapitre 3 : Réseaux permanents

Les méthodes de structuration traditionnelles telles que la photolithographie sont très utilisées pour structurer les matériaux inorganiques et permettent d'atteindre les résolutions sub-microniques nécessaires (périodes de l'ordre d'une demi-longueur d'onde) pour les applications photoniques. Cependant ces méthodes sont inadéquates pour les applications impliquant des matériaux organiques. En effet les matériaux organiques utilisés sont souvent solubles dans les différents solvants employés en photolithographie (solvants des résines, développeurs). De plus ces méthodes ne peuvent pas être appliquées à des dispositifs présentant des surfaces incurvées.

De nouvelles méthodes mettant à profit la processabilité des organiques ont été développées au cours des dernières années, avec pour objectif la diminution du coût et du nombre d'étapes de fabrication et la mise en oeuvre de moyens moins lourds. Parmi ces méthodes, la structuration par réplication d'un motif suivant des techniques d'impression⁵⁴, tampon^{55,56}, moulage^{57,58,59} et qui ont été utilisées avec succès pour la réalisation de laser DFB et DBR⁶⁰. Cependant les tampons et les moules sont obtenus à partir d'un « patron » fabriqué par des techniques de lithographie.

La méthode que nous avons utilisée ne nécessite pas la fabrication préalable d'un patron et permet de réaliser en une seule étape des réseaux dont la période et l'amplitude des modulations peuvent être contrôlées. Cette méthode, qui est décrite dans la première partie, s'appuie sur des polymères contenant des molécules azoïques, et dans lesquels des phénomènes de transport de masse significatifs peuvent se produire sous l'effet d'une excitation optique. Les travaux déjà effectués sur cette méthode et les caractéristiques de ce type de migration de matière ainsi que les principaux modèles développés sont également exposés dans la première partie.

Dans la seconde partie des expériences qui mettent en évidence l'effet de différents paramètres, tels que l'épaisseur initiale du film ou encore l'influence de la période sur l'efficacité des processus de formation des réseaux, sont menées. Ces expériences ont permis d'identifier partiellement les paramètres qui jouent un rôle déterminant dans les phénomènes de migration.

Dans la dernière partie des expériences actuellement en cours au laboratoire et qui montrent toute la potentialité de cette technique pour les applications photoniques sont exposées.

1. Réseaux de surface dans des polymères contenant des molécules diazoïques

1.1. Observation expérimentale

En 1995, les équipes de Rochon⁶¹ et de Tripathy⁶² ont montré qu'il était possible de réaliser à température ambiante des réseaux de surface sur des films polymères contenant des molécules azo-benzène. Ces films étaient excités avec un système d'interférences dans la bande d'absorption des chromophores. Le système d'interférences était produit par superposition de deux faisceaux cohérents provenant d'un laser Argon à 488 ou 514nm et incidents avec un angle θ sur le film (figure 3- 1). La figure d'interférences ainsi réalisée présente une variation sinusoïdale de l'intensité avec une périodicité Λ qui dépend de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde d'excitation λ_p suivant la formule :

$$\Lambda = \frac{\lambda_p}{2n \sin \theta} \quad (3-1)$$

où n représente l'indice du milieu dans lequel on considère l'angle θ (sur la figure 3- 1, l'indice est celui de l'air $n=1$).

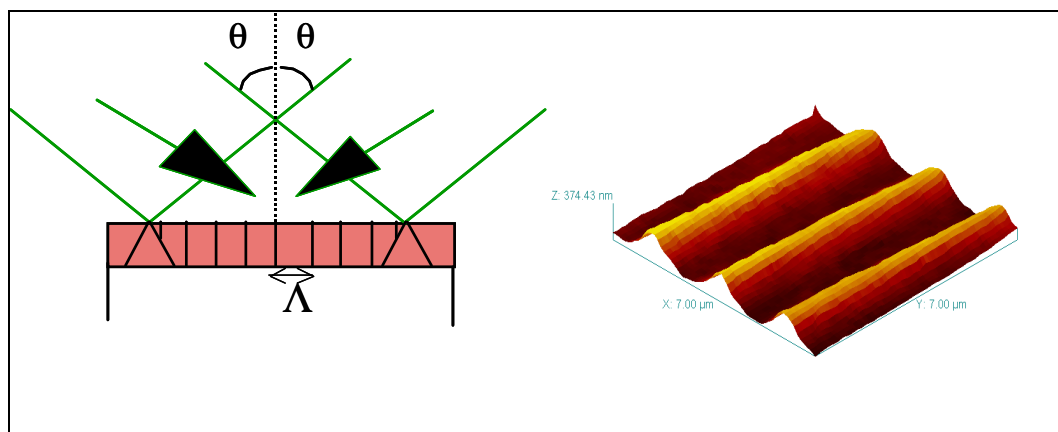


figure 3- 1 : système d'interférences dans un film polymère (a) et image d'un réseau photo-induit obtenue à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) (b)

Les modulations de surface présentent un profil sinusoïdal de même périodicité que la figure d'interférences et dont l'amplitude des modulations dépend du temps d'insolation à une puissance donnée.^{63,64,65}

Une caractéristique importante concerne l'efficacité du processus de modulation qui dépend de la polarisation des faisceaux d'excitation. Les premières expériences⁶⁶, menées sur des films de 800nm d'épaisseur pour des réseaux de période $1\mu\text{m}$, montrent en effet que les amplitudes maximales de modulation obtenues avec deux faisceaux polarisés s (polarisation perpendiculaire au plan d'incidence) ne dépassent pas 10nm alors qu'elles peuvent atteindre 250nm avec des faisceaux polarisés p (polarisation parallèle au plan d'incidence). Ces expériences ont également mis en évidence que l'excitation des films par une zone d'intensité uniforme mais à l'intérieur de laquelle la polarisation du champ varie périodiquement mène également à de grandes amplitudes de modulation. Ces réseaux de polarisation sont obtenus par interférence entre faisceaux polarisés à $+45^\circ$ et -45° ou entre faisceaux de polarisation circulaire gauche et droite. Dans ce dernier cas les amplitudes de modulation peuvent mesurer 350nm dans des films d'épaisseur initiale 800nm .⁶⁶ L'effet de la polarisation sur l'amplitude des modulations a été confirmée par d'autres groupes^{64,67}.

Cette dépendance des amplitudes de modulation avec la polarisation des faisceaux laser⁶² exclut des principaux mécanismes responsables de la formation de ces structures les effets purement thermiques dus à l'absorption. De plus lorsque les films sont portés au dessus de leur température de transition vitreuse, il est possible d'effacer les réseaux et de retrouver des films d'épaisseur homogène et comparable à l'épaisseur initiale. Il est également possible d'effacer les réseaux optiquement pour des configurations spécifiques de polarisation des faisceaux d'écriture et de lecture, lorsqu'ils sont faiblement modulés⁶⁸.

Les différentes études menées depuis les premières observations de ces phénomènes ont confirmé que ces réseaux de surface n'étaient pas le résultat de processus thermiques aux zones de forte intensité, par exemple ablation ou gonflement, mais d'un déplacement de matière^{61,62,63,69}. Des études pour caractériser la relation de phase qui existe entre le champ d'interférences et la modulation de surface ont montré que les creux correspondaient aux zones de forte intensité⁷⁰. Dans ces expériences le faisceau d'un laser hélium-néon à 544nm avec un profil gaussien était focalisé sur la surface d'un film polymère fonctionnalisé avec des

molécules azo-benzène. Après 70 minutes d'insolation à $328mW.cm^{-2}$ la surface du film présentait un creux entouré d'une surépaisseur de matière dont la forme dépendait de la polarisation du faisceau d'excitation. Ces études, confirmées par des expériences menées aux laboratoire en éclairant le film avec un système d'interférences à travers un réseau de fibres⁶⁵, montrent que le déplacement de matière s'opère des zones de forte intensité vers les zones de faible intensité du système d'interférences.

Ces phénomènes de structuration ont été étudiés dans un grand nombre de matériaux de structure chimique, masse moléculaire et température de transition vitreuse différentes^{63,66,71,72,73}. Des études comparatives^{71,74} ont permis de conclure que la formation des réseaux de surface est étroitement liée à la présence de chromophores azo-benzène capables de subir des cycles d'isomérisation *trans*⇌*cis* (figure 3- 2).

Ce processus d'isomérisation *trans*⇌*cis* est responsable des phénomènes de biréfringence et de dichroïsme quasi permanent observés dans les années 80 dans des films contenant des colorants azoïques irradiés par une lumière polarisée à une fréquence absorbée par le chromophore⁷⁵.

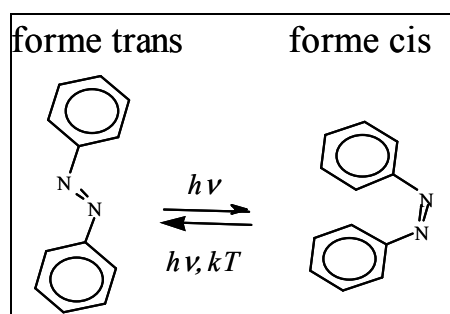


figure 3- 2 : processus d'isomérisation dans une molécule azo-benzene

Ces molécules font partie d'une large famille de composés photochromiques qui existent sous deux formes différentes : une forme *trans* et une forme *cis* (figure 3- 2). Les chromophores dont l'axe n'est pas perpendiculaire à l'axe de la polarisation vont par absorption d'un photon passer de l'état *trans* à l'état *cis*, avec une probabilité d'autant plus forte que l'axe de la molécule est parallèle à la direction de la polarisation, et relaxer ensuite optiquement ou

thermiquement dans l'état fondamental. Ce processus d'isomérisation *trans*→*cis*→*trans* s'accompagne d'une rotation de l'axe de la molécule qui tend à rejoindre au bout de nombreux cycles d'excitation/relaxation, une position aussi stable que possible en minimisant son interaction avec le champ électrique.

Dans la figure 3- 3 l'effet d'une excitation polarisée linéairement sur un film contenant des molécules azoïques est représenté. Les chromophores s'orientent après plusieurs cycles d'isomérisation suivant un axe perpendiculaire à l'axe du champ électrique et ne sont plus excités. Les molécules se retrouvent ainsi majoritairement alignées suivant une même direction ce qui confère au matériau initialement isotrope un ordre responsable des propriétés de biréfringence et de dichroïsme observées.

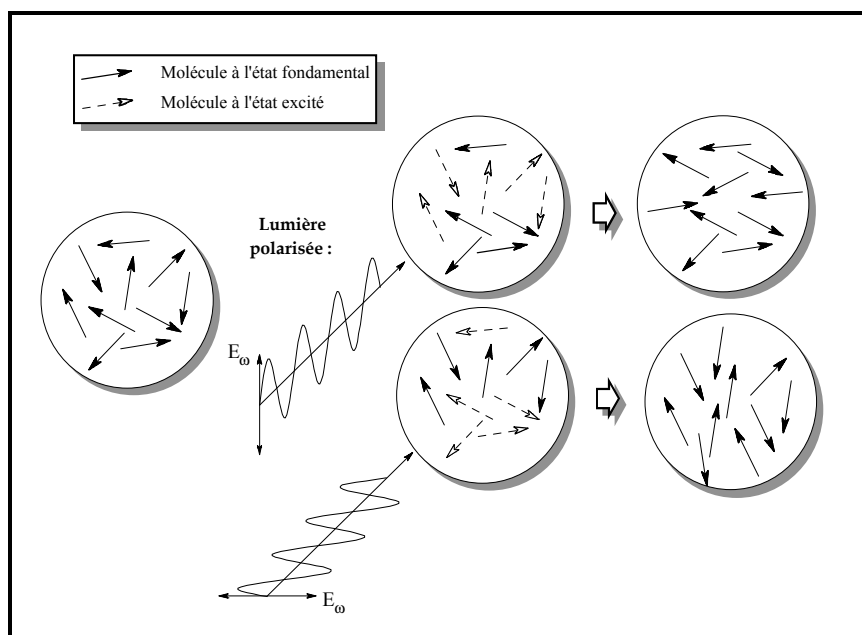


figure 3- 3 : biréfringence induite par un faisceau polarisé

1.2. Modèles

La compréhension des mécanismes responsables de la formation des réseaux continue de susciter un grand nombre de travaux, mais la plupart des modèles concordent avec l'existence d'un transport de masse qui se produit sous la température de transition vitreuse.

Le premier modèle, proposé par Barrett et al.⁶⁴, attribue la formation des réseaux de surface à la présence d'un gradient de pression qui découle de la différence de volume qu'occupent les molécules azo-benzène sous leur forme *trans* et *cis*⁷⁶. Le passage de la molécule de son état fondamental à sa forme *cis*, crée un volume supplémentaire (de 0.2nm^3)⁶⁸ qui induit une pression interne et entraîne un mouvement de masse. Ce modèle, complété par une approche hydrodynamique dans laquelle le film de polymère est assimilé à un fluide visqueux, permet d'obtenir une expression⁷⁷ liant la dynamique de formation des réseaux aux paramètres expérimentaux tels que l'intensité de l'excitation, les composantes de la vitesse, l'épaisseur du film et la masse moléculaire du polymère. Par contre l'influence de la polarisation n'est pas totalement décrite et la différence dans l'efficacité de modulation obtenue par un système d'interférences polarisé *s* et un système d'interférences polarisé *p* n'est pas prédite.

Ce dernier point est à l'origine d'un modèle développé au laboratoire par Lefin et al.⁷⁸ basé sur le principe d'une translation moléculaire anisotrope. L'idée est que si les molécules subissent une rotation au cours de leurs excitations successives, cette rotation s'accompagne également d'une translation⁷⁹. Ce modèle considère un mouvement 1D des molécules (figure 3- 4) qui fuient grâce au processus de photoisomérisation les zones de forte intensité vers les zones de faible intensité où elles ne sont plus excitées et s'arrêtent de bouger. Bien que simpliste ce modèle rend compte des principaux paramètres intervenant dans la formation des réseaux de surface et est d'ailleurs compatible avec la description plus macroscopique de Barrett et al.⁶⁴. La différence entre les excitations polarisées *s* et *p* est décrite en considérant dans le premier cas un déplacement de matière préférentiellement le long des franges d'interférence, alors que dans le deuxième cas la migration se produit suivant le gradient d'intensité permettant un déplacement de matière des zones claires vers les zones sombres.

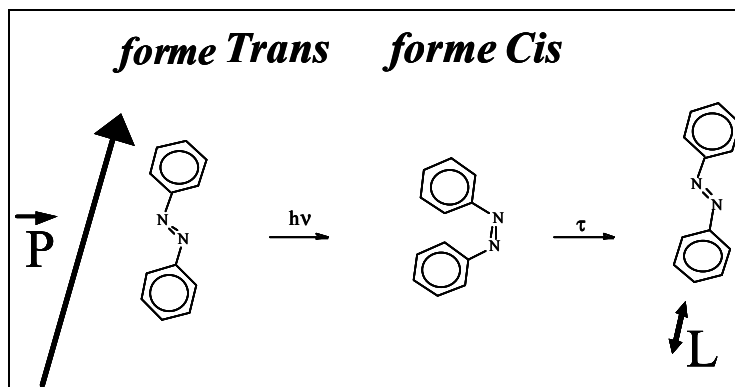


figure 3- 4 : mouvement de translation de la molécule DR1 : la molécule est excitée par un photon et passe dans son état *cis* puis relaxe thermiquement dans son état *trans*, ce qui provoque un déplacement d'une distance moyenne L.

Un autre modèle proposé par Kumar et al.⁸⁰ décrit la formation des réseaux par une force résultant du gradient du champ électrique sur les dipôles moléculaires :

$$\begin{aligned}\vec{F} &= (\vec{P}(r) \cdot \vec{\nabla}) \vec{E}(r) \\ &= \left(P_x \frac{\partial}{\partial x} + P_y \frac{\partial}{\partial y} + P_z \frac{\partial}{\partial z} \right) \vec{E}(r)\end{aligned}\quad (3-2)$$

avec

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{P}_{induit} = \vec{P}_0 + \epsilon_0 [\chi] \vec{E} \quad (3-3)$$

où $\vec{P}_0$ est la polarisation permanente du matériau, ϵ_0 la permittivité du vide et χ le tenseur de susceptibilité linéaire du milieu.

La force d'interaction est proportionnelle à la variation d'intensité du système d'interférences et la migration de matière des franges claires vers les franges sombres nécessite en plus du

gradient d'intensité une composante du vecteur champ électrique non nulle suivant l'axe du réseau.

Ce modèle rend compte également de la différence entre polarisation s et p : dans le cas d'une polarisation s , le vecteur champ électrique a une composante nulle suivant le gradient d'intensité, si bien qu'il n'y a pas de force dans une direction perpendiculaire aux franges d'interférences contrairement au cas d'une polarisation p .

De par la grandeur des forces mises en jeu, le processus de déformation n'est pas un processus de volume mais plus un effet de surface. A ce propos, l'importance de la nature de l'interface a été mise en évidence dans des expériences qui montrent une diminution de l'efficacité des déformations lorsqu'une contrainte est appliquée à la surface par l'intermédiaire de couches très minces déposées sur le film⁸¹. Par contre ce modèle ne permet pas de comprendre pourquoi les phénomènes de migration n'ont lieu que dans les films contenant des azo-benzènes, alors que les molécules stilbènes (pour lesquelles la double liaison lie des atomes de carbone à la place des atomes d'azote) qui peuvent également s'isomériser et induire ainsi une photo-plastification, n'entraînent pas de modification de surface.

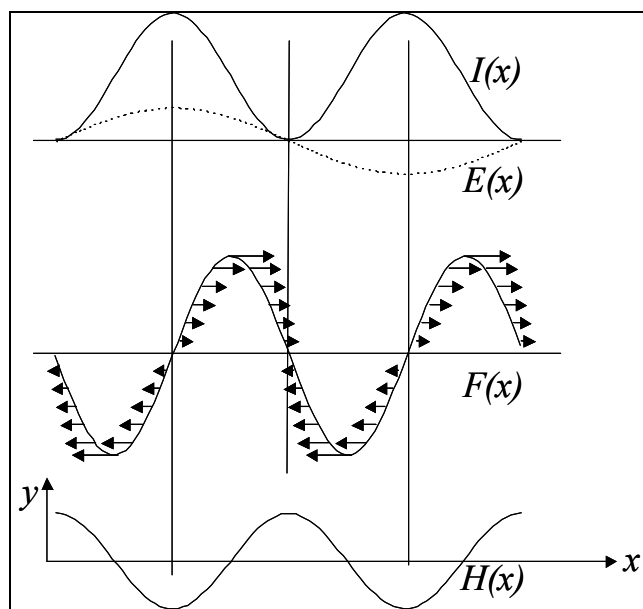


figure 3- 5 : représentation de la modulation de surface $H(x)$ induite par la force radiative $F(x)$ en fonction du gradient du champ électrique $E(x)$ et de l'intensité $I(x)$.

2. Étude expérimentale

2.1. Préparation des échantillons

La matrice utilisée est le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) qui est un polymère transparent dans le visible et le proche UV (jusqu'à 250nm). Les molécules de DR1 sont attachées à la chaîne polymère par une liaison covalente.

Les formules du PMMA et du copolymère sont représentées sur la figure 3- 6. Pour toutes les expériences menées dans la suite, le taux de greffage du chromophore est de 35% en moles. Les films seront nommés co(DR1/MMA) (35/65).

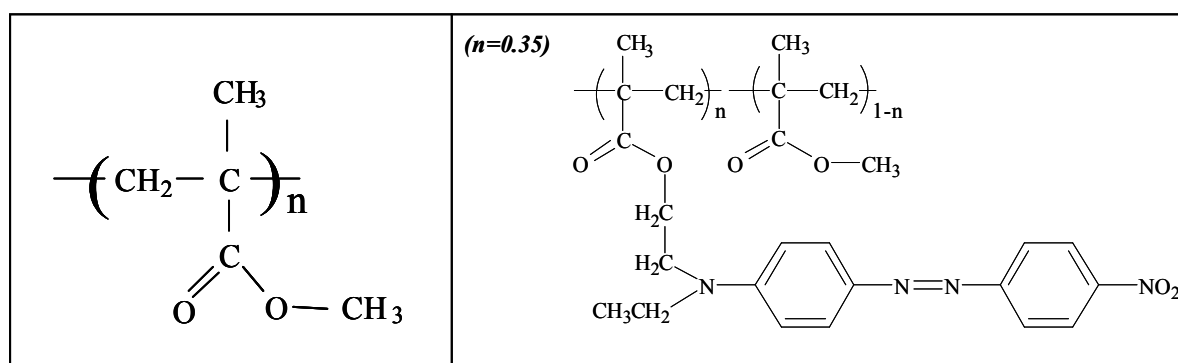


figure 3- 6 : formule chimique du PMMA à gauche et du copolymère co(DR1/MMA) à droite.

Le copolymère est dissout dans un solvant commun au PMMA et au DR1 : le trichloro-1,1,2-éthane et les films sont déposés à la tournette.

Le spectre d'absorption d'un film de copolymère co(DR1/MMA)(35/65) d'épaisseur 350nm mesuré avec un spectromètre UV-visible-proche IR (Perkin Elmer) est donné en figure 3- 7. Le maximum d'absorption est à $\lambda_{\text{max}} \approx 490\text{nm}$.

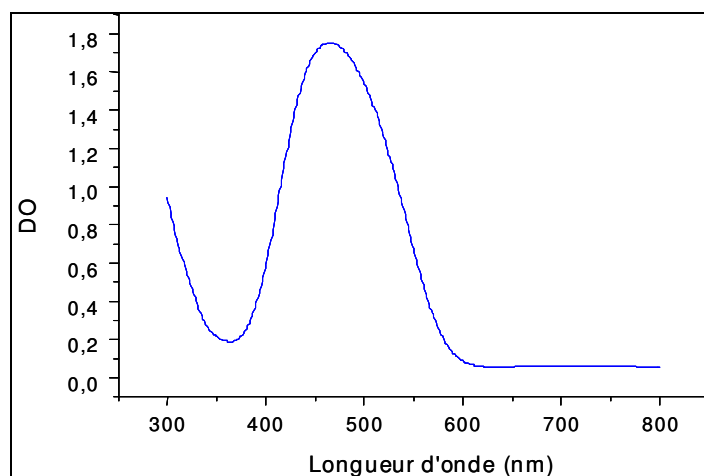


figure 3- 7 : spectre d'absorption d'un film de co(DR1/MMA) (35/65) d'épaisseur 350nm

2.2. Études préliminaires

Le colorant azoïque que nous avons utilisé est la molécule Disperse Red 1 (DR1) : 4-(N-(2-hydroxyethyl)-N-ethyl)-amino-4'-nitroazobenzène dont la structure chimique est représentée en figure 3- 8. Cette molécule a fait l'objet d'études préalables dans le laboratoire pour ses propriétés optiques non-linéaires⁸² et pour ses propriétés structurantes notamment après l'observation au laboratoire de réseaux de surface sur des films de PMMA dopé avec du DR1 par irradiation à travers un réseau de fibres⁶⁵ et des premières publications sur les réseaux^{61,62}.

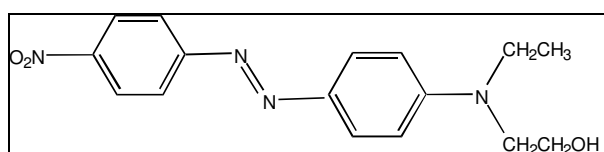


figure 3- 8 : structure chimique de la molécule DR1

Le colorant peut être dissout dans le film ou directement greffé sur les chaînes de polymère. Néanmoins des études préliminaires ont montré que les efficacités de modulation enregistrées dans le cas des films dopés sont très inférieures au cas des films greffés pour des concentrations équivalentes⁶⁵. Aussi toutes les expériences ont été réalisées avec des films de polymère greffés.

L'efficacité supérieure des processus de migration dans les films greffés apparaît clairement dans le modèle proposé par Lefin⁷⁸ en considérant un effet tracteur des chromophores sur les chaînes : les chromophores transmettent leur mouvement aux chaînes de polymère auxquelles ils sont attachés et entraînent ainsi la matrice au cours de leur déplacement ce qui résulte en une migration de matière plus importante.

Les réseaux induits dans les films greffés sont également plus stables dans le temps (la liaison qui relie les chromophores aux chaînes de polymère limite leur mouvement) et de plus grandes concentrations de colorants peuvent être incorporées. En effet dans le cas des polymères dopés, des problèmes de ségrégation de phase apparaissent pour une quantité de chromophores supérieure à 10% en masse.

Des études menées au laboratoire montrent qu'il y a une influence du taux de greffage des chromophores sur l'efficacité de formation des réseaux (figure 3- 9). La formation des réseaux est plus rapide dans un film contenant 65% en moles de DR1 que dans des films ne contenant que 50%. Par contre les valeurs maximales des amplitudes de modulation qui peuvent être atteintes dans des films greffés à 35%, 50% et 65% sont équivalentes. Pour des films avec des taux de greffage inférieurs, les amplitudes maximales des modulations sont inférieures et pour des taux de greffage trop importants, l'efficacité de modulation diminue à nouveau.

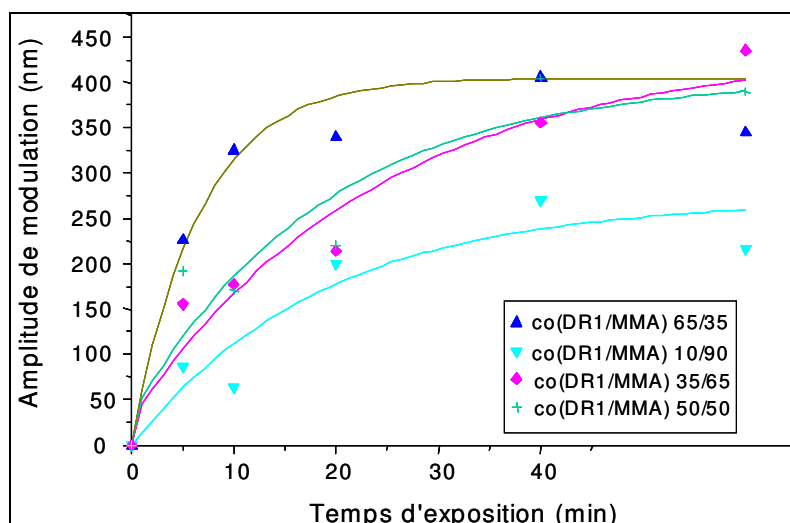


figure 3- 9 : dynamique de modulation dans des films de PMMA avec différents taux de greffage de DR1.
Les courbes représentent l'évolution des amplitudes de modulation en fonction du temps d'irradiation dans les différents films^{83,84}

D'un point de vue microscopique, le taux de greffage est directement lié à l'espace entre les chromophores. Si le transport de masse dépend du nombre de chromophores qui communiquent leur mouvement à la chaîne de polymère, pour de trop fortes concentrations des problèmes d'encombrement stérique peuvent survenir réduisant ainsi l'efficacité du transport de masse.

2.3. Montages expérimentaux

Nous avons utilisé les deux montages expérimentaux représentés sur les figure 3- 10 et figure 3- 11. Dans les deux cas la source est un laser Argon qui présente un spectre discret de raies dans le visible et le proche UV qu'on peut sélectionner à l'aide d'un prisme placé dans la cavité. Les films de co(DR1/MMA) sont généralement excités à des intensités comprises entre 100 et $300 mW.cm^{-2}$ et à la longueur d'onde $\lambda = 514.5 nm$ proche du maximum de la bande d'absorption du DR1 ($\lambda_{max} \approx 490 nm$). La polarisation en sortie du laser est elliptique avec une forte composante suivant l'axe vertical. Un polariseur permet d'obtenir soit une polarisation

linéaire, dont la direction de l'axe peut être modifiée grâce à une lame demi onde ($\lambda/2$), soit une polarisation circulaire lorsque suivi d'une lame quart d'onde ($\lambda/4$). Un système afocal permet d'étendre le diamètre du faisceau.

Le premier montage interférométrique (figure 3- 10) est connu sous le nom de « miroir de Llyod ». L'échantillon est placé à 90° d'un miroir qui réfléchit une moitié du faisceau d'excitation qui vient ensuite interférer avec la moitié du faisceau directement incidente sur le film. Pour une longueur d'onde d'excitation λ_p fixée, la période Λ du système d'interférences est contrôlée par l'angle θ (figure 3- 10) suivant la formule (3-1) (si le miroir est à 90° du film) : $\Lambda = \frac{\lambda_p}{2n \sin \theta}$ où n est l'indice du milieu dans lequel on considère l'angle θ .

L'angle d'interférences, et donc la période des réseaux, est modifié simplement en pivotant le dispositif autour de son axe (axe défini par l'intersection entre le plan du miroir et le plan de l'échantillon). La rotation autour de l'axe permet de conserver une symétrie angulaire entre les deux moitiés du faisceau d'excitation par rapport à la normale au plan du film, ce qui rend le dispositif très simple à mettre en œuvre. Aussi pour les études nécessitant de faire varier le pas (paragraphe 2.4.4), ce montage a été privilégié.

Ce dispositif offre également une grande stabilité mécanique (invariance par translation). Par contre la zone d'interférences n'est possible que sur le bord des films.

Dans le deuxième montage (figure 3- 11), le faisceau issu du laser est divisé par une lame séparatrice et les deux faisceaux obtenus viennent interférer sur le film après réflexion sur deux miroirs. Ce dispositif permet de contrôler la polarisation et l'intensité des deux faisceaux indépendamment l'un de l'autre. La possibilité de tourner l'axe de l'échantillon permet également d'étudier l'effet d'une asymétrie dans les angles d'incidence. Ce montage a été utilisé pour les études concernant la dynamique de modulation en observant la diffraction d'un Hélium-Néon par le réseau. Ce montage a également été utilisé pour les expériences nécessitant l'utilisation d'un faisceau supplémentaire (voir paragraphe 2.5.2).

Un autre avantage de ce montage est qu'il permet de choisir l'emplacement de la zone modulée sur le film et de conserver la géométrie circulaire de la section du faisceau laser. Ce montage a été privilégié pour la mise en œuvre de diodes électroluminescentes modulées(chapitre 4).

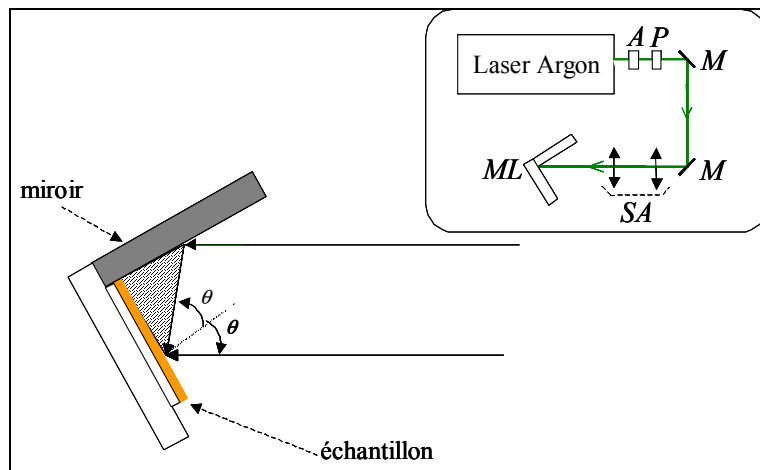


figure 3- 10 : montage du miroir de Llyod pour la réalisation de réseaux photo-induits.

Dans le cadre : *A* : lame $\lambda/2$ ou $\lambda/4$ permettant respectivement d'obtenir une polarisation linéaire horizontale ou circulaire ; *P* : polariseur ; *M* : miroirs ; *SA* : système afocal ; *ML* : miroir de Llyod dont le détail est donné à l'extérieur du cadre.

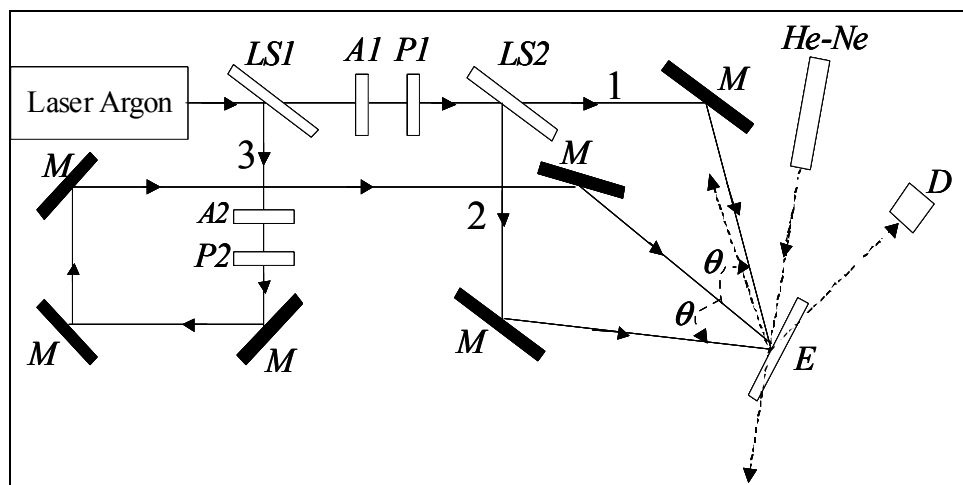


figure 3- 11 : Montage expérimental à trois voies pour la réalisation de réseaux photo-induits

LS1, LS2 : lames séparatrices ; *A1, A2* : lames $\lambda/2$ ou $\lambda/4$; *P1, P2* : polariseurs ; *M* : miroirs ; *E* : échantillon ; *D* : photodiode utilisée pour enregistrer la diffraction d'un laser Hélium-Néon (*He-Ne*) produite par le réseau au cours de sa formation.

Les réseaux sont réalisés grâce aux interférences produites sur l'échantillon par les faisceaux 1 et 2. Un troisième faisceau (noté 3) et non cohérent avec les deux autres peut être ajouté (se rapporter à l'expérience décrite au paragraphe 2.5.2).

2.4. Réalisation de réseaux photo-induits

2.4.1. Dynamique de modulation

La figure 3- 12 représente la dynamique de modulation enregistrée dans un film de co(DR1/MMA) (35/65) de 390nm d'épaisseur. La puissance de pompe est fixée à $P=300\text{mW.cm}^{-2}$ et l'angle d'incidence est tel que la période du réseau obtenu est $\Lambda \approx 800\text{nm}$. La polarisation des faisceaux d'insolation est parallèle au plan d'incidence (polarisation p).

La courbe représente la variation de l'efficacité de diffraction dans l'ordre 1 du faisceau émis par un laser He-Ne incident sur le réseau au cours de sa formation.

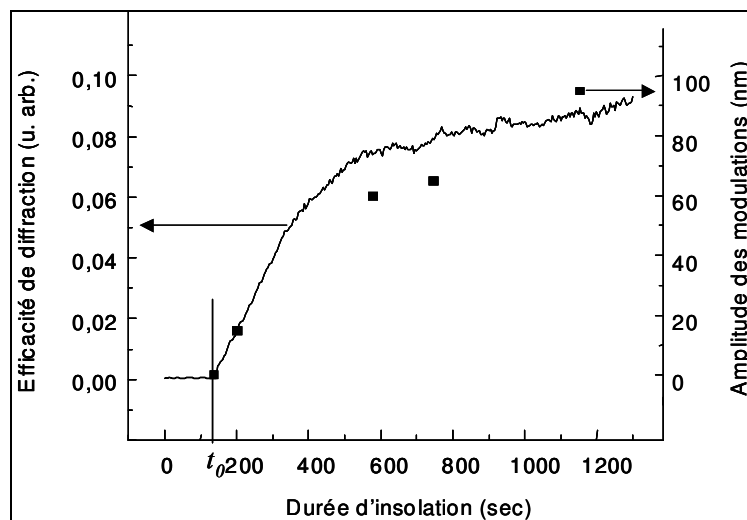


figure 3- 12 : dynamique de formation des réseaux. Les deux faisceaux sont superposés sur l'échantillon à l'instant t_0 . La courbe continue correspond à l'efficacité de diffraction et les points représentent les amplitudes de modulation mesurées à l'AFM pour les durées d'insolation correspondantes

L'insolation commence à l'instant t_0 . L'évolution de l'efficacité de diffraction du faisceau émis par le laser He-Ne est caractérisée par une croissance rapide au cours des premières minutes d'irradiation suivie d'une croissance plus lente qui finit par atteindre une valeur plateau pour laquelle l'efficacité de diffraction reste stable.

L'étude de la dynamique de modulation est complétée par des mesures réalisées à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) commercialisé par Burleigh. Les amplitudes de modulation sont mesurées pour différents temps d'insolation sur des échantillons d'épaisseurs équivalentes obtenus à partir d'une même solution. Les mesures montrent que l'augmentation de l'efficacité de diffraction pour des temps supérieurs à quelques minutes correspond bien à une augmentation des amplitudes de modulation des réseaux. Mais si l'insolation est stoppée après seulement quelques secondes, aucune modulation de surface n'est observable à l'AFM. Par contre il est possible d'observer de la biréfringence entre polariseurs croisés ce qui montre qu'une réorganisation des molécules s'est amorcée.

Nous avons observé que si le réseau est modulé jusqu'à saturation il ne peut être effacé que si le film est porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. Par contre pour des réseaux faiblement modulés, les modulations sont effaçables optiquement pour des configurations particulières de polarisation des faisceaux d'écriture et de lecture : si le réseau est réalisé à l'aide d'un système d'interférences entre deux faisceaux polarisés p , l'insolation du réseau par un faisceau unique polarisé p ne permet pas d'effacer les modulations. Par contre si le réseau est éclairé par un faisceau polarisé s , une diminution des amplitudes de modulation est visible après quelques minutes d'insolation à des intensités de $I=300mW.cm^{-2}$. Cela peut s'expliquer si on considère qu'après plusieurs cycles d'isomérisation, les molécules ont tendance à s'orienter perpendiculairement à la polarisation des faisceaux d'excitation. Ainsi, lorsque le réseau est modulé jusqu'à saturation, un faisceau de même polarisation que les faisceaux d'excitation interagit peu avec les molécules et ne permet pas d'inverser le processus de migration.

2.4.2. Influence de la puissance d'excitation

L'effet de la puissance des faisceaux d'écriture sur la dynamique de modulation est illustré dans la figure 3- 13.

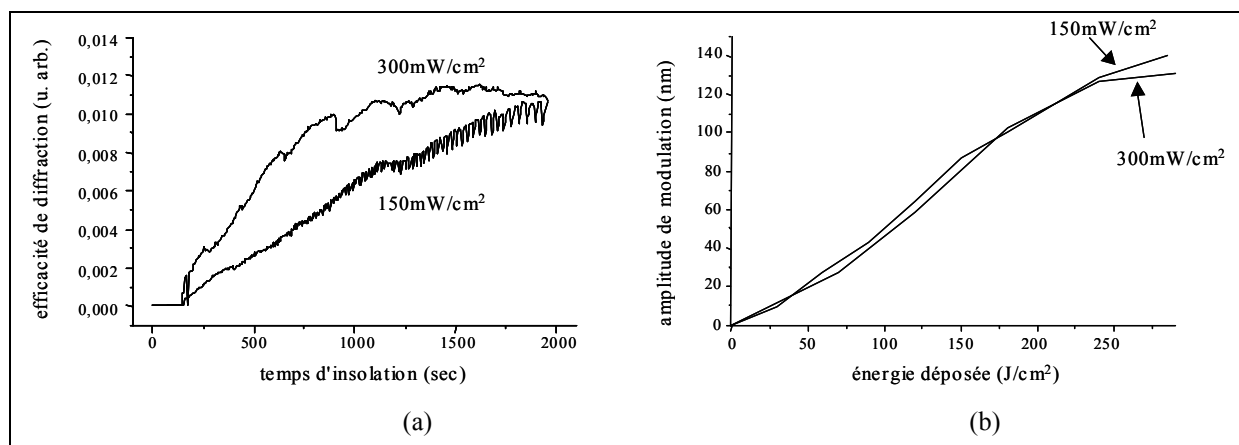


figure 3- 13 : évolution de l'efficacité de diffraction en fonction de la puissance d'insolation (a) et évolution des amplitudes de modulation en fonction de l'énergie déposée (b). En trait plein la variation des amplitudes de modulation en fonction de l'énergie déposée pour une intensité d'excitation de $150mW/cm^2$ et en traits pointillés pour une intensité de $300mW/cm^2$.

Les courbes sont obtenues pour des intensités de $I=150mW.cm^{-2}$ et $I=300mW.cm^{-2}$.

Quelque soit la puissance d'irradiation la formation des réseaux présente les mêmes caractéristiques avec une croissance progressive jusqu'à saturation. Les courbes atteignent la même valeur plateau avec une croissance d'autant plus rapide que la puissance est grande. La courbe en figure 3- 13(b) montre en effet que l'amplitude de modulation des réseaux dépend uniquement de la quantité d'énergie déposée dans le film.

Cependant pour des intensités trop importantes un photoblanchiment visible à l'œil montre une dégradation du film plus rapide qui limite la qualité des réseaux et diminue les modulations maximales qui peuvent être atteintes. Aussi dans la suite on limitera l'intensité des insolutions à $300mW.cm^{-2}$ et la durée d'insolation à 20 minutes, ce qui permet d'obtenir une croissance rapide des modulations sans dégrader le film.

2.4.3. Variation de l'amplitude de modulation en fonction de l'épaisseur des films

Les insulations ont été réalisées avec des intensités de $I=300mW.cm^{-2}$, pour une configuration d'angle d'interférence donnant des périodes $\Lambda=800nm$. Les échantillons sont irradiés jusqu'à saturation.

La figure 3- 14 illustre la variation de l'amplitude des modulations à saturation dans des films de différentes épaisseurs.

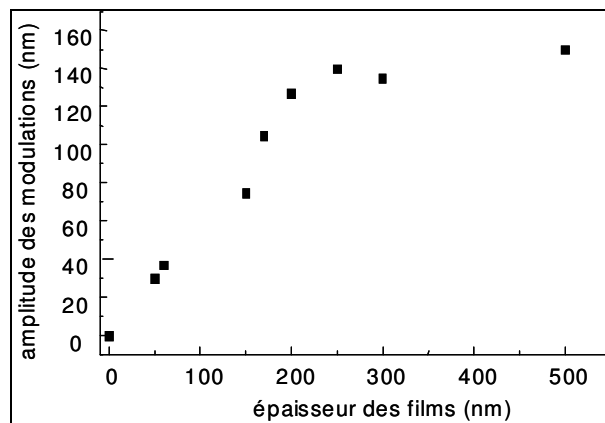


figure 3- 14 : variation de l'amplitude des modulations à saturation dans des films d'épaisseurs différentes irradiés sous les même conditions

Une dépendance des amplitudes de modulation avec l'épaisseur initiale du film est mise en évidence. Les amplitudes augmentent avec l'épaisseur pour atteindre une valeur plateau pour des films d'épaisseurs supérieures à $200nm$. Cette saturation se manifeste par une diminution du rapport amplitude sur épaisseur. Ainsi pour des films de $200nm$ d'épaisseur, la modulation relative est de 50%, alors que pour des films d'épaisseur $540nm$ elle n'est que de 30%. Pour les films de grande épaisseur, l'absorption qui limite la pénétration de l'énergie à la surface du film pourrait expliquer la diminution relative des amplitudes de modulation. Par contre cette hypothèse ne permet pas d'expliquer la décroissance de la modulation relative dans les films d'épaisseurs plus petites, de telle sorte que dans un film d'épaisseur $50nm$, toute l'épaisseur

n'est pas modulée. Des effets de tension superficielle au niveau de l'interface inférieure (interface film/verre) peuvent être la cause d'une diminution de l'efficacité de modulation pour les plus petites épaisseurs. Des expériences menées par l'équipe de Tripathy⁸¹ ont en effet montré que l'application d'une contrainte sur l'interface des films peut inhiber la déformation de la surface.

Ce phénomène a une grande importance pour les applications vers lesquelles on se tourne. En effet l'influence d'un réseau sur les modes qui se propagent dans la couche dépend entre autre de la modulation d'indice vue par les ondes. Or dans le cas d'un réseau de surface, cette modulation d'indice dépend directement de l'amplitude des modulations rapportées à l'épaisseur du film (chapitre 1).

2.4.4. Variation de l'amplitude de modulation avec la période

L'influence de la période des réseaux sur l'efficacité de modulation est mise en évidence dans l'expérience qui suit. Des réseaux sont réalisés sur des films de même épaisseur pour différentes périodes et avec des durées d'insolation telles que la saturation est atteinte pour chaque échantillon.

La période des modulations est contrôlée par l'angle d'incidence des faisceaux sur le film suivant la formule (3-1) : $\Lambda = \frac{\lambda_p}{2n\sin\theta}$ où on rappelle que λ_p est la longueur d'onde d'excitation et n l'indice du milieu dans lequel on considère l'angle θ . La période minimale qui peut être atteinte correspond à des incidences rasantes pour lesquelles l'angle d'incidence maximal ($\theta_{max}=90^\circ$) correspond à des périodes $\Lambda \approx 250nm$ pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda_p = 514.5nm$.

En pratique il a été cependant difficile de descendre en dessous de $400nm$. Plus précisément on observe un optimum pour des périodes de $\Lambda = 2\mu m$ avec une décroissance des amplitudes de modulation pour des périodes plus grandes ou plus petites. Ainsi pour des pas de

$\Lambda=400nm$, les amplitudes de modulation ne dépassent pas $60nm$ alors qu'à $\Lambda=2\mu m$ les amplitudes atteignent $250nm$ pour des films d'épaisseur $300nm$.

2.5. Optimisation des réseaux

2.5.1. Problème du contraste

Nous nous sommes rendu compte que lorsque l'angle d'incidence θ augmentait, le contraste des franges diminuait. Par exemple pour des angles approchant 45° ($\Lambda \approx 360nm$), angle pour lequel les polarisations sont croisées, le contraste des franges tend vers 0. Nous avons essayé de voir si cela permettait effectivement de comprendre les faibles modulations obtenues à faibles pas.

On montre que le contraste des franges d'interférence est donnée par l'équation suivante :

$$C = \left| \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \right| = \left| 1 - 2\sin^2\theta \right| = \left| 1 - \frac{\lambda_p^2}{2\Lambda^2} \right| \quad (3-4)$$

où $I_{\max}$ et $I_{\min}$ sont respectivement le maximum et le minimum d'intensité de la figure d'interférences.

Sur la figure 3- 15 est représentée la variation de l'amplitude de modulation obtenue à saturation pour des réseaux de périodes différentes, ainsi que la courbe donnant la variation théorique du contraste avec le pas⁸⁵.

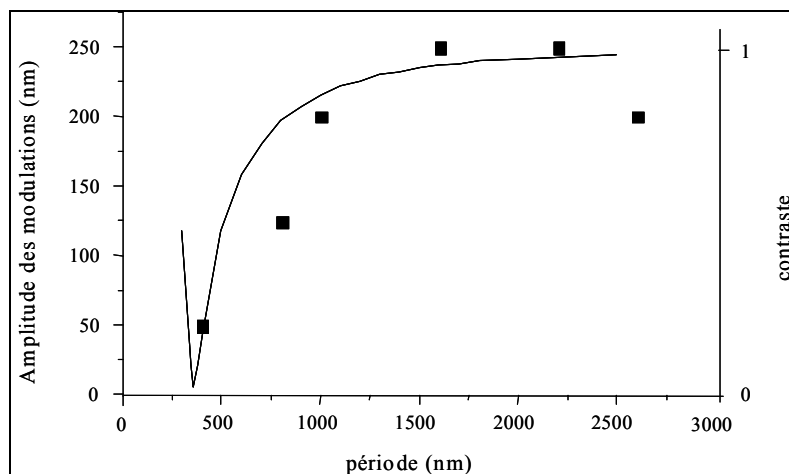


figure 3- 15 : variation de l’amplitude de modulation à saturation pour différentes périodes (points) et courbe théorique de la variation du contraste (trait plein) du système d’interférences calculée selon l’expression théorique (3-4)

La variation du contraste reproduit globalement la variation de l’amplitude de modulation pour des pas diminuant jusqu’à $\Lambda=360nm$. Par contre pour des pas inférieurs on devrait retrouver une augmentation des amplitudes de modulation d’après la courbe représentant la variation du contraste, ce qui n’est pas le cas. De même il semble que le processus de migration soit moins efficace aux grands pas, $\Lambda>2\mu m$, alors que le contraste est maximum.

Une étude complémentaire a consisté à faire varier l’intensité relative des deux faisceaux d’excitation pour un angle d’incidence fixé. Dans cette expérience la période des réseaux et l’énergie totale reçue sont fixées et le seul paramètre qui est modifié est le contraste de la figure d’interférences qui diminue lorsqu’on augmente l’écart d’intensité entre les deux faisceaux⁸⁴. Dans cette expérience il a été difficile de relier la variation de l’efficacité de diffraction à la variation du contraste ce qui confirme que le contraste n’est pas le seul paramètre à prendre en compte dans les processus de migration.

Les paramètres limitant les mécanismes de formation des réseaux sont donc plus complexes et il faut tenir compte du rôle joué par la polarisation des faisceaux dans ces phénomènes. Les expériences montrent en effet que pour avoir migration de matière il faut que la projection de la polarisation suivant le gradient d’intensité soit non nulle. Plus précisément il semblerait que les molécules migrent préférentiellement suivant l’axe de la polarisation. Or lorsque les

incidences deviennent rasantes, la polarisation des faisceaux devient perpendiculaire au plan du film ce qui doit résulter en une diminution de l'efficacité du transport dans une direction parallèle au plan du film (figure 3- 16). Cependant cette hypothèse ne permet pas d'expliquer la décroissance des amplitudes de modulation pour les périodes supérieures à $\Lambda=2\mu m$, d'autant plus que pour les pas croissants la projection de la polarisation sur le plan du film devient de plus en plus importante. Une autre hypothèse concerne la période des modulations qui devient trop importante par rapport à la distance sur laquelle peuvent diffuser les molécules ou encore le gradient d'intensité qui devient plus faible.

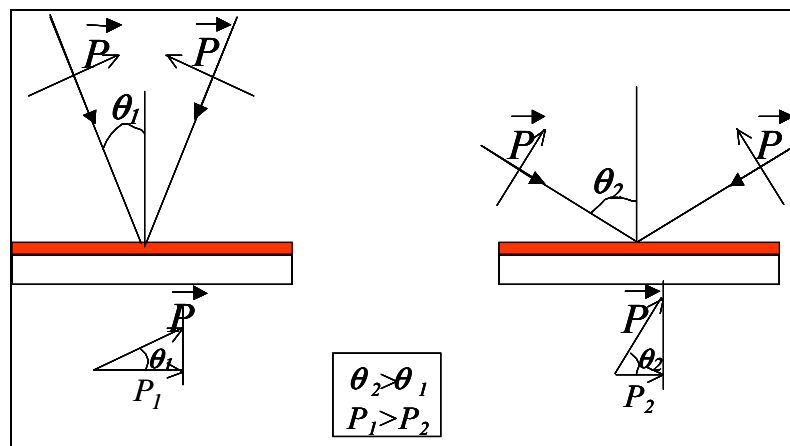


figure 3- 16 : projection de la polarisation sur le plan du film pour différents angles d'incidence.

P représente la polarisation des faisceaux d'excitation et P_1, P_2 sont les projections de la polarisation sur le plan du film pour deux angles d'incidence différents

2.5.2. Insolation à trois faisceaux

Une étude complémentaire a consisté à irradier le film avec un système d'interférences produit par deux faisceaux polarisés s de telle sorte que le contraste d'interférence reste le même pour toute configuration d'angle. Cependant dans cette configuration, la polarisation a une composante nulle suivant l'axe du réseau c'est-à-dire perpendiculairement aux franges d'intensité du système d'interférences, ce qui diminue fortement l'efficacité de modulation

par rapport au cas d'une polarisation p des faisceaux⁶⁶. Les modulations enregistrées ne sont alors que d'une dizaine de nanomètres ce qui rend une étude comparative difficile. Afin de pouvoir amplifier le processus de migration pour cette configuration de polarisation⁸⁶, une solution consiste à rajouter un troisième faisceau polarisé p non cohérent avec les faisceaux interférant (afin d'éviter toute modification du système d'interférences) et incident à 90° sur le film (figure 3- 17). Dans ce cas les faisceaux polarisés s servent à créer le gradient d'intensité et le troisième faisceau sert à induire une migration perpendiculairement à l'axe du réseau.

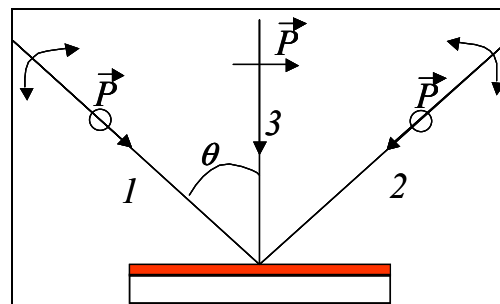


figure 3- 17 : schéma de l'expérience à trois faisceaux. Les faisceaux 1 et 2 sont polarisés s et interfèrent sur le film. Le faisceau 3 est non cohérent avec les deux autres et est polarisé p .

Afin que le troisième faisceau ne vienne pas perturber le système d'interférences, on lui fait parcourir une plus grande distance et on vérifie qu'aucun réseau ne s'inscrit en superposant ce faisceau à un des deux autres pour une même polarisation.

La formation du réseau est représentée en figure 3- 18 par la variation de l'efficacité de diffraction au cours du temps avant et après superposition du troisième faisceau à l'instant t_0 .

La courbe de diffraction présente une croissance très lente lorsque le film est insolé avec le système d'interférences seul, puis une montée plus rapide dès que le troisième faisceau polarisé p est superposé aux deux autres polarisés s .

Cette expérience confirme qu'il est indispensable d'avoir une projection non nulle de la polarisation perpendiculairement aux franges d'interférences.

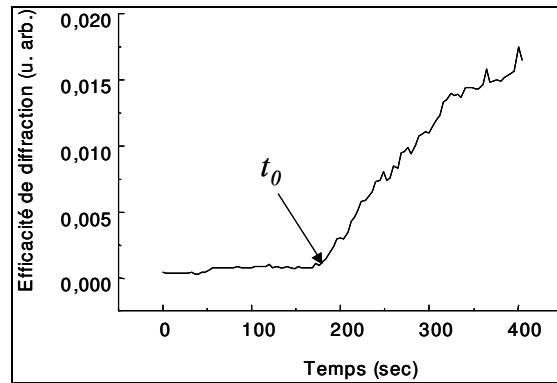


figure 3- 18 : expérience à trois faisceaux : la courbe représente l'évolution de la diffraction d'un laser *He-Ne* pour un réseau fabriqué à l'aide d'un système d'interférences entre faisceaux polarisés *s*, auquel on superpose à l'instant t_0 un troisième faisceau polarisé *p* incident à 90° sur le film et non cohérent avec les deux autres.

Les amplitudes de modulation mesurées à l'AFM avec cette configuration expérimentale sont deux fois plus faibles que celles enregistrées par un système d'interférences polarisé *p*. Dans le cas d'une insolation avec uniquement le système d'interférence polarisé *s*, pour des périodes $\Lambda=800nm$, les amplitudes maximales sont d'environ $\Delta h=10nm$.

Les insolutions sont menées jusqu'à saturation pour les différentes périodes d'enregistrement. On constate à nouveau une décroissance de l'efficacité de modulation lorsqu'on augmente l'angle d'interférence. Cette décroissance n'est donc pas due uniquement à une variation du contraste des franges dans le système d'interférences comme décrit en 2.5.1. En effet pour les interférences entre deux faisceaux polarisés *s*, le contraste reste le même pour tout angle d'incidence si l'intensité relative des deux faisceaux n'est pas modifiée.

Le système d'interférence étant polarisé *s*, et le troisième faisceau étant polarisé *p* et avec une incidence normale au plan du film, la projection des polarisations ne change pas non plus lorsqu'on varie l'angle d'incidence des faisceaux sur le film. Une diminution de la projection de la polarisation sur l'axe du réseau ne suffit pas non plus à expliquer ce phénomène.

2.5.3. Insolation à travers un prisme

Avec les dispositifs expérimentaux représentés en figure 3- 10 et figure 3- 11, la période minimale qui peut être atteinte est égale à $\Lambda_m=257nm$ suivant la formule (3-1), ce qui correspond à des faisceaux d'excitation en incidence rasante ($\theta=90^\circ$) sur la surface du film. Pour un angle d'incidence proche de 90° , l'angle de réfraction à l'intérieur du polymère est de $\theta_c \approx 36^\circ$ (angle de réflexion totale à l'interface polymère d'indice $n_p=1.7$ et air).

Une tentative pour pouvoir réaliser des réseaux à petits pas avec des amplitudes plus importantes a consisté à diminuer la valeur théorique $\Lambda_m=257nm$. L'expression (3-1) :

$\Lambda = \frac{\lambda_p}{2n \sin \theta}$ montre qu'il est possible pour un angle d'incidence donné de diminuer la période en insolation le film à travers un milieu d'indice n supérieur à celui de l'air.

Dans le montage de la figure 3- 19, le substrat de verre est plaqué contre un prisme et l'insolation du film est ainsi réalisée par la face arrière à travers l'ensemble prisme et substrat. Le prisme est en verre ($n=1.5$) et sa base est un triangle équilatéral. Dans cette configuration, les angles d'incidence en surface de la couche de polymère considérés à partir du prisme varient entre 60° et 90° . A l'intérieur de la couche polymère, les angles correspondant sont supérieurs à θ_c si bien que la limite théorique sur les périodes réalisables est ramenée à $\Lambda_m/n \approx 170nm$.

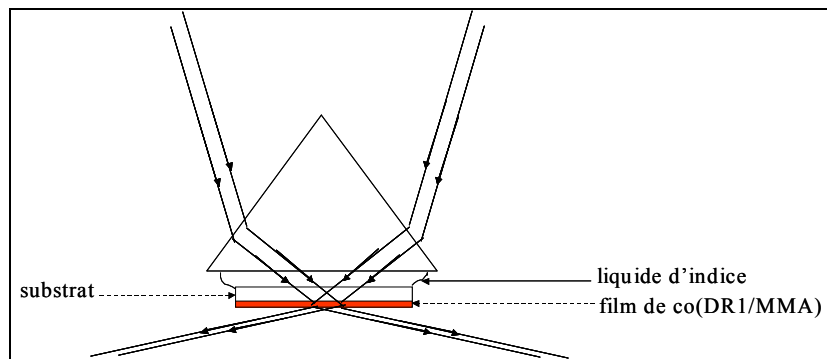


figure 3- 19 : insolation à travers un prisme de verre (n=1.5)

La mise en œuvre expérimentale de ce procédé est néanmoins difficile, nous n'avons effectivement pas pu mesurer d'amplitudes de modulation supérieures à une dizaine de nanomètres pour des réseaux de période $300nm$. Pour des périodes inférieures nous n'avons rien pu observer.

Cette expérience est plus difficile à régler car on se trouve à la réflexion totale sur l'interface film/air si bien que le recouvrement des faisceaux sur le film n'est pas ajustable aussi précisément que pour les autres expériences. Un autre problème concerne les intensités mises en jeux : pour se mettre dans les mêmes configurations, il faut que la puissance à la surface du film soit équivalente aux cas précédents. Cela implique, compte tenu de l'absorption importante du film (densité optique=1) et de l'insolation par la face arrière, l'emploi de fortes intensités, ce qui peut conduire à une dégradation plus rapide du film.

3. Perspectives et conclusion

3.1. apparition d'une asymétrie

Au cours des expériences, nous avons pu observer l'apparition d'asymétries dans le profil des réseaux. Ces phénomènes se sont produits pour des réseaux réalisés à des angles d'incidence faibles, c'est-à-dire avec de grandes périodicités ($\Lambda=2\mu m$), et présentant de fortes amplitudes de modulation.

Cette asymétrie peut apparaître sous la forme d'une légère déformation sur un flanc de la sinusoïde ou comme une déformation plus importante laissant paraître un deuxième réseau sinusoïdal qui vient se superposer au premier (figure 3- 20).

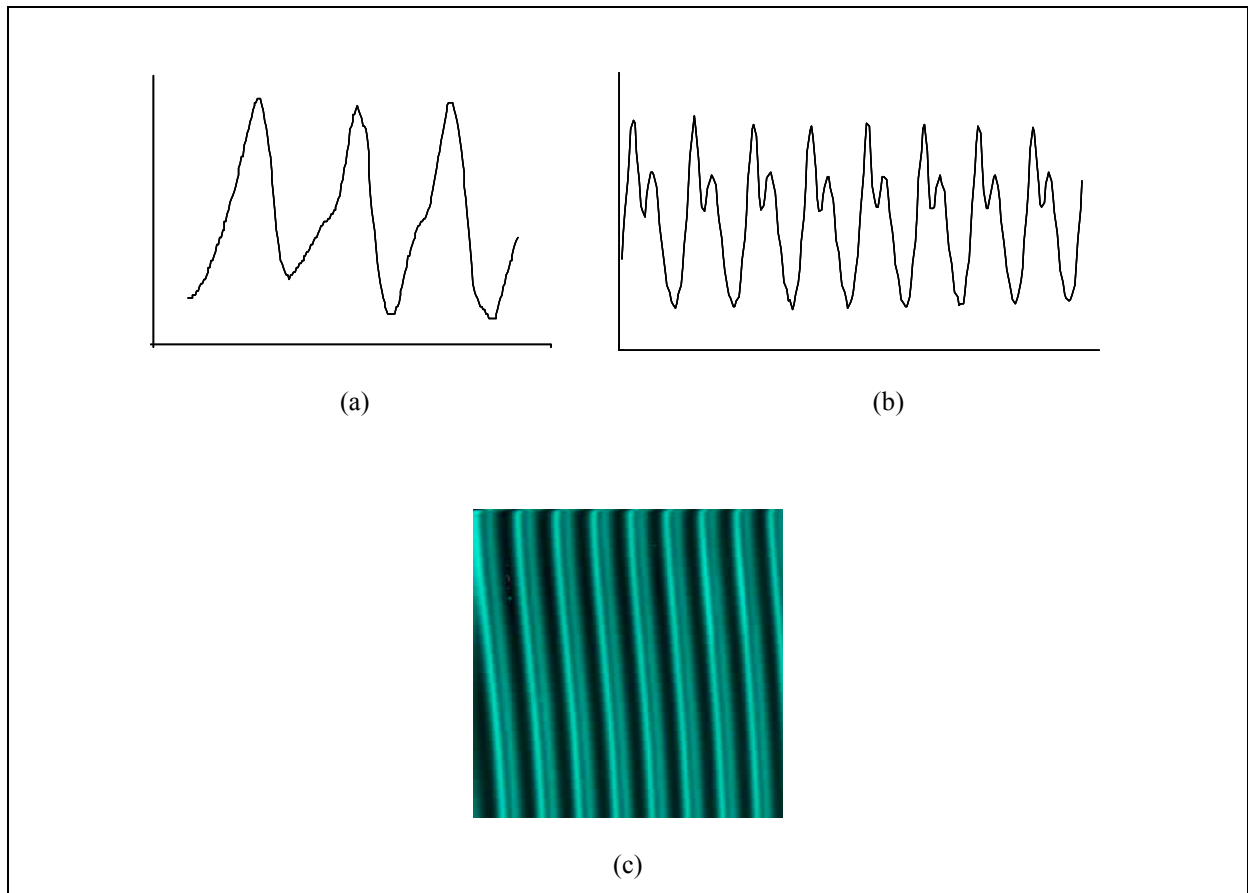


figure 3- 20 : coupe transversale de réseaux présentant une asymétrie dans leur profil (a) et (b).

(c) Vue de dessus d'un réseau présentant une assymétrie (image obtenue avec l'AFM)⁸⁴

Dans les deux cas il est possible d'ajuster théoriquement le profil observé par la somme de deux sinusoïdes, une de même période Λ que la période du système d'interférences et une autre de période deux fois plus petite $\Lambda/2$. Une hypothèse⁸³ pour expliquer ce phénomène est qu'au cours de sa formation, le réseau principal diffracte les faisceaux incidents et que les différents ordres diffractés interfèrent à leur tour. Or le système d'interférences entre les ordres ± 1 présente une périodicité de $\Lambda/2$ ce qui peut expliquer la présence du réseau à fréquence double. Cette hypothèse explique le fait que ces asymétries n'aient été observées que dans des réseaux de grande amplitude de modulation (efficacité de diffraction plus importante) et le fait que le réseau à la période $\Lambda/2$ soit moins modulé (contraste plus faible). Cependant elle n'explique pas le déphasage relatif entre le réseau à la période fondamentale Λ et le réseau de période $\Lambda/2$.

Ces phénomènes sont pour l'instant encore mal compris et la difficulté pour reproduire ces caractéristiques avec les mêmes conditions d'insolation rend difficile leur étude.

La possibilité d'introduire une asymétrie permettrait de réaliser des réseaux de profil triangulaire (figure 3- 20a) pour la réalisation de réseaux blasés^{87,88,89,90}.

De même, le contrôle du déphasage entre le réseau principal induit par interférence des deux faisceaux d'écriture et les réseaux formés par interférence entre les ordres diffractés par le réseaux principal, permettrait de diminuer les périodes des réseaux tout en conservant de grandes amplitudes de modulation.

3.2. Phénomène d'auto-organisation

Pour des insulations prolongées on observe une dégradation du réseau insolé qui se manifeste par une diminution de l'efficacité de diffraction dans la direction initiale d'observation. Une étude de la topographie de la surface avec l'AFM montre l'apparition de structures sur les franges du réseau qui semblent s'organiser de façon à produire un réseau de maille hexagonale. Sur la figure 3- 21 est représentée la structure obtenue en insolant un film de co(DR1/MMA)(35/65) à $I=300mW.cm^{-2}$ pendant 2 heures avec un système d'interférences polarisé p . La configuration d'angle est telle que la période du réseau initial est $\Lambda=500nm$.

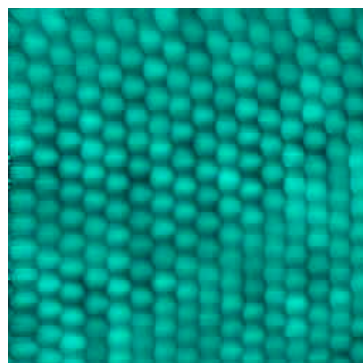


figure 3- 21 : vue de dessus d'un réseau insolé avec deux faisceaux polarisé p à $300mW.cm^{-2}$ pendant 2 heures

Les amplitudes de modulation mesurées suivant les trois axes principaux sont équivalentes et ne dépassent pas $15nm$. Les périodes suivant les axes notés 1 et 2 sont proches de $500nm$ (qui correspond à la période initiale du réseau 1D suivant l'axe marqué P) et la période suivant l'axe noté 3 (direction initiale des franges du réseau 1D) est de $600nm$.

Des phénomènes d'auto-structuration ont déjà été observé dans des configurations particulières et font actuellement l'objet d'une autre thèse dans le groupe. Il est en effet possible d'induire, en insolant avec un faisceau unique en incidence normale, des structures hexagonales dont les périodes varient entre $\Lambda=500nm$ et $\Lambda=600nm$ et dont les amplitudes de modulation peuvent atteindre $80nm$. Là encore il est difficile pour le moment de contrôler précisément ces processus mais il apparaît qu'ils dépendent également des paramètres d'insolation⁹¹.

La compréhension des mécanismes de modulation est nécessaire pour l'optimisation de systèmes pour des applications photoniques. Pouvoir contrôler les paramètres de ces structures permettrait de réaliser de manière simple en une seule étape des réseaux bidimensionnels de type cristal photonique. Ces structures connaissent depuis les dix dernières années un engouement particulier avec le développement de méthodes de structuration permettant de fabriquer des réseaux à des périodes inférieures aux longueurs d'onde optiques⁹². Ces méthodes mettent à profit la souplesse de structuration des organiques et offrent une alternative intéressante aux méthodes plus lourdes telles que la lithographie par faisceaux d'électrons.

Références du chapitre 3 :

- ⁵⁴ S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3114 (1995)
- ⁵⁵ J. L. Wilbur, A. Kumar, E. Kim, G. M. Whitesides, *Adv. Mat.*, **6**, 600 (1994)
- ⁵⁶ A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2002 (1993)
- ⁵⁷ G. D. Aumiller, E. A. Chandross, W. J. Tomlinson, H. P. Weber, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 4557 (1974)
- ⁵⁸ Y. Xia, E. Kim, X.-M. Zhao, J. A. Rogers, M. Prentiss, G. M. Whitesides, *Science*, **273**, 347 (1997)
- ⁵⁹ E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Nature*, **376**, 581 (1995)
- ⁶⁰ J. A. Rogers, M. Meier, A. Dodabalapur, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1766 (1999)
- ⁶¹ P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 136 (1995)
- ⁶² D. Y. Kim et al., *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1166 (1995)
- ⁶³ D. Y. Kim, L. Li, X. L. Jiang, V. Shivshankar, J. Kumar, S. K. Tripathy, *Macromolécules*, **28**, 8835 (1995)
- ⁶⁴ C. J. Barrett, A. Natansohn, P. L. Rochon, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1505 (1998)
- ⁶⁵ C. Fiorini, N. Prudhomme, A.-C. Etilé, P. Lefin, P. Raimond, J.-M. Nunzi, *Macromol. Symp.*, **137**, 105 (1999)
- ⁶⁶ X. L. Jiang, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, V. Shivshankar, S. K. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2618 (1996)
- ⁶⁷ N. Holme, L. Nikolova, P. Ramanujam, S. Hvilsted, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1518 (1997)
- ⁶⁸ X. L. Jiang et al, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2502 (1998)
- ⁶⁹ C. Fiorini, N. Prudhomme, G. de Veyrac, I. Maurin, P. Raimond, J.-M. Nunzi, *Syn. Met.*, **115**, 121 (2000)
- ⁷⁰ S. Bian, L. Li, J. Kumar, D. Y. Kim, J. Williams, S. K. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1817 (1998)
- ⁷¹ C. J. Barrett, A. L. Natansohn, P. L. Rochon, *J. Chem. Phys.*, **100**, 8836 (1996)
- ⁷² P. Lefin, C. Fiorini, J.-M. Nunzi, *Opt. Mater.*, **9**, 323 (1998)
- ⁷³ F. L. Labarthe, T. Buffeteau, C. Sourisseau, *J. Chem. Phys.*, **102**, 2654 (1998)
- ⁷⁴ N. K. Viswanathan, D. Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S. K. Tripathy, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1941 (1999)
- ⁷⁵ T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, *Appl. Opt.*, **23**, 4309 (1984)

-
- ⁷⁶ H. Rau, « Photochemistry and Photophysics », edited J. F. Rabek, Chemical Rubber, Boca Raton, FL., vol. II, p119-141 (1990)
- ⁷⁷ C. J. Barrett, P. L. Rochon, A. Natansohn, *J. Chem. Phys.*, **109**, 1505 (1998)
- ⁷⁸ P. Lefin, C. Fiorini, J. M. Nunzi, *Pure Appl. Opt.*, **7**, 71 (1998)
- ⁷⁹ D. B. Hall, A. Dhinojwala, J. M. Torkelson, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 103 (1997)
- ⁸⁰ J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D.-Y. Kim, T. S. Lee, S. Tripathy, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2096 (1998)
- ⁸¹ N. K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, J. Kumar, S. K. Tripathy, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6064 (1998)
- ⁸² C. Fiorini, « propriétés optiques non-linéaires du second ordre induites par voie optique dans les milieux moléculaires » thèse soutenue à l'université Paris XI (1995)
- ⁸³ I. Maurin, stage de DEA (Optique et Photonique) réalisé au laboratoire (1999)
- ⁸⁴ E. Malcor, stage de troisième année d'ingénieur de l'école SupElec (2000)
- ⁸⁵ L. Rocha, V. Dumarcher, E. Malcor, C. Fiorini, C. Denis, P. Raimond, B. Geffroy, J.-M. Nunzi, *Synt. Met.*, **127**, 75 (2002)
- ⁸⁶ B. Daracq, « Etude des mécanismes de migration et d'orientation moléculaire dans des films minces sol-gel : déformation de surface et propriétés optiques non-linéaires quadratiques », thèse soutenue à l'Université Paris XI (1999)
- ⁸⁷ W. Sreifer, *IEEE. J. Quantum Electron*, **12**, 494 (1976)
- ⁸⁸ S. T. Peng, T. Tamir, *Optics Com.*, **11**, 405 (1974)
- ⁸⁹ T. Aoyagi, Y. Aoyagi, S. Namba, *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 303 (1976)
- ⁹⁰ R. L. Roncone, L. Li, K. A. Bates, J. J. Burke, L. Weisenbach, B. J. J. Zelinski, *Appl. Opt.*, **32**, 4522 (1993)
- ⁹¹ C. Hubert, C. Fiorini-Debuisschert, I. Maurin, J.-M. Nunzi, P. Raimond, *Adv. Mat.*, **14**, 729 (2002)
- ⁹² M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, A. Timko, O. Nalamasu, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 410 (1998) ; N. Stutzmann, T. A. Tervoort, K. Bastiaansen, P. Smith, *Nature*, **407**, 613 (2000) ; N. Mukherjee, B. J. Eapen, D. M. Keicher, S. Q. Luong, A. Mukherjee, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3715 (1995) ; E. P. Petrov, V. N. Bogomolov, I. I. Kalosha, S. V. Gaponenko, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 77 (1998)
-

Chapitre 4 : application des réseaux à la gestion de l'émission lumineuse
--

Dans ce chapitre nous utilisons la méthode décrite dans le chapitre 3 pour structurer de manière permanente la surface de films luminescents. L'idée est de remplacer les modulations transitoires des propriétés optiques des films (gain et indice) utilisées au chapitre 2, par une modulation permanente de l'épaisseur des couches. Les ondes qui se propagent dans la couche sont ainsi soumises à une modulation de l'indice qui résulte de la structuration de l'interface entre deux milieux d'indices différents.

Une première application de ces structures concerne la mise en œuvre d'un laser DFB excité optiquement sans l'aide du système interférentiel décrit dans le chapitre 2. Ce dispositif fait l'objet de la première partie de ce chapitre.

L'application de ces réseaux de surface aux OLED est traitée dans la deuxième partie. Nous montrons à l'aide de deux structures de diodes dans quelle mesure les propriétés de diffraction des réseaux permettent d'améliorer le fonctionnement de ces dispositifs.

1. Réseaux permanents- Pompage optique

Les réseaux permanents sont fabriqués par la technique décrite dans le chapitre précédent. Les premiers essais ont été réalisés en incorporant à la solution de co(DR1/MMA) un colorant qui fluoresce dans le visible. Plus précisément nous avons utilisé la rhodamine 6G (Rh6G) car les films dopés avec ce colorant présentent les seuils d'émission les plus bas avec les réseaux dynamiques que nous avons étudiés au chapitre 2. Cependant nous avons observé une diminution de l'intensité de fluorescence du film de co(DR1/MMA) dopé Rh6G en comparaison avec un film de PMMA dopé Rh6G avec les mêmes concentrations. Cette diminution peut s'expliquer par une forte absorption du DR1 à la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{\text{exc}}=532\text{nm}$) ainsi qu'aux longueurs d'onde d'émission de la rhodamine 6G. Des transferts d'énergie entre la Rh6G et le DR1 peuvent également conduire à une inhibition de la fluorescence (« quenching »).

1.1. Mise en œuvre d'un polymère azoïque transparent

Afin de ne pas gêner l'émission du colorant laser, un polymère transparent aux longueurs d'onde d'émission de la Rh6G et offrant des propriétés similaires au co(DR1/MMA), en ce qui concerne les mécanismes de migration photo-induits, a été synthétisé.

Un colorant diazoïque dont le spectre d'absorption est décalé vers le bleu par rapport au DR1 est greffé à la place de celui-ci sur les chaînes du PMMA. Ce colorant azoïque se différencie du DR1 par l'absence des groupements donneur et accepteur sur les cycles benzéniques, ce qui conduit à une moins bonne conjugaison électronique au sein de la molécule et donc à un décalage du spectre d'absorption vers les petites longueurs d'onde. Il en résulte ainsi une meilleure transparence dans une gamme de longueurs d'onde supérieure à 550nm.

Le spectre d'absorption de ce nouveau copolymère qu'on désignera par co(DRCD/MMA) ainsi que sa formule chimique sont représentés sur la figure 4- 1.

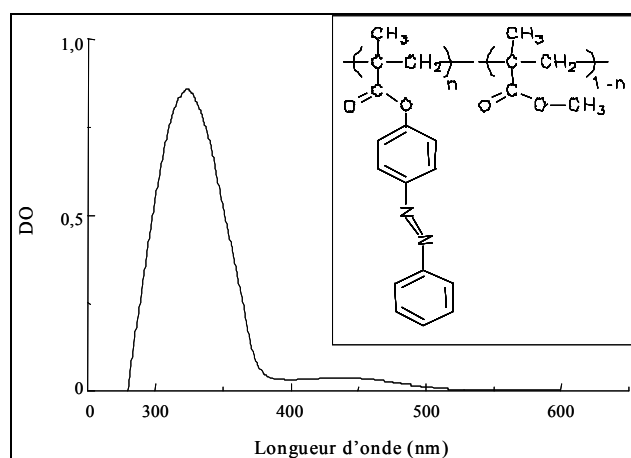


figure 4- 1 : formule chimique du co(DRCD/MMA) et courbe d'absorption pour un film d'épaisseur 150nm

Le spectre d'absorption de ce copolymère présente deux bandes d'absorption, une de faible intensité dans le visible correspondant à priori à une transition $n \rightarrow \pi^*$ et une autre de forte intensité dans l'ultraviolet correspondant à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ contrairement au cas du DR1 où les deux bandes sont très rapprochées.⁹³

En figure 4- 2 la courbe de variation des amplitudes de modulation en fonction de la durée d'insolation est représentée pour un angle d'interférence donnant lieu à des périodes $\Lambda=500nm$. Cette courbe est obtenue à partir de films de même épaisseur ($e=150nm$) pour différents temps d'insolation à la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc}=514.5nm$. Les amplitudes de modulation sont mesurées à l'aide de l'AFM. Les points correspondent à des moyennes sur plusieurs échantillons insolés dans les mêmes conditions.

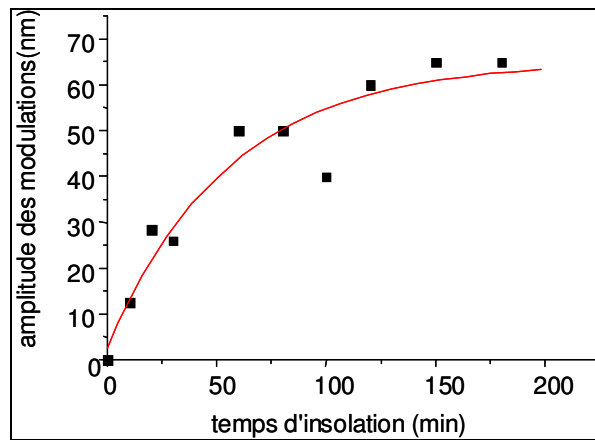


figure 4- 2 : dynamique de modulation dans un film de co(DRCD/MMA) (40g/l) d'épaisseur initiale 150nm irradié à la longueur d'onde $\lambda_{exc}=514.5nm$. L'intensité d'insolation est fixée à $300mW.cm^{-2}$ et les faisceaux sont polarisés p. L'angle d'incidence des faisceaux sur le film donne des réseaux de période $\Lambda=500nm$. Les points correspondent aux amplitudes des modulations mesurées avec l'AFM et la courbe continue correspond à un ajustement théorique sur les points.

La dynamique de modulation du co(DRCD/MMA) possède les mêmes caractéristiques que dans le cas du co(DR1/MMA) avec une croissance rapide suivie d'une croissance plus lente qui finit par atteindre une valeur plateau. Cependant la croissance jusqu'à saturation est atteinte pour des temps d'irradiation plus longs et les amplitudes de modulation maximales sont plus faibles que dans le co(DR1/MMA). Une première hypothèse concerne l'excitation à 514.5nm qui est sur le bord de la bande d'absorption du co(DRCD/MMA), mais les insulations faites à des longueurs d'onde plus proches du maximum d'absorption de la bande visible n'entraînent pas de modifications significatives. Cependant pour des épaisseurs de film

équivalentes, les densités optiques des films de co(DRCD/MMA) dans le visible sont plus faibles (d'un facteur ~ 20) que les densités optiques des films de co(DR1/MMA), si bien qu'un moins grand nombre de molécules sont excitées ce qui peut expliquer des phénomènes plus lents. Des insulations réalisées à l'aide des raies ultraviolettes du laser Argon n'ont cependant pas permis d'augmenter de manière significative les amplitudes de modulation malgré des densités optiques plus proches de celles des films de co(DR1/MMA) pour ces longueurs d'onde.

Une autre hypothèse concerne la stabilité plus grande de l'état *cis* dans les azobenzènes non substitués en comparaison avec les azobenzènes comprenant des groupements accepteurs et donneurs d'électrons comme le DR1.⁹⁴ La durée de vie dans l'état *cis* étant plus longue, les chromophores « cyclent » moins souvent pour une même durée d'irradiation ce qui peut conduire à un processus de migration plus lent. La diminution de l'efficacité de formation des réseaux est également à relier au rapport mouvements désordonnés (agitation thermique)/mouvement photoinduits dans ce copolymère.

En ce qui concerne la variation des efficacités de diffraction en fonction de la période des réseaux, on observe également une décroissance des amplitudes de modulation aux petites périodes. Ainsi dans un film d'épaisseur 150nm , l'amplitude des modulations dépasse 80nm pour des périodes $\Lambda=580\text{nm}$, et est limitée à 40nm pour des périodes $\Lambda=400\text{nm}$. A titre de comparaison, l'amplitude des modulations peut atteindre 60nm à $\Lambda=400\text{nm}$ dans les films de co(DR1/MMA).

1.2. Réalisation d'un laser excité optiquement

1.2.1. dispositif mono-couche

Le film de co(DRCD/MMA) est dopé avec de la Rh6G avant l'étape de fabrication des réseaux. Le film est ensuite insolé avec un système d'interférences produit par superposition de deux faisceaux issu d'un laser Argon comme décrit dans le chapitre 3. L'intensité d'excitation est fixée à $300mW/cm^2$ et le temps d'insolation à 20 minutes. Les faisceaux sont polarisés p .

Lorsque l'angle d'interférence est tel que la période des réseaux vérifie la condition de Bragg : $\Lambda = \frac{p\lambda_{em}}{2n_{eff}}$, où n_{eff} est l'indice effectif, p l'ordre du réseau et λ_{em} la longueur d'onde d'émission, il est possible de sélectionner une fréquence du spectre d'émission qui sera amplifiée par diffraction dans le réseau au cours de sa propagation : le dispositif fonctionne dans la configuration DFB décrite dans le deuxième chapitre.

La figure 4- 3(b) montre l'émission d'un film de co(DRCD/MMA) dopé Rh6G de $500nm$ d'épaisseur et modulé avec une période $\Lambda=590nm$ et des amplitudes de modulation $\Delta h=40nm$. Le film est excité transversalement avec le second harmonique du laser $Nd^{3+} : Yag$ utilisé dans le chapitre 2. Le faisceau d'excitation est focalisé avec une lentille cylindrique sur la surface du film au niveau de la zone modulée. Le signal émis par le film est focalisé par une lentille sur l'entrée d'une fibre optique couplée à un spectromètre (chapitre 2). Le montage expérimental est illustré sur la figure 4- 3(a).

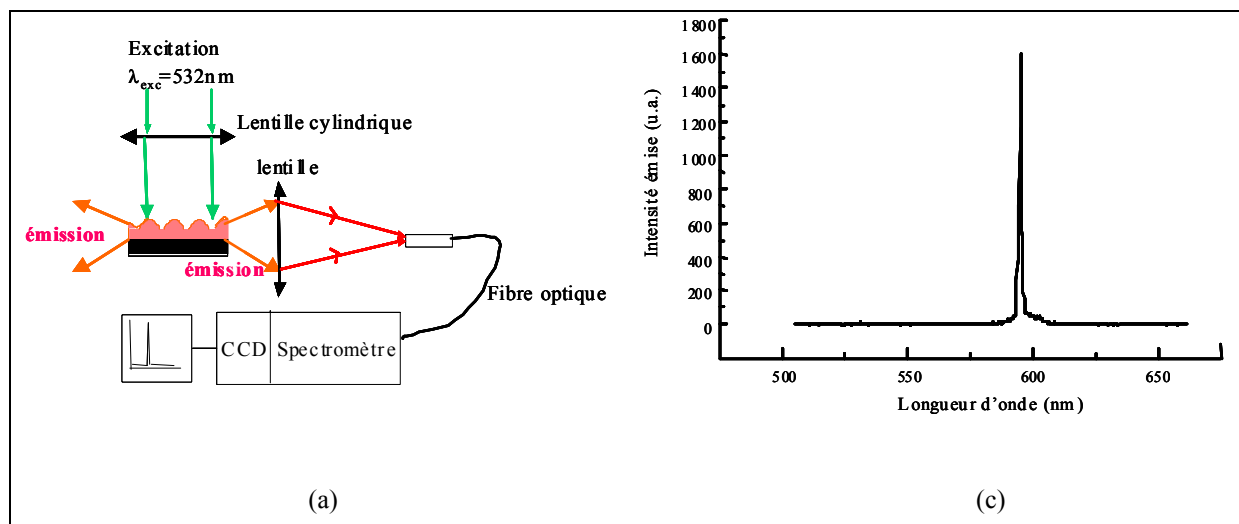


figure 4- 3 : Montage expérimental (a). Effet laser dans un film de co(DRCD/MMA) dopé avec de la Rh6G et modulé avec une période $\Lambda=590\text{nm}$ (b)

La courbe de la figure 4- 3(b) montre un pic d'émission de largeur à mi-hauteur 0.6nm . Ce pic peut être déplacé sur la bande d'émission en modifiant la période du réseau ce qui permet de conclure qu'il s'agit bien d'un effet laser. Pour les périodes considérées le laser fonctionne dans l'ordre 3 de diffraction.

Le seuil d'émission mesuré est de 0.11mJ/cm^2 . Ce seuil dans l'ordre 3 est proche du seuil mesuré dans l'ordre 2 avec les réseaux dynamiques dans les couches de PMMA dopées Rh6G étudiées dans le deuxième chapitre. Cela implique que les seuils d'émission avec ces réseaux permanents sont plus bas qu'avec les réseaux dynamiques. En effet la diffraction dans l'ordre 3 devrait conduire à des seuils plus élevés car l'efficacité de diffraction et donc la force du couplage diminue lorsque l'ordre de diffraction augmente. Cette diminution des seuils peut provenir du contraste d'indice à l'interface polymère/air qui conduit à une modulation d'indice plus importante que pour le cas des modulations dynamiques, améliorant ainsi l'efficacité du couplage des ondes qui se propagent dans le réseau. De plus l'indice supérieur de la couche de co(DRCD/MMA) par rapport à la couche de PMMA (1.6 pour le copolymère contre 1.48 pour le PMMA) permet un meilleur confinement des ondes dans la couche et une meilleure interaction avec le milieu à gain et le réseau.

Cette structure laser est très simple à mettre en œuvre, cependant l'étape de réalisation du réseau entraîne une dégradation par photo-blanchiment de la rhodamine 6G incorporée dans la matrice de co(DRCD/MMA) ce qui exclut des temps prolongés d'insolation et donc limite les amplitudes de modulation. Une solution consiste à séparer la fonction luminescence et la fonction modulation. Nous avons alors développé la structure présentée dans le paragraphe suivant.

1.2.2. dispositif bi-couche

Dans ce cas on utilise une couche de co(DRCD/MMA) comme substrat pour une couche luminescente.

La couche de co(DRCD/MMA) est déposée comme dans le cas précédent sur un substrat en verre mais n'est plus dopée par le colorant laser. On réalise le réseau en insolant la couche par un système d'interférence produit par superposition sur le film des deux faisceaux du laser Argon. Une fois le réseau réalisé, une couche luminescente est déposée par « spin-coating » sur le film de co(DRCD/MMA). La couche luminescente est une couche d'acide polyacrylique (APA) dopée avec de la Rh6G. Ce polymère a été choisi car il est soluble dans les solvants alcooliques. En effet les solvants alcooliques ne dissolvent pas la couche de co(DRCD/MMA), ainsi les réseaux gravés sont conservés après dépôt de la couche luminescente. Une fois la couche luminescente déposée le dispositif (figure 4- 4 (b)) est excité transversalement avec le second harmonique du laser $\text{Nd}^{3+}:\text{Yag}$ comme dans le cas précédent⁹⁵.

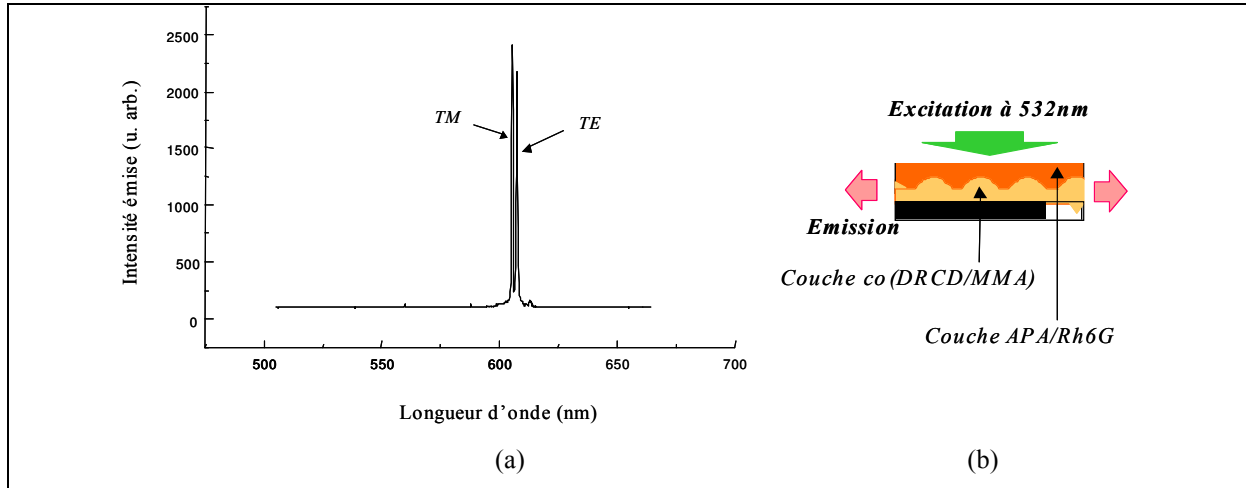


figure 4- 4 : émission laser dans un dispositif bi-couche (a) et coupe transversale la structure DFB (b)

La courbe (a) de la figure 4- 4 représente l'émission d'une structure bi-couche composée d'une couche de co(DRCD/MMA) d'épaisseur 150nm sur laquelle un réseau de pas $\Lambda=600\text{nm}$ et d'amplitude $\Delta h=80\text{nm}$ a été gravé avant dépôt à la tournette de la couche de APA/Rh6G d'épaisseur 200nm . L'émission laser se produit dans l'ordre 3 de diffraction et nous avons pu observer deux modes, un de polarisation *TE* et l'autre polarisé *TM*. Une émission polarisée *TM* avait été observée dans le cas particulier d'un film de MEH-Thianthrène-PPV de grande épaisseur ($e=640\text{nm}$) avec les réseaux dynamiques mais les processus donnant lieu à ce type d'émission ne sont pas encore clairement identifiés.

1.2.3. Optimisation de l'émission

Des réseaux dans l'ordre 2, c'est-à-dire possédant des périodes proches de 400nm , ont également été réalisés. Cependant les seuils d'émissions étaient équivalents aux seuils mesurés pour les réseaux DFB d'ordre 3. La raison pour laquelle les seuils ne sont pas plus faibles dans l'ordre 2 peut s'expliquer par la baisse des amplitudes de modulation qui accompagne la diminution des périodes, ce qui provoque une chute de l'efficacité de diffraction. Ainsi le gain que l'on pourrait espérer de l'utilisation de réseaux d'ordre plus petit est perdu à cause de la diminution des amplitudes de ces réseaux.

Des réseaux d'ordre 1, correspondant à des périodes proches de $\Lambda=200nm$, ont également été étudiés. Pour réaliser ces réseaux, on règle le laser Argon dans l'ultraviolet à la longueur d'onde $\lambda_p=351.4nm$, longueur d'onde la plus intense, et on excite le film de co(DRCD/MMA) avec le système d'interférences produit par les deux faisceaux d'excitation. La période du réseau dépend en effet de la longueur d'onde d'excitation suivant la formule (3-1) donnée dans le chapitre 3 :

$$\Lambda = \frac{\lambda_p}{2n \sin \theta}$$

où n est l'indice du milieu dans lequel on considère l'angle d'interférence θ .

Ainsi pour un angle d'interférence θ fixé, une diminution de la longueur d'onde d'excitation entraîne une diminution de la période du réseau.

Pour des pas proches de $\Lambda=200nm$, les amplitudes maximales de modulation sont limitées à une quinzaine de nanomètres. Un effet laser a pu être induit pour ces périodes mais là encore, aucune amélioration n'a pu être constatée.

Sur la figure 4- 5 la variation de la constante de couplage dans les ordres 1 et 2 en fonction de l'amplitude des modulations est représentée dans le cas de réseaux de surface de profil sinusoïdal (en négligeant la modulation du gain). Ces courbes sont calculées selon le formalisme développé par Yariv⁹⁶ qui, contrairement à la théorie des modes couplés de Kogelnik⁹⁷, est plus adapté au cas des modulations d'épaisseur.

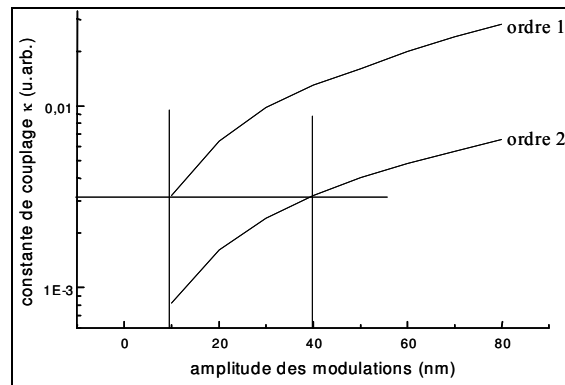


figure 4- 5 : variation de la constante de couplage κ pour les modes TE en fonction de l'amplitude des modulations pour des réseaux de surface dont le profil est sinusoïdal. La constante de couplage est calculée pour les ordres 1 et 2 suivant le formalisme donné en référence [96].

On constate que pour les amplitudes maximales de modulation que nous pouvons atteindre dans l'ordre 2, c'est-à-dire $\Delta h = 40 \text{ nm}$, la constante de couplage est égale à la constante de couplage dans l'ordre 1 pour des amplitudes de modulation $\Delta h = 10 \text{ nm}$. Les amplitudes maximales de modulation dans l'ordre 1 étant de 15 nm , cela confirme que l'effet de la diminution de l'ordre de diffraction sur les seuils est contrecarré par la diminution des amplitudes de modulation.

1.2.4. Effet de découplage

Dans les réseaux permanents d'ordre supérieur à 1, il a été possible d'observer de l'émission laser dans des directions en dehors du plan du film. Ce phénomène de découplage a été abordé dans le premier chapitre dans le cas d'une onde monochromatique se propageant dans une structure périodique. Dans le cas présent, l'onde monochromatique correspond à l'onde laser qui est couplée par diffraction dans le plan du film avec l'onde se propageant en sens opposé. Au cours de leur propagation, une partie de leur énergie est rayonnée dans les ordres de diffraction inférieurs à l'ordre du réseau. Ainsi pour un réseau d'ordre 3 ($\Lambda \approx 600 \text{ nm}$), on a pu observer une émission laser dans trois directions différentes : dans le plan du film et dans

deux direction dont l'angle θ par rapport à la normale au plan du film est défini par la relation (1-33) donnée dans le chapitre 1 :

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\beta_q}{\frac{2\pi}{\lambda_0}} \right)$$

où β_q est le vecteur d'onde suivant l'axe du réseau de l'onde diffractée et λ_0 la longueur d'onde.

En théorie pour un réseau d'ordre 3, on devrait avoir deux ordres découplés (l'ordre 1 et l'ordre 2) c'est-à-dire 4 directions d'émission en dehors du plan du guide. Cependant l'énergie n'est pas découplée de la même manière dans tous les ordres et certaines directions d'émission peuvent être privilégiées.

Dans le cas d'un réseau d'ordre 2 ($\Lambda \approx 400nm$) l'énergie est rayonnée à 90° du plan du film, quant aux réseaux d'ordre 1 ($\Lambda \approx 200nm$), ils ne rayonnent pas d'énergie (figure 4- 6).

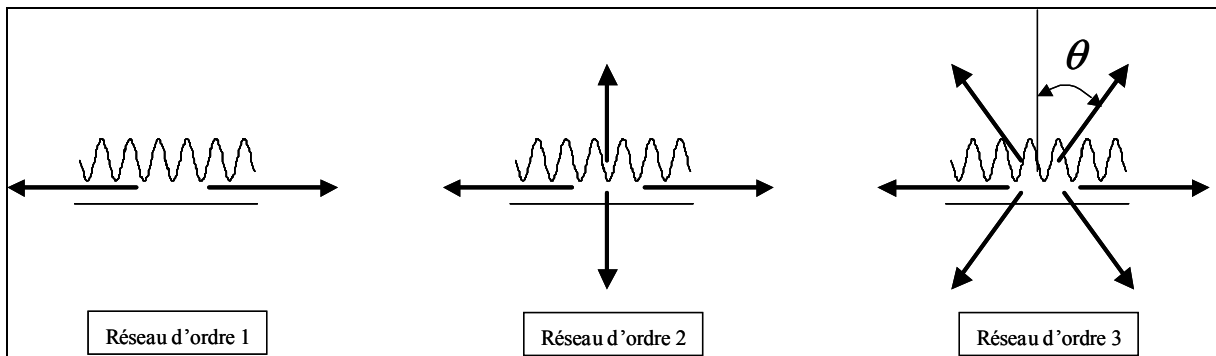


figure 4- 6 : émission laser dans des réseaux d'ordre différents : les flèches correspondent aux directions d'émission. Dans le cas du réseaux d'ordre 3, on a représenté uniquement un ordre découplé.

Le fait que les réseaux permettent également un découplage de la lumière, entraîne dans le cas des DFB une dissymétrie dans les seuils des modes longitudinaux de part et d'autre de la fréquence centrale et provoque également une légère augmentation des seuils d'émission, ce qui est un effet néfaste pour les applications laser⁹⁸. Cependant la possibilité d'extraire de

l'énergie des modes qui sont guidés dans la couche s'avère être particulièrement intéressante pour améliorer le rendement de dispositifs dont l'efficacité est limitée par les phénomènes de guidage.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous allons voir dans quelle mesure ces effets peuvent être appliqués à l'amélioration du rendement externe de diodes électroluminescentes.

2. Excitation électrique- Applications aux diodes électroluminescentes

2.1. État de l'art

2.1.1. Bref historique

Le phénomène d'électroluminescence dans les organiques a été découvert il y a presque 40 ans dans un cristal d'anthracène⁹⁹. Cependant en raison de l'épaisseur importante de ces cristaux qui conduisait à des tensions de fonctionnement trop fortes, cette découverte n'a conduit à aucune application. Les années qui suivirent se sont caractérisées surtout par des progrès dans la compréhension des processus physiques mis en jeu, en particulier des conditions d'injection dans les cristaux¹⁰⁰. Ce n'est que dans les années 80 que ces recherches ont abouti à la réalisation des premières diodes avec des tensions de fonctionnement faibles (de l'ordre de 10V). Ces diodes étaient obtenues par dépôt de molécules d'Alq₃¹⁰¹ par la technique d'évaporation sous vide permettant la réalisation de films homogènes de faible épaisseur (100nm). Ces dispositifs ont été suivis par la réalisation des premières diodes en polymère¹⁰² avec la découverte en 1990, de l'électroluminescence dans le PPV (poly-phenylene-vinylene). Dans ces premiers dispositifs, la couche organique déposée par évaporation ou par « spin-coating », était prise en sandwich entre une électrode d'ITO et une électrode d'aluminium ou d'un mélange de magnésium-argent. Depuis, de nombreuses recherches ont été conduites pour améliorer les durées de vie et les rendements de ces diodes avec notamment l'étude de structures multicouches permettant de séparer les fonctions d'injection, de transport et d'électroluminescence.

2.1.2. Principe de fonctionnement et structure d'une diode

Une diode électroluminescente organique est typiquement composée de deux électrodes séparées par une couche de matériau d'une centaine de nanomètres d'épaisseur et qui a la propriété d'émettre de la lumière lorsqu'il est traversé par un courant (figure 4- 7a). Cette

diode fonctionne sur le principe d'une double injection de trous et d'électrons dans le matériau respectivement par l'anode et la cathode sous l'effet d'une tension appliquée aux électrodes. Les charges injectées se déplacent ensuite dans le matériau jusqu'à ce que deux charges différentes se rencontrent et se recombinent pour former un état excité neutre appelé exciton. L'électroluminescence organique est le résultat de la désexcitation radiative de l'exciton ainsi formé (figure 4- 7b).

Il existe deux types d'excitons : les excitons singulets qui se dés excitent en quelques nanosecondes entraînant l'émission d'un photon et les excitons triplets dont la dés excitation est plus lente, entre 1ms et 1s, et qui se traduit plus généralement par une émission de chaleur.

Les spectres d'électroluminescence sont presque identiques aux spectres photoluminescence ce qui indique que les états excités sont les mêmes que ceux obtenus par absorption d'un photon, mais le rendement d'électroluminescence est limité à un quart du rendement de photoluminescence, car en moyenne 25% des excitons seulement sont dans un état singulet.

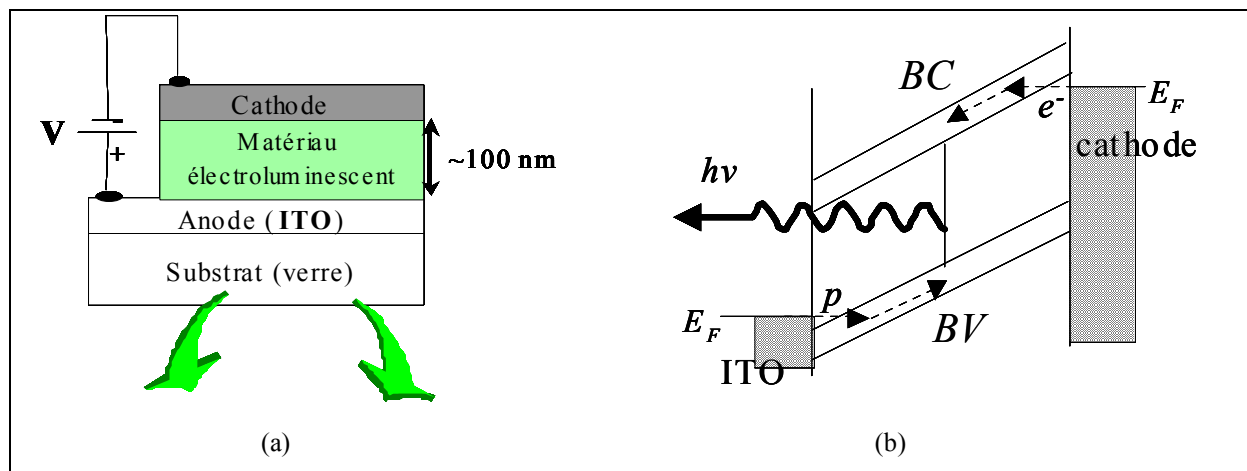


figure 4- 7 : coupe transversale d'une diode monocouche (a) et principe de fonctionnement suivant le modèle des bandes (b) pour une diode polarisée en direct.

E_F :niveau de Fermi des électrodes, p et e^- représentent respectivement les trous et les électrons, BC et BV sont respectivement la bande de conduction et de valence

La figure 4- 7(b) est seulement illustrative : on a supposé l'injection thermoionique, le champ constant dans toute la structure et les bandes de conduction des trous et des électrons bien définies. En réalité les barrières aux interfaces peuvent être plus importantes que celles représentées sur la figure, et l'injection peut ne plus être thermoionique. De même, excepté pour le cas des cristaux ou des chaînes de polydiacétylènes¹⁰³, les couches organiques sont amorphes et le désordre a pour conséquence de rompre la structure de bande¹⁰⁴ en introduisant des états d'énergie localisés si bien qu'une conduction par sauts peut avoir lieu.

2.1.3. Choix des matériaux

Pour une émission dans le visible, le gap de fréquence du matériau doit être compris entre $2eV$ et $3eV$. Généralement la bande de conduction des matériaux utilisés est à $2-3eV$ sous le niveau du vide et la bande de valence à $5-6eV$.¹⁰⁵ La cathode et l'anode doivent injecter dans ces niveaux : pour faciliter l'injection, l'anode doit avoir un fort travail d'extraction de façon à ce que son niveau de Fermi soit proche de la bande de valence du matériau organique et à l'inverse la cathode doit avoir un faible travail d'extraction de façon à ce que son niveau de Fermi soit proche de la bande de conduction.

L'anode la plus couramment utilisée est l'oxyde d'indium et d'étain (ITO : indium tin oxide) déposée sur du verre. Cette électrode possède un travail d'extraction entre 4.7 et $4.9eV$ ^{106,107}, et présente l'avantage d'être transparente dans le visible¹⁰⁸. Pour la cathode, des matériaux tels que le calcium et des mélanges de magnésium-argent, qui présentent des niveaux de Fermi plus proches de la bande de conduction des matériaux^{101,109} électroluminescents, sont employés. Cependant l'aluminium est également très utilisé malgré un fort travail d'extraction ($4.2eV$) ce qui suggère des mécanismes d'injection autres que l'injection thermoionique, par effet tunnel par exemple, ou la présence d'états d'énergie intermédiaire à l'interface organique/électrode.

Il existe deux groupes de matériaux électroluminescents utilisés pour les diodes organiques :

- les polymères conjugués tels que le PPV (poly (p-phénylène vinylène)) et ses dérivés¹⁰².

- les petites molécules conjuguées, souvent des complexes organo-métalliques tels que l' Alq_3 (tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium).¹⁰¹

La principale différence entre ces deux types de diodes concerne la méthode de fabrication : les petites molécules sont déposées par évaporation sous vide, alors que dans les diodes à base de polymère, les films organiques sont déposés par « spin-coating ».

Les méthodes d'évaporation sous vide permettent de réaliser des couches minces présentant des surfaces très planes et dont les épaisseurs peuvent être contrôlées très précisément. Ces couches sont de plus relativement ordonnées ce qui améliore la mobilité des charges dans les matériaux.

La structure des films polymères est plus faiblement organisée ce qui affecte la mobilité des charges et l'épaisseur des films n'est pas contrôlable de manière aussi précise que par les techniques d'évaporation sous vide. Cependant en raison de la facilité de fabrication et de la possibilité de recouvrir de grandes surfaces, ce type de diode est très étudié. La chimie des polymères conjugués offre également plus de possibilités pour changer les propriétés moléculaires et permet ainsi de contrôler plus précisément les propriétés électroniques et optiques des matériaux.

Un autre point qui différencie ces deux types de matériaux concerne la structure de la diode. L'absence de solvants dans les techniques d'évaporation sous vide permet de réaliser des empilements de couches et de séparer ainsi les fonctions de transport et d'électroluminescence. En effet dans une diode monocouche, même si les niveaux de la cathode et de l'anode permettent d'injecter efficacement les porteurs de charge, la circulation des charges n'est pas équilibrée. Les porteurs de charge majoritaires (généralement les trous dans les organiques) peuvent traverser toute la structure sans se recombiner avec les porteurs de charge de signe opposé ce qui affecte la conversion de l'énergie électrique en énergie optique.

En utilisant deux couches organiques, l'une assurant le transport des électrons et l'autre celui des trous, les charges de signe différent sont bloquées à l'interface entre les deux couches organiques jusqu'à ce qu'elles se recombinent. Cette recombinaison intervient dans le matériau de plus faible gap d'énergie. Cela permet également d'éloigner les excitons des

électrodes évitant à une extinction de la luminescence par transfert d'énergie ou par des effets d'interférences.

Des couches supplémentaires peuvent également être ajoutées pour favoriser l'injection des charges entre les électrodes et les couches assurant le transport.

La réalisation des structures multicouches pose plus de problèmes pour les diodes constituées de films polymère car il faut utiliser des solvants de nature différente pour éviter la dissolution des couches inférieures à chaque nouveau dépôt.

Aussi les diodes en polymère sont le plus souvent des diodes monocouche et les diodes à base de petites molécules évaporées des structures multicouches.

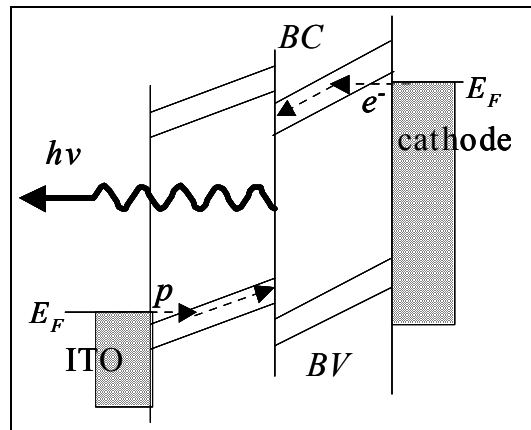


figure 4- 8 : schéma des bandes pour une diode bicouche. La recombinaison s'opère à l'interface entre les deux couches organiques.

E_F :niveau de Fermi des électrodes, p et e^- représentent respectivement les trous et les électrons.

2.2. Diodes réalisées au laboratoire

Les premières diodes réalisées au laboratoire étaient des diodes monocouche en polymère¹¹⁰ à base de PVK (poly-9-vinylcarbazole) pour étudier la physique des dispositifs. Depuis, des structures multicouches fabriquées par évaporation sous vide de petites molécules, sont étudiées pour des applications écrans, les pixels de petite taille étant plus facilement réalisables avec cette technologie. C'est sur cette base que sont réalisées les diodes dans le cadre de cette thèse.

2.2.1. Diodes à structure plane

La diode est composée d'un empilement de couches déposées sur un substrat transparent en verre. La première couche à être déposée est l'anode d'ITO. La plupart des diodes fabriquées au laboratoire sont réalisées sur un ITO commercial pré-déposé sur un substrat en verre. Néanmoins pour la réalisation des diodes mettant en œuvre des réseaux, l'électrode d'ITO est fabriquée au laboratoire à l'aide d'un bâti de pulvérisation cathodique radio-fréquence commercialisé par la société Plassys.

Le principe de la pulvérisation cathodique est illustré sur la figure 4- 9. On crée un plasma en injectant dans une enceinte à vide deux gaz, de l'oxygène et de l'argon, et en appliquant une tension entre deux électrodes pour ioniser le mélange de gaz. Les ions positifs d'argons viennent alors frapper une cible d'ITO (cathode) et les ions arrachés se déplacent vers les parois de l'enceinte et le substrat placé au-dessus de la cible (anode). L'épaisseur de la couche est contrôlée à l'aide d'une balance à quartz.

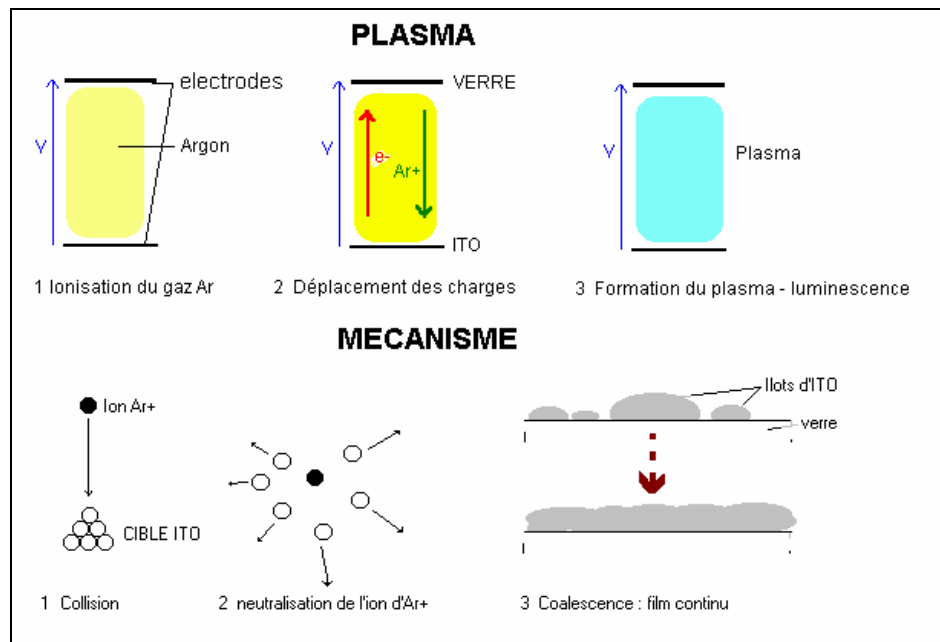


figure 4- 9 : principe de la pulvérisation cathodique

Dans ce type de dépôt le taux d'oxygène introduit dans l'enceinte ainsi que la puissance et la vitesse du dépôt sont des paramètres déterminants pour les propriétés optiques et électriques de l'électrode d'ITO : le taux d'oxygène influe sur la transmittance de la couche d'ITO, quant à la conductivité elle dépend essentiellement de la vitesse et de la puissance du dépôt.

Les couches organiques ainsi que la cathode sont ensuite déposées sur l'ITO par évaporation sous vide (PVD : Physical Vapor Deposition) : les matériaux sont placés dans un creuset en tantale mis sous tension et chauffé par effet Joule. Lorsque la température de fusion du matériau est atteinte, il fond et se vaporise sur les parois de l'enceinte et sur les substrats placés au-dessus du creuset.

On évapore quatre couches d'organiques (se reporter à la figure 4- 10):

- une couche de CuPc (phtalocyanine de cuivre) de $5nm$ d'épaisseur, qui sert à faciliter l'injection des trous (CIT :couche d'injection des trous)
- une couche de TPD (diphényl benzidine méthylphényl) de $50nm$ d'épaisseur, qui assure le transport des trous (CTT :couche de transport de trous)
- une couche d'Alq3 qui est la couche électroluminescente et qui assure également le transport des électrons (CE et CTE : couche électroluminescente et couche de transport des électrons). L'épaisseur de cette couche est de $50nm$.
- une couche de LiF (fluorure de lithium) de $1.2nm$ d'épaisseur, qui facilite l'injection des électrons (CIE :couche d'injection d'électrons)

Les matériaux utilisés sont transparents aux longueurs d'onde d'émission de la couche électroluminescente.

Une couche d'aluminium de $200nm$ d'épaisseur qui sert de cathode est finalement évaporée sur la structure précédente. Cette cathode est évaporée à travers un masque qui permet d'isoler deux cathodes et donc de réaliser deux diodes sur le même substrat. Une photographie des masques est donnée en figure 4- 10(c).

Les contacts entre les électrodes et la source de tension se font par l'intermédiaire de plots chrome-or évaporés sur les bords du substrat en verre.

L'émission de la couche d'Alq3 présente une couleur verte.

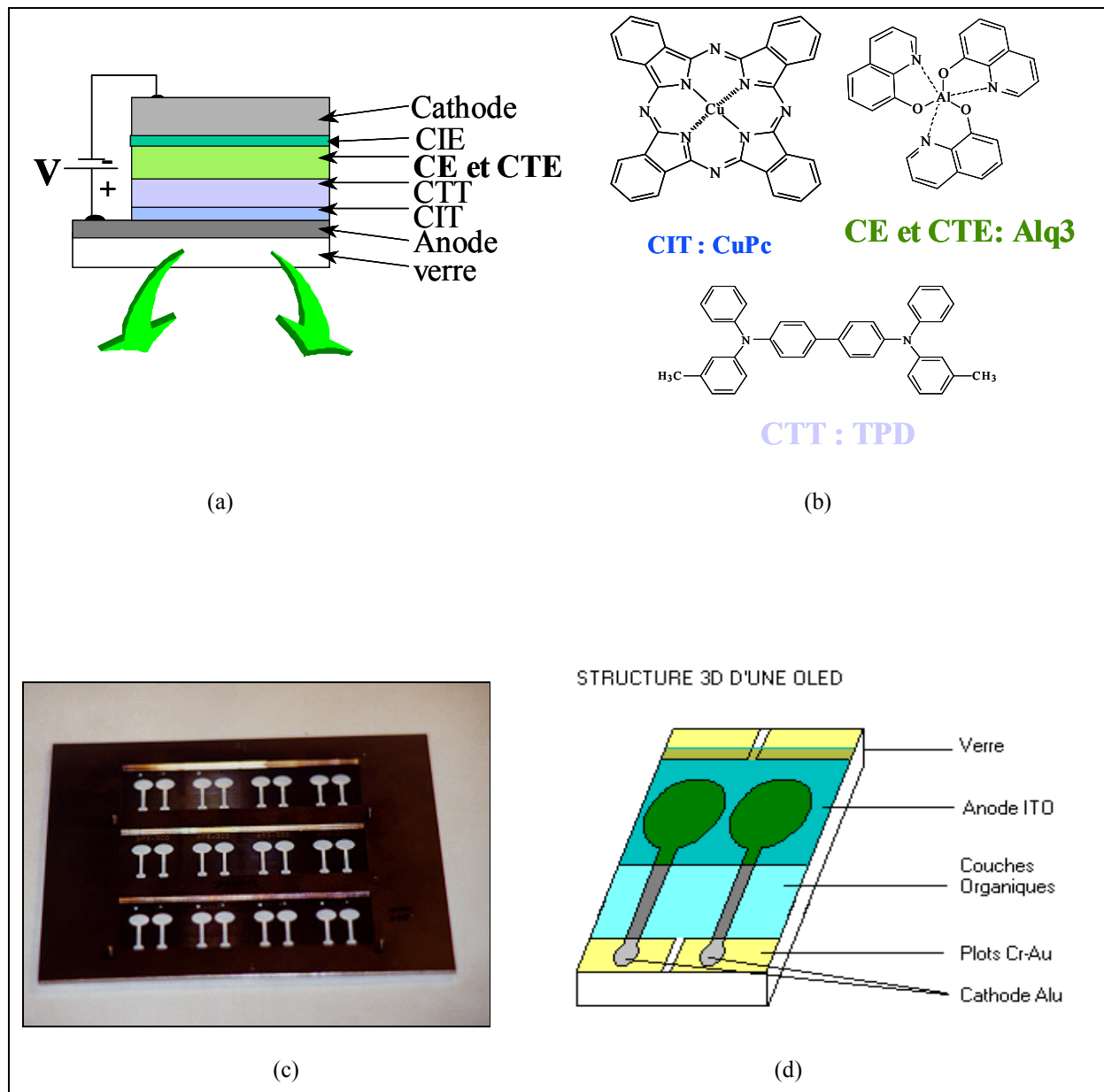


figure 4- 10 : (a) coupe transversale des diodes réalisées au laboratoire et formule chimique des différents matériaux (b). Photographie des masques utilisés pour réaliser les cathodes d'aluminium (c) et vue 3D des diodes (d).

2.2.2. Rendement externe

Les couches qui constituent la structure de la diode ont des indices supérieurs à l'indice du substrat si bien que la diode forme un guide d'ondes. Ainsi même si l'émission est lambertienne à l'intérieur du milieu actif, seule une fraction de la lumière est émise hors du dispositif, le reste étant perdu par propagation dans la structure ce qui diminue le rendement externe de la diode.

Un calcul d'optique géométrique permet d'évaluer de manière simple la quantité d'énergie qui est extraite de la diode.

Dans les diodes réalisées au laboratoire, les couches organiques ont un indice proche de 1.7 alors que l'électrode d'ITO a un indice de 2. L'indice du substrat étant de 1.5, pour certains angles d'incidence la lumière subira des réflexions totales à l'interface entre l'ITO et le substrat. Une partie de l'énergie émise est alors confinée dans la couche correspondant à l'ensemble couches organiques et ITO, des réflexions totales ayant également lieu à l'interface couches organiques et électrode métallique (si on néglige l'absorption par le métal).

L'angle de réflexion totale à l'interface est défini par :

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

où le milieu d'indice plus élevé a pour indice n_1 .

Le calcul de l'angle de réflexion totale pour l'interface ITO/verre donne $\theta_{c1}=48.6^\circ$. De même le substrat ayant un indice supérieur à l'air on aura réflexion totale pour les angles supérieurs à $\theta_{c2}=41.8^\circ$. Cet angle étant inférieur à l'angle de réflexion totale θ_{c1} une partie de l'énergie qui s'échappe de la diode sera également guidée dans le substrat (figure 4- 11).

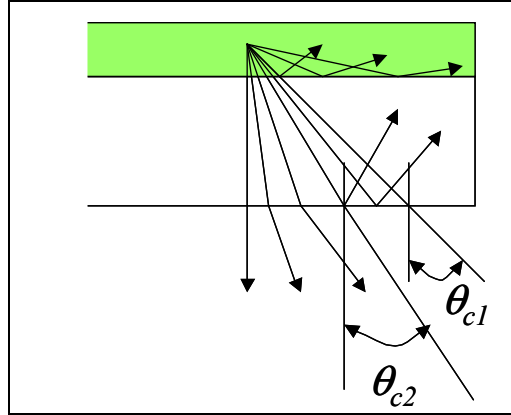


figure 4- 11 : phénomène de guidage dans la structure d'une diode électroluminescente

Le calcul de l'angle solide correspondant à l'angle de réflexion totale θ_{c2} (cône d'extraction) permet de déterminer le rapport η entre l'énergie extraite du dispositif E_{ext} et l'énergie générée à l'intérieur du milieu actif $E_{int}=4\pi E_0$, où E_0 est l'énergie émise dans un angle solide élémentaire.

L'angle solide est défini par :

$$\Omega=2\pi(1-\cos\theta_{c2})$$

Ce qui nous donne $E_{ext}=2\Omega E_0$, où le facteur 2 tient compte de l'énergie réfléchiée par l'électrode métallique, et $\eta=(1-\cos\theta_{c2})=0.25$. Ainsi le rendement externe est limité à 25% du rendement interne. Des expériences réalisées au laboratoire à l'aide d'une sphère d'intégration ont permis de confirmer ce résultat et ont montré que pour les diodes réalisées au laboratoire seulement 19% de la lumière était extraite de la structure.

2.2.3. Diodes mettant en œuvre des réseaux

Dans la première partie de ce chapitre, on a montré qu'une partie de l'énergie des modes couplés dans le plan du film, par diffraction de Bragg dans l'ordre correspondant à l'ordre du réseau, pouvait être extraite du guide par diffraction dans les ordres inférieurs. Ainsi un réseau d'ordre 2 peut diffracter dans l'ordre 1, à 90° du plan, l'énergie de l'onde qui se propage dans la structure périodique lorsque sa longueur d'onde vérifie la condition de Bragg : $\Lambda = \frac{p\lambda}{2n_{eff}}$

avec $p=2$ dans cet exemple (où p est l'ordre du réseau, Λ la période et n_{eff} l'indice effectif de propagation du mode).

Dans ce paragraphe nous allons voir dans quelle mesure ce phénomène de couplage par un réseau entre une onde guidée et une onde rayonnée peut être appliqué à l'optimisation de l'émission d'une diode électroluminescente.

Compte tenu de la diminution des amplitudes de modulation aux petites périodes, nous avons intérêt à utiliser des réseaux dont les périodes sont les plus grandes possible pour optimiser les processus de diffraction, ce qui revient à utiliser des matériaux qui émettent vers le rouge. Pour faciliter l'étude nous avons dopé la couche électroluminescente d'Alq3, qui présente un spectre d'émission dans le vert avec un maximum à 520nm, avec un colorant dont le spectre d'émission est décalé vers le rouge par rapport à l'Alq3. Le décalage dans les spectres d'émission est obtenu par des processus de transfert non radiatif d'énergie de type Förster^{111,112,113} dans lesquels les états excités générés électriquement dans la matrice d'Alq3 excitent le colorant. L'émission résultante est principalement celle du colorant et le rendement quantique (nombre de photons émis par rapport au nombre d'électrons injectés) est amélioré par rapport au film d'Alq3 seul. Le colorant que nous avons utilisé est le rubrène et l'émission de la couche d'Alq3/rubrène présente une couleur jaune orangée avec un maximum à 565nm.

Les spectres d'une couche d'Alq3 et d'Alq3 dopé rubrène avec différents pourcentages sont donnés dans la figure 4- 12(a). Le taux de dopage sera fixé à 2% car c'est le taux qui donne le meilleur rendement de photoluminescence (figure 4- 12(b)) Ce taux ne correspond pas à un pourcentage en masse, mais au rapport de la vitesse d'évaporation du rubrène par rapport à celle de l'Alq3.

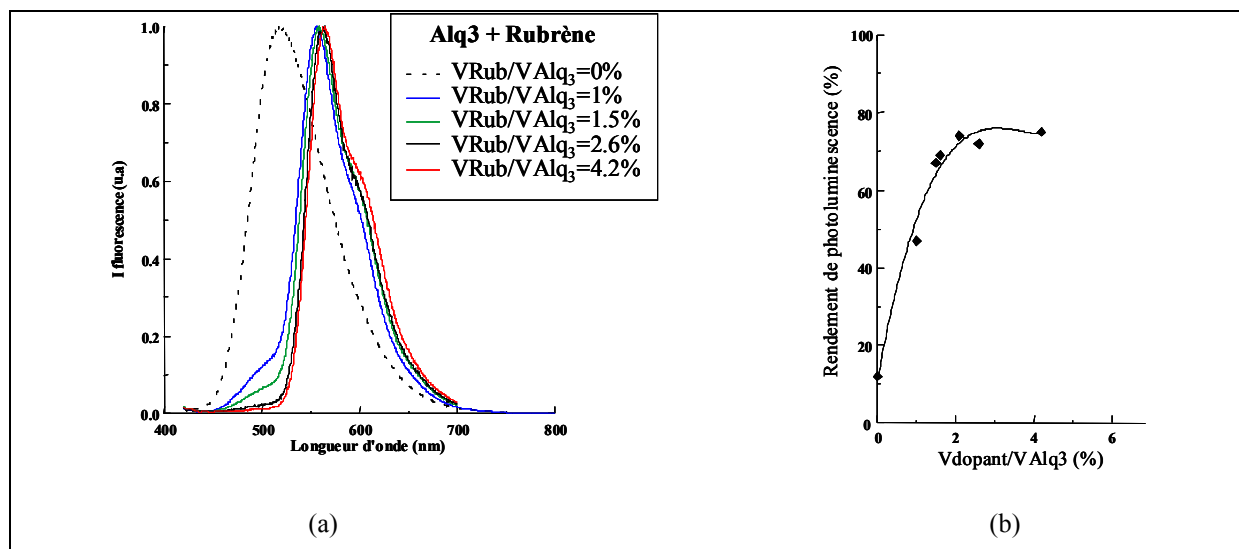


figure 4- 12 : (a) spectres d'émission d'une couche d'Alq₃ (pointillés) et de couches d'Alq₃ dopées rubrène pour différents taux de dopage : les courbes dont le maximum est le plus décalé vers le rouge correspondent aux dopages les plus élevés.

(b) rendement de photoluminescence mesuré dans des couches d'Alq₃ pour différents taux de dopage.

2.2.3.1. Diodes modulées à structure « classique »

Les couches constituant la structure des diodes sont déposées sur un film de co(DR1/MMA) dont seulement une partie de la surface est modulée, ce qui permet de réaliser deux diodes par substrat : une dont la surface est modulée et l'autre dont la surface est plane afin de servir de référence. Une comparaison directe entre les deux diodes est ainsi possible. Les deux diodes sont ensuite excitées sous les mêmes conditions. L'émission s'opère à travers le substrat en verre (figure 4- 13).

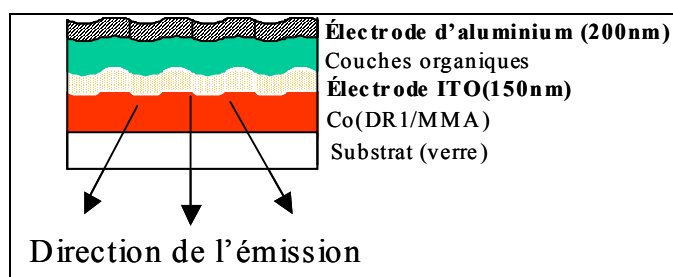


figure 4- 13 : coupe transversale d'une diode à structure « classique »

L'intensité du signal émis par les diodes est mesurée par une photodiode placée directement sur la diode. Les caractéristiques courant injecté en fonction de la tension appliquée, ainsi que les courbes d'intensité lumineuse émise par les diodes en fonction du courant et de la tension appliquée sont représentées dans la figure 4- 14.

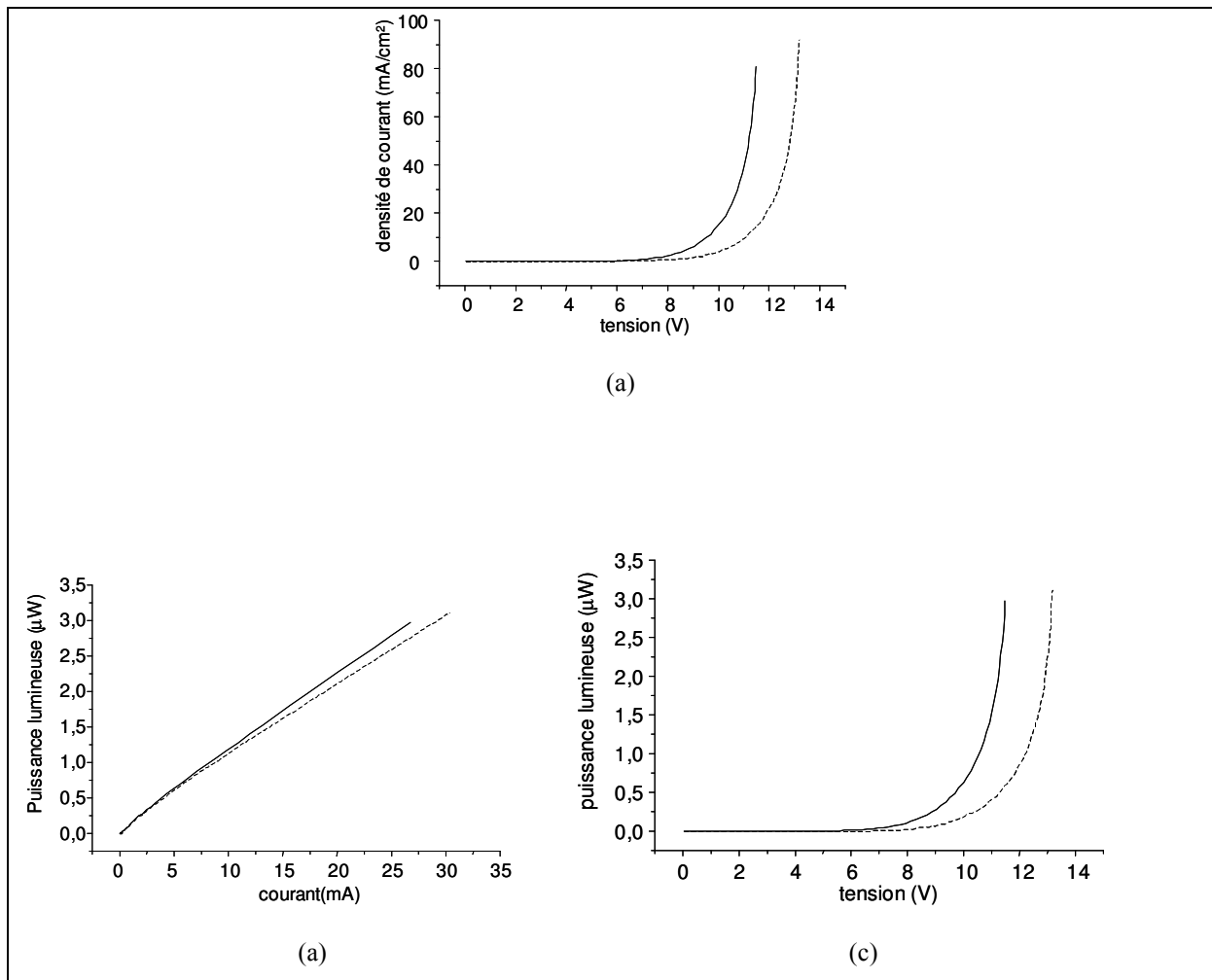


figure 4- 14 : caractéristique courant-tension appliquée (a), et courbes de l'intensité émise en fonction du courant (b) et de la tension appliquée (c) pour la diode modulée (traits pleins) et non modulée (traits pointillés).

Les résultats présentés ont été obtenus pour une diode dans laquelle l'amplitude des modulations du réseau est de $60nm$ pour une période de $410nm$ et l'épaisseur de l'ensemble des couches organiques entre les deux électrodes est de $100nm$.

Les courbes courant-tension mettent en évidence un courant plus important dans la diode modulée par rapport à la diode non modulée pour une même tension appliquée. Le courant plus important dans la diode structurée peut s'expliquer par une plus grande interface électrode/matériau organique à cause de la modulation.

La présence d'un courant plus important dans la diode modulée n'est pas la seule cause à l'origine de l'augmentation de l'intensité émise. En effet les courbes d'électroluminescence en fonction du courant injecté (figure 4- 14(b)) montrent que pour un courant donné la quantité d'énergie émise par la diode modulée est supérieure à celle émise par la diode non modulée. Ceci implique une meilleure extraction de la lumière générée à l'intérieur de la couche électroluminescente : le réseau permet de récupérer 10% d'énergie supplémentaires. L'extraction de la lumière est produite par diffraction de Bragg sur le réseau des ondes qui sont guidées dans la structure de la diode.

Le phénomène de diffraction est mis en évidence dans la figure 4- 15 sur les spectres correspondant à l'émission des diodes pour une tension fixée.

Dans la figure 4- 15(a) les spectres correspondent à l'émission d'une diode modulée et d'une diode de surface plane collectée dans une direction perpendiculaire au plan des diodes. Dans la figure 4- 15(b) les spectres émis par une diode modulée dans différentes directions d'observation sont représentés.

Les spectres sont collectés par une fibre couplée à un spectromètre dont les caractéristiques sont décrites dans le deuxième chapitre.

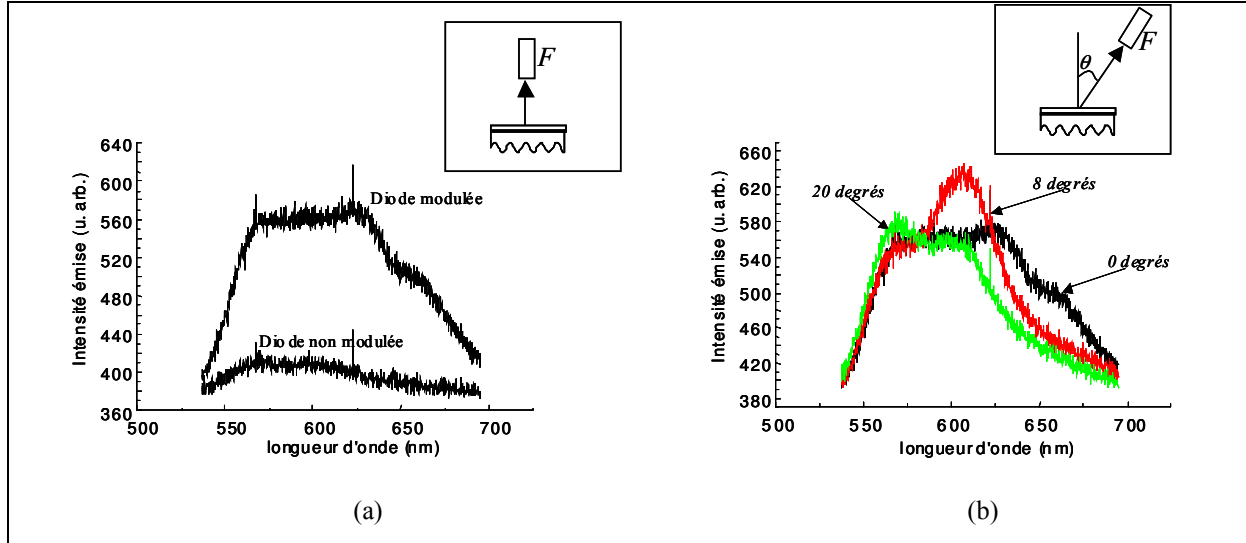


figure 4- 15 : spectres d'émission d'une diode dont la surface est plane et d'une diode dont la surface est modulée pour une même tension appliquée (a). Les spectres sont collectés dans une direction perpendiculaire au plan de la diode.

Variation du spectre de la diode modulée pour différents angles d'observation (b).

Dans les deux cas les spectres sont collectés à l'aide d'une fibre optique F couplée à un spectromètre.

La figure 4- 15(a) met en évidence une émission plus intense pour la diode modulée, les deux spectres étant émis pour la même tension appliquée. On remarque également que le spectre de la diode modulée est déformé par rapport au spectre de la diode non modulée et présente un épaulement vers 625nm qui n'est pas présent dans le spectre de la diode de surface plane. La figure 4- 15(b) montre de plus que la forme du spectre varie avec l'angle d'observation, ce qui se manifeste par un déplacement d'une bande spectrale selon la direction d'émission.

Cette caractéristique est une signature de l'effet du réseau sur l'émission de la diode. En effet le couplage entre un mode qui se propage dans la structure périodique avec un mode de rayonnement dépend des paramètres du réseau. Plus précisément, un mode de constante de propagation β_g sera découplé dans une direction θ qui vérifie, pour un réseau de pas Λ , la relation de Bragg :

$$k_0 \sin \theta = \pm \beta_g \pm l \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (4-1)$$

où k_0 est le vecteur d'onde de l'onde rayonnée à l'extérieur de la couche guidante et l est l'ordre de diffraction par le réseau de l'onde guidée.

Dans le cas des diodes, l'émission est polychromatique et lambertienne ce qui se traduit, compte tenu des indices élevés des couches, par la présence de plusieurs modes guidés à différentes longueurs d'onde. Chaque mode guidé est alors diffracté dans une direction fixée par la condition (4-1) qui dépend, pour un pas donné, de l'indice effectif du mode et de sa longueur d'onde. C'est ce qui explique que selon l'angle d'observation une partie différente du spectre est découplée.

Cet effet se traduit à l'œil par un léger changement de couleur en fonction de l'angle d'observation.

Un autre effet du réseau est mis en évidence sur les spectres représentés dans la figure 4- 16 qui montrent que la lumière est polarisée.

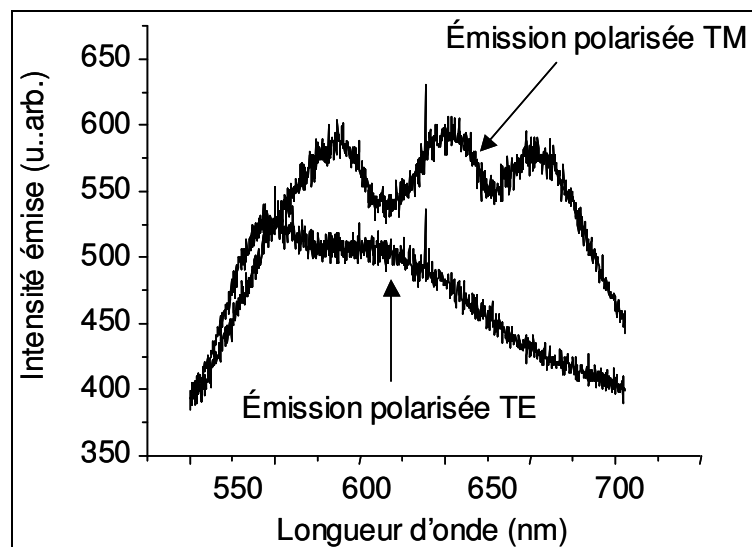


figure 4- 16 : effet du réseau sur la polarisation de la lumière émise par la diode

On remarque également que le spectre polarisé *TM* présente une plus forte intensité vers les grandes longueurs d'onde que le spectre de polarisation *TE* ce qui est en contradiction avec ce qu'on avait observé dans le cas du pompage optique. En effet la longueur d'onde du mode *TE* résonnant avec la structure périodique était supérieure à celle du mode *TM* (figure 4- 4).

Ceci peut s'expliquer par la présence d'une interface avec un métal ce qui a pour effet de modifier la propagation des modes polarisés TE et TM par rapport au cas du guide d'onde diélectrique.

Ce phénomène s'explique de manière simple si on considère la propagation des ondes par un raisonnement d'optique géométrique. Sur la figure 4- 17 la propagation d'un faisceau lumineux par réflexion totale entre deux couches est représentée. La couche centrale est la couche de plus grand indice.

Un calcul du déphasage entre les ondes réfléchies par les interfaces conduit à la relation de dispersion¹¹⁴ :

$$2kn_2e\cos\theta + \Phi_{21} + \Phi_{23} = m\pi$$

où k est le vecteur d'onde de l'onde dans le milieu 2, Φ_{21} et Φ_{23} sont les déphasages à la réflexion sur les interfaces avec les milieux 1 et 3 respectivement, et m un entier.

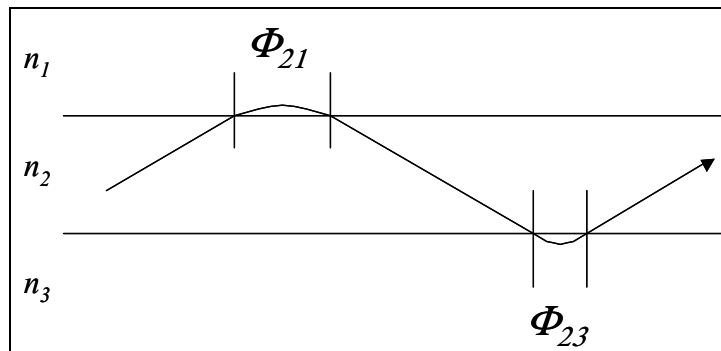


figure 4- 17 : propagation d'un rayon lumineux dans la couche 2 par réflexion totale sur les interfaces entre les couches 2/1 et 2/3 ($n_2 > n_1, n_3$). Φ_{21} et Φ_{23} correspondent aux déphasages à la réflexion sur les interfaces 2/1 et 2/3.

Le déphasage à la réflexion totale pour les modes TE et TM est donné par les expressions suivantes¹¹⁴ :

$$\Phi_{2i}^{TE} = -2 \arctan \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_2 \sin^2 \theta - \varepsilon_i}}{\sqrt{\varepsilon_2 \cos^2 \theta}} \right)$$

$$\Phi_{2i}^{TM} = -2 \arctan \left(\frac{\varepsilon_2 \sqrt{\varepsilon_2 \sin^2 \theta - \varepsilon_i}}{\varepsilon_i \sqrt{\varepsilon_2 \cos^2 \theta}} \right)$$

où ε_2 est la permittivité du milieu 2, ε_i celle du milieu i ($i=1,3$) et θ est l'angle d'incidence de du rayon sur les interfaces entre les milieux 1 et 2 et 1 et 3 à la réflexion totale.

Dans le cas de matériaux diélectriques ne présentant pas de pertes, la permittivité des couches est réelle avec $\varepsilon_2 > \varepsilon_1, \varepsilon_3$ et pour une épaisseur e et une fréquence ω ($k = \frac{\omega n_2}{c}$) données, $\Phi_{2i}^{TE} > \Phi_{2i}^{TM}$ si bien que la constante de propagation $\beta = k \sin \theta$ pour le mode TE est plus grande que pour le mode TM .

Dans le cas d'une interface avec une surface métallique, les modes de propagation sont influencés par les propriétés diélectriques du métal qui se comporte comme un diélectrique présentant des pertes (la permittivité devient complexe), et dont la partie réelle de la permittivité devient négative dans la gamme des longueurs d'onde optiques¹¹⁵.

La permittivité s'écrit : $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ avec $\varepsilon' < 0$.

La permittivité étant complexe, Φ^{TE} et Φ^{TM} deviennent également complexes, ce qui se traduit par une atténuation de l'onde en plus du déphasage qu'elle subit à la réflexion totale. Ce facteur d'atténuation est dû à la pénétration de l'onde dans le métal. Cependant la partie imaginaire est généralement petite car $\varepsilon'' \ll |\varepsilon'|$.¹¹⁶

Pour une épaisseur e et une fréquence ω ($k = \frac{\omega n_2}{c}$) données, $\varepsilon'_1 < 0$ et donc $\text{Re}(\Phi^{TE}) < 0 < \text{Re}(\Phi^{TM})$ si bien que le vecteur de propagation, i.e. l'indice effectif, est plus grand pour le mode TM que pour le mode TE contrairement au cas du guide d'onde diélectrique sans pertes ce qui explique le comportement observé sur la figure 4- 16.

Une étude plus approfondie de ces phénomènes reste à poursuivre.

2.2.3.2. Diodes modulées à émission « par le dessus »

Dans les diodes réalisées au laboratoire, l'électrode transparente d'ITO est déposée sur le verre si bien que l'émission s'opère à travers le substrat. Cependant pour les applications écrans, il peut être intéressant de fabriquer des diodes qui émettent par le dessus. Par exemple les courants élevés nécessaires à l'adressage des OLED pour un grand écran nécessitent l'utilisation d'une matrice active de transistors implantée sur le substrat ce qui a pour conséquence d'en diminuer la transmission.

Cependant en raison de la fragilité des couches organiques et de l'agressivité des dépôts d'ITO, la pulvérisation d'une électrode d'ITO sur la structure de la diode est une étape délicate. En effet, la conductivité de l'ITO dépend essentiellement de la vitesse du dépôt, et une bonne conductivité nécessite de fortes puissances de pulvérisation ce qui entraîne une dégradation des couches organiques et conduit à des court-circuits. Des expériences ont été menées dans le cadre de stages au laboratoire pour optimiser les conditions de dépôt d'ITO à faible puissance. Des résultats prometteurs ont été obtenus mais il persiste des problèmes liés à la rugosité de l'ITO, qui entraînerait des micro-claquages dans la structure de la diode, et aux tensions de fonctionnement élevées résultant d'une faible conductivité de l'électrode d'ITO¹¹⁷. L'étude et la réalisation de structures « ITO on top » font actuellement l'objet d'un autre stage dans le laboratoire.

Pour réaliser des diodes organiques émettant par le dessus, les dépôts d'ITO sur les organiques étant encore mal maîtrisés, on utilise une électrode semi-transparente d'aluminium d'épaisseur *10nm*.

La structure est représentée sur la figure 4- 18. Un film de co(DR1/MMA) de *150nm* d'épaisseur est déposé sur le substrat en verre. Une partie du film seulement est modulée afin de pouvoir, comme dans le cas précédent, comparer l'émission d'une diode modulée et d'une diode non modulée réalisées sur le même substrat. On dépose ensuite une électrode d'aluminium de *200nm* d'épaisseur, puis les couches organiques. Enfin l'électrode semi-transparente d'aluminium est déposée sur les couches organiques.

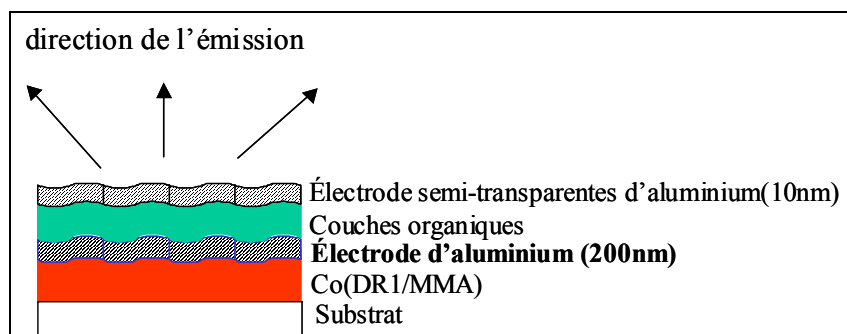


figure 4- 18 : coupe transversale d'une diode émettant par le dessus

Avec cette structure nous avons eu des problèmes d'injection et aucune électroluminescence n'a pu être observée. Un pompage optique a permis néanmoins d'observer l'effet du réseau sur l'émission de la couche organique (figure 4- 19) et a confirmé l'hypothèse d'un problème électrique.

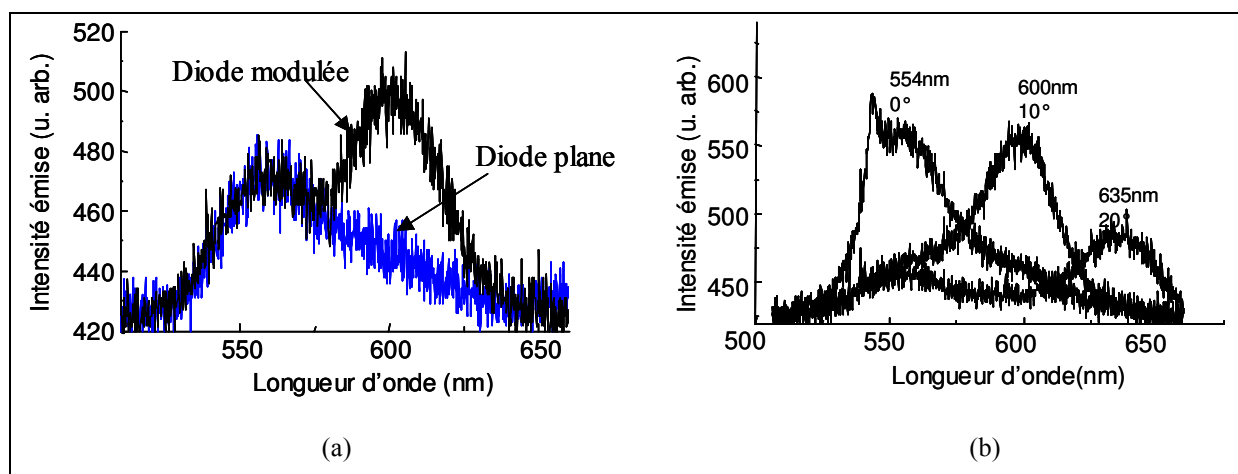


figure 4- 19 : Modification du spectre par modulation de l'épaisseur de la diode pour une direction d'observation donnée (a) et pour différents angles d'observation (b).

La période du réseau est $\Lambda = 430 \text{ nm}$, les amplitudes de modulation $\Delta h = 65 \text{ nm}$.

La couche électroluminescente est une couche d'Alq3 dopée rubrène(2%) et les spectres sont obtenus par pompage optique de la couche.

La figure 4- 19(a) montre le spectre d'émission d'une diode modulée et d'une diode non modulée collectés avec la fibre optique dans une direction d'observation à 10° de la normale au plan des diodes. On voit sur la figure que le spectre de la diode modulée présente une bande additionnelle centrée sur $600nm$, le maximum d'émission de la diode non modulée étant à $565nm$. Cette bande additionnelle correspond à une partie de l'énergie initialement guidée dans les couches organiques qui est diffractée par le réseau comme déjà expliqué dans le paragraphe précédent. La figure 4- 19(b) montre que la partie du spectre découplée n'est pas la même selon l'angle d'observation ce qui se traduit par un déplacement de la bande additionnelle observée dans la figure 4- 19(a). Cet effet de diffraction du réseau est plus marqué que pour la diode réalisée dans le paragraphe précédent et se manifeste par un changement de couleur de la lumière émise en fonction de la direction d'observation (figure 4- 20). Dans la direction perpendiculaire au plan de la diode, l'intégration du signal collecté sur toutes les longueurs d'ondes du spectre donne une émission plus intense d'un facteur 2,4 pour la diode modulée par rapport à la diode non modulée. Dans le cas de la diode étudiée dans le paragraphe précédent l'amélioration de l'extraction conduisait à une augmentation de 10% de l'énergie émise.

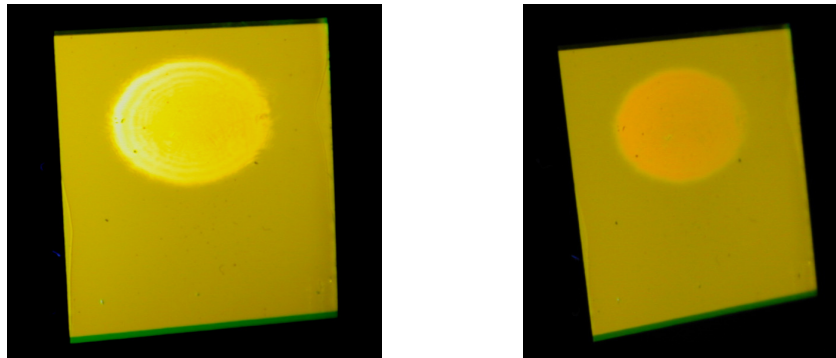


figure 4- 20 : émission d'une couche d'Alq3 dopée rubrène(2%) déposé sur une couche de co(DR1/MMA) recouverte d'aluminium. La couche de co(DR1/MMA) est modulée sur une zone de forme circulaire. L'échantillon est excité optiquement par une lampe UV et la lumière observée correspond à l'émission du rubrène. Les deux photos correspondent au même échantillon observé dans deux directions différentes. La zone circulaire dont la couleur varie avec l'angle d'observation correspond à la zone modulée.

Ce dispositif serait plus efficace que la première structure car l'épaisseur de la couche guidante est limitée aux couches organiques. La modulation vue par les ondes guidées est donc plus importante que dans la diode réalisée dans le paragraphe précédent où l'épaisseur de la couche guidante comprenait l'anode d'ITO, la couche de co(DR1/MMA) et l'ensemble des couches organiques, les indices de l'ITO et du co(DR1/MMA) étant plus important que l'indice de la couche électroluminescente.

De plus l'émission par le dessus permettrait également de supprimer les modes de substrat sur lesquels la structure périodique n'a pas d'effet et ainsi d'augmenter d'avantage l'efficacité d'extraction de la lumière en limitant le guidage aux couches organiques de la diode.

Nous avons essayé de faciliter l'injection des charges dans cette structure en pulvérisant une couche d'ITO de $100nm$ d'épaisseur sur la première électrode d'aluminium avant dépôt des organiques. Dans ce cas nous avons pu observer de la lumière en provenance de la diode non modulée par application d'une tension aux électrodes, mais aucune lumière en provenance de la diode modulée n'a pu être collectée. Une hypothèse concerne une variation de l'épaisseur de l'électrode semi-transparente sur la surface modulée. Compte tenu de la faible épaisseur de l'électrode ($e=10nm$) cela pourrait provoquer une diminution de la conductivité de l'électrode qui conduirait à une mauvaise injection. Cette hypothèse reste à confirmer.

A ce propos la maîtrise des dépôts d'ITO sur les couches organiques permettrait de réaliser des électrodes transparentes et de plus grande épaisseur.

3. Perspectives et conclusion : vers la réalisation d'un écran couleur

La fabrication d'un écran couleur complique la structure dans la mesure où chaque pixel est constitué de trois émetteurs qui luminescent dans le bleu, le vert et le rouge. Pour réaliser les pixels différentes méthodes ont été considérées selon qu'on utilise des petites molécules évaporées ou des polymères.

Les techniques d'évaporation permettent de déposer chaque pixel côte à côte sur le substrat. La méthode la plus simple consiste à évaporer les molécules à travers un masque (shadow masking) puis à déplacer le masque pour évaporer des molécules de nature différente pour réaliser des pixels trichromes.

Dans le cas des polymères la fabrication s'avère plus compliquée car les techniques de dépôt ne permettent pas de recouvrir sélectivement un point du substrat. La définition d'émetteurs de couleur différente implique alors l'utilisation de nombreuses étapes de lithographie qui peuvent être préjudiciables pour les matériaux. Une solution proposée repose sur une technique d'impression jet d'encre. Des gouttes de solutions de polymère sont injectées dans des domaines pré-gravés dans un substrat qui permettent de séparer les différents polymères constituant le pixel. Néanmoins la taille du pixel est limitée car il devient difficile de déposer avec précision les gouttes de polymère à l'endroit souhaité quand la taille du pixel diminue.

Une troisième méthode, qui est applicable à la fois aux petites molécules évaporées et aux polymères, consiste à recouvrir tout le substrat avec un matériau luminescent dans le bleu et à utiliser des filtres de conversion. Ces filtres sont constitués de molécules fluorescentes qui sont choisies de façon à ce que leur spectre d'absorption recouvre en partie le spectre d'émission du matériau électroluminescent. Selon le matériau utilisé l'énergie absorbée peut être ensuite ré-émise dans le vert ou le rouge. Cette solution présente l'avantage de ne nécessiter aucune gravure du matériau luminescent car toutes les étapes de structuration sont reportées sur les convertisseurs.

La méthode que nous avons utilisée pour améliorer le rendement externe des diodes trouve plus précisément sa place dans ce dernier cas. Le réseau peut être utilisé comme substrat pour le matériau électroluminescent. L'utilisation d'un seul matériau électroluminescent facilite l'étape de structuration du substrat dans la mesure où tout le substrat peut être modulé avec la même période qui sera accordée sur l'émission du matériau actif.

La possibilité de contrôler la direction d'émission permet de rediriger la lumière sur les convertisseurs afin de favoriser la conversion d'un maximum de l'énergie générée dans la couche. De plus l'amélioration de l'extraction de la lumière permet d'isoler physiquement chaque pixel en évitant que l'émission d'un point adressé du matériau actif ne déborde sur les points voisins suite à un phénomène de guidage parasite de la lumière dans les couches.

Références du chapitre 4 :

-
- ⁹³ H. Rau, « Photochemistry and Photophysics », ed. J. F. Rabek, vol. II, 119-141 (1990)
- ⁹⁴ F. Dong, E. Kodoumas, S. Couris, Y. Shen, L. Qui, X. Fu, *J. Appl. Phys.*, **81**, 7073 (1997)
- ⁹⁵ L. Rocha, V. Dumarcher, C. Denis, P. Raimond, C. Fiorini, J.-M. Nunzi, *J. Appl. Phys.*, **89**, 3067 (2001)
- ⁹⁶ A. Yariv, M. Nakamura, *IEEE J. Quantum. Electron.*, **13**, 233 (1977)
- ⁹⁷ H. Kogelnik, C. V. Shank, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2327 (1972)
- ⁹⁸ W. Streifer, D. R. Scifres, R. D. Burnham, *IEEE J. Quantum. Electron.*, **13**, 134 (1977)
- ⁹⁹ M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963)
- ¹⁰⁰ J. Dresner, *RCA Review*, **30**, 322 (1969)
- ¹⁰¹ C. W. Tang, S. A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 913 (1987)
- ¹⁰² J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackey, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **347**, 539 (1990)
- ¹⁰³ W. R. Salancek, M. Fahlman, C. Lapersonne-Meyer, J.-L. Fave, M. Schott, M. Lögdlund, J.-L. Brédas, *Synth. Met.*, **67**, 309 (1994)
- ¹⁰⁴ J.-L. Fave, M. Schott, *J. Chim. Phys.*, **89**, 931 (1992)
- ¹⁰⁵ F. Gutmann, L. E. Lyons, „Organic semiconductors“, Wiley, New York (1967)
- ¹⁰⁶ T. Osada, Th. Kugler, P. Bröms, W. R. Salancek, *Synth. Met.*, **96**, 77 (1998)
- ¹⁰⁷ C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1348 (1997)
- ¹⁰⁸ T. Nagamoto, Y. Maruta, O. Otomo, *Thin Solid Films*, **192**, 17 (1990)
- ¹⁰⁹ J. C. Carter, I. Grizzy, S. K. Heeks, D. J. Lacey, S. G. Latham, P. G. May, O. Ruiz de los Paños, K. Pichler, C. R. Towns, H. F. Wittmann, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 34 (1997)
- ¹¹⁰ E. Gautier-Thianche, « Réalisation de diodes électroluminescentes en polymère », thèse soutenue le 13/02/1998 à l'université de Paris XI
- ¹¹¹ C. W. Tang, *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610 (1989)
- ¹¹² V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, *Nature*, **389**, 362 (1997)
- ¹¹³ M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, Z. Bao, *Nature*, **389**, 466 (1997)
- ¹¹⁴ H. Kogelnik, “Guided-Wave Optoelectronics”, ed. T. Tamir, Springer Verlag, p 7-88
- ¹¹⁵ T. Takano, J. Hamasaki, *IEEE J. Quantum. Electron.*, **8**, 206 (1972)
- ¹¹⁶ A. Otto, W. Sohler, *Opt. Com.*, **3**, 254 (1971)
- ¹¹⁷ Stage de fin d'étude ESTE réalisé au laboratoire par Fabrice Venturati (2000)
-

Conclusion

Le travail présenté dans ce mémoire concerne la mise en oeuvre de structures périodiques pour contrôler les propriétés d'émission de matériaux organiques. De telles structures, avec des périodes de l'ordre des longueurs d'onde optiques, permettent de modifier la propagation de la lumière dans les matériaux. L'objectif de cette thèse était de mettre à profit les propriétés photoniques de ces structures dans les diodes électroluminescentes organiques afin d'en améliorer le rendement en récupérant une partie de l'énergie qui est piégée dans les couches de la diode.

L'effet d'une perturbation périodique des propriétés optiques d'un matériau sur la propagation des ondes a d'abord été étudiée dans des couches de polymère dopées avec des colorants laser. Les couches sont excitées par un système d'interférences produit par la superposition sur les films luminescents de deux faisceaux cohérents dont la fréquence appartient à la bande d'absorption des colorants. La source utilisée est un laser pulsé $\text{Nd}^{3+}:\text{Yag}$ qui permet d'exciter les matériaux à 355nm ou 532nm en triplant ou doublant la fréquence fondamentale. L'effet de cette excitation périodique est double : elle permet d'exciter le matériau luminescent et également de générer à l'intérieur de la couche un réseau d'indice et un réseau de gain qui vont agir sur la lumière émise. L'origine physique de ces deux types de réseaux a été identifiée et leur effet sur la propagation des ondes a été mis en évidence à travers des expériences réalisées sur de nombreux matériaux. L'avantage de ce système est qu'il permet de modifier instantanément les paramètres des réseaux tels que le pas, l'amplitude et la forme des modulations en changeant l'angle d'incidence et la puissance d'excitation. On peut ainsi voir en temps réel l'effet d'une modification des paramètres des réseaux sur l'émission des films.

La première démonstration de l'action des réseaux sur les propriétés d'émission a été l'induction d'une émission laser pour des conditions particulières d'excitation : lorsque la période vérifie la condition de Bragg, c'est-à-dire lorsqu'elle est égale à un multiple de la demi-longueur d'onde d'émission, et lorsque la puissance d'excitation dépasse une intensité seuil. Dans ce cas le système fonctionne sur le principe des lasers DFB. Cet effet laser se traduit par l'apparition d'un pic dans la bande d'émission qui est amplifié et dont la largeur à mi-hauteur peut diminuer jusqu'à 0.15nm ce qui correspond à la limite de résolution de notre spectromètre. Les seuils d'émissions les plus bas ont été obtenus dans des films de PMMA dopés avec un colorant laser, la rhodamine 6G et correspondent à des intensités d'excitation

de 0.12mJ/cm^2 . La modification de la période des réseaux permet d'accorder la raie laser sur toute la bande d'émission, c'est-à-dire sur 35nm. On a ainsi montré qu'il était possible de contrôler la longueur d'onde d'émission et de favoriser une direction d'émission qui est définie par l'axe du réseau.

Nous avons ensuite utilisé cette possibilité de pouvoir isoler une fréquence de la bande d'émission pour étudier l'influence des paramètres de la couche et des réseaux sur la propagation de l'onde monochromatique générée dans la structure elle-même.

L'étude de la variation des seuils et de la structure spectrale de l'émission dans des films de différentes épaisseurs, a également permis de mettre en évidence l'importance du recouvrement des ondes avec le réseau.

Pour des intensités d'excitation très supérieures aux seuils d'émission, nous avons pu observer un dédoublement du pic d'émission laser conduisant à deux modes lasers de même polarisation et dont l'écart spectral dépend de l'intensité d'excitation. Ce phénomène s'explique par la présence d'une bande de fréquences interdites pour lesquelles aucune onde ne peut se propager dans la structure et l'émission laser se produit alors sur les bords de la bande interdite. Ce comportement est similaire à celui des électrons qui se propagent dans un potentiel périodique et est particulièrement intéressant pour les applications visées car il permet de supprimer l'émission suivant l'axe du réseau pour les fréquences comprises dans la bande interdite.

L'étape suivante concernait la mise au point d'une méthode permettant de moduler de façon permanente les propriétés optiques des couches.

Pour fabriquer les structures périodiques, nous avons développé une méthode originale de structuration de matériaux par voie optique. Cette méthode met en oeuvre des polymères contenant des molécules azoïques qui ont la particularité de migrer sous l'effet d'une excitation optique et d'entraîner avec elles les chaînes de polymère sur lesquelles elles sont greffées. En excitant par un système d'interférences à une fréquence appartenant à la bande d'absorption des chromophores, il est possible d'induire un mouvement de matière des zones de forte intensité vers les zones de faible intensité ce qui résulte en une modulation de la surface des films. La surface des films présente alors une modulation qui correspond au négatif du profil d'intensité de la figure d'interférences. On peut contrôler le pas des réseaux en modifiant l'angle d'incidence des faisceaux d'excitation sur le film et les amplitudes de

modulation en fonction de la durée de l'insolation. Cette méthode a l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre et la réalisation des réseaux ne nécessite qu'une seule étape de fabrication.

On a pu à l'aide de cette méthode réaliser des réseaux dont la période peut descendre jusqu'à 200nm ce qui correspond à l'ordre 1 de diffraction pour les longueurs d'onde considérées dans la mise en œuvre d'un laser DFB.

Cependant on observe une chute de l'efficacité de formation des réseaux avec la diminution de la période. Des expériences ont été menées pour identifier les causes de la diminution de l'efficacité de modulation. Les mécanismes intervenant dans la formation des réseaux n'ont pas encore été tous identifiés, mais les paramètres tels que la structure chimique de la matrice ainsi que celle du colorant azoïque et la polarisation des faisceaux d'excitation tiennent une place importante dans l'efficacité de modulation de la surface des films.

La première application de cette méthode de structuration au contrôle des propriétés d'émission de films luminescents a été la réalisation d'un laser excité optiquement. Le film de polymère azoïque peut soit être dopé avec un colorant laser avant d'être structuré, soit servir de substrat, une fois modulé, pour un film de polymère luminescent. Dans ce système, le pompage sert à induire l'inversion de population et le réseau permanent produit la rétroaction optique nécessaire à l'oscillation laser.

Nous avons ensuite montré qu'il était possible en insérant un réseau dans la structure d'une diode électroluminescente d'augmenter la quantité d'énergie émise par la diode. L'augmentation de l'intensité émise est le résultat à la fois d'un processus optique et d'un processus électrique. Dans le premier cas le réseau permet d'extraire par diffraction une partie de l'énergie initialement guidée dans les couches de la diode, ce qui se traduit par une modification de la couleur d'émission en fonction de l'angle d'observation. Le deuxième processus se manifeste par une augmentation de l'intensité du courant qui traverse la diode modulée par rapport à la diode non modulée pour de mêmes tensions appliquées. Il en résulte une augmentation de l'énergie générée à l'intérieur de la diode. Ce phénomène peut s'expliquer par une plus grande interface entre les électrodes et les couches organiques lorsque la surface est modulée. De plus compte tenu des amplitudes de modulation qui sont comparables à l'épaisseur des couches organiques constituant la diode, le champ peut

également ne plus être uniforme à l'intérieur des couches. La possibilité d'une amélioration de l'injection par une perturbation du champ à l'intérieur de la diode est un point intéressant dont les études seront à poursuivre.

Les expériences menées pour améliorer les propriétés d'émission des diodes constituent également un premier pas vers la réalisation d'un laser organique excité électriquement.

Annexe

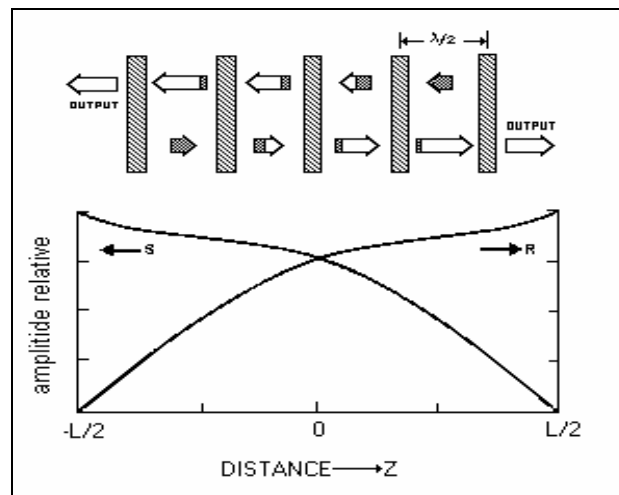
Théorie des modes couplés

La première étude des mécanismes d'émission laser dans un milieu périodique a été réalisée par H. Kogelnik et C. V. Shank en 1971. Cette étude, la théorie des modes couplés, s'applique à des ondes monochromatiques dans le régime de Bragg.

L'étude qui suit est tirée de l'article¹ qui fait référence.

On suppose qu'il n'y a que deux ondes, qu'on note R et S , présentes dans le réseau. Les ondes diffractées dans les autres ordres sont supposées être diffractées avec une amplitude négligeable².

Les ondes échangent leur énergie en chaque point du réseau par réflexion de Bragg : c'est ce qui constitue le mécanisme de « feedback » nécessaire au processus d'oscillation habituellement assuré par les miroirs d'une cavité. La présence de gain dans le réseau permet l'amplification des ondes sélectionnées ce qui conduit à l'effet laser (figure A- 1). Dans ce dispositif le gain et le mécanisme de rétroaction sont répartis sur toute la longueur du réseau ce qui rend ce dispositif très compact.



**figure A- 1 : illustration de l'oscillation laser dans une structure périodique
et amplitude relative des ondes R et S à travers le milieu.**

¹ H. Kogelnik et C. V. Shank, *J. Appl. Phys.*, **43**, (1972) 2327

² H. Kogelnik, *The Bell Sys. Tech. J.*, **48**, 2909 (1969)

1.1. Détermination de la constante de couplage

On considère une structure périodique parallèle à l'axe z : le vecteur K caractéristique du réseau suivant l'axe z a pour valeur $K=2\pi/\Lambda$ où Λ est la période du réseau.

Pour décrire la propagation des ondes, on se place dans l'approximation scalaire.

L'équation d'onde scalaire s'écrit:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} E(z,t) + k^2 E(z,t) = 0 \quad (\text{A-1})$$

où le champ E est l'amplitude complexe d'un champ de fréquence angulaire ω et est supposé indépendant des coordonnées x et y .

Les constantes du milieu sont également indépendantes de x et y mais varient périodiquement suivant z qui correspond à la direction de propagation :

$$\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon_1 \cos(Kz) \quad (\text{A-2a})$$

$$\sigma = \sigma' + \sigma_1 \cos(Kz) \quad (\text{A-2b})$$

où ε et σ sont respectivement la permittivité diélectrique relative et la conductivité, ε' et σ' leur valeur moyenne, et ε_1 et σ_1 sont les amplitudes de modulation.

La constante k de l'équation de propagation (A-1) est liée à la permittivité diélectrique relative et à la conductivité par :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon - i\omega\mu\sigma \quad (\text{A-3})$$

où μ est la perméabilité du milieu et c la vitesse dans le vide.

En remplaçant dans la relation (A-3) ε et σ par leur expression on obtient :

$$k^2 = \beta^2 - 2i\alpha\beta + 4\kappa\beta \cos(Kz) \quad (\text{A-4})$$

où la constante moyenne de propagation β et le coefficient d'absorption moyen α sont définis par :

$$\beta = 2\pi \frac{\sqrt{\varepsilon'}}{\lambda} \quad (\text{A-5a})$$

$$\alpha = \frac{\mu c \sigma'}{2\sqrt{\varepsilon'}} \quad (\text{A-5b})$$

et où le coefficient de couplage κ est défini par :

$$\kappa = 1/4 \left(\frac{2\pi\varepsilon_1}{\lambda\sqrt{\varepsilon'}} - i \frac{\mu c \sigma_1}{\sqrt{\varepsilon'}} \right) \quad (\text{A-6})$$

Cette constante, on le justifiera par la suite, caractérise comme son nom l'indique le couplage entre les deux ondes R et S qui se propagent dans le milieu : c'est le paramètre central du modèle.

Pour $\kappa = 0$ il n'y a pas de couplage entre les deux ondes : il n'y a pas de diffraction.

En optique on caractérise habituellement un milieu par son indice de réfraction et son gain. Pour cette raison on les reliera par la suite à ε et σ . Dans notre cas on peut les définir, compte tenu de la périodicité suivant l'axe z , par :

$$n(z) = n + n_1 \cos(Kz) \quad (\text{A-7a})$$

$$\alpha(z) = \alpha + \alpha_1 \cos(Kz) \quad (\text{A-7b})$$

où $n(z)$ est l'indice et $\alpha(z)$ le gain, n et α les valeurs moyennes, et n_1 et α_1 les amplitudes de modulation. On supposera dans la suite que $n(z)$ et $\alpha(z)$ ne dépendent pas de ω .

Lorsque le laser oscille a la fréquence de Bragg, la constante moyenne de propagation β_0 est définie par :

$$\beta_0 = \frac{\omega_0 n}{c} = \frac{2\pi n}{\lambda_0} = p \frac{K}{2} \quad (\text{A-8})$$

où p est l'ordre de diffraction et λ_0 la longueur d'onde à la condition de Bragg.

Dans la suite on prendra $p=1$ (réseau d'ordre 1).

On suppose dans la suite que le laser oscille à la fréquence de Bragg ou à son voisinage ($\omega \approx \omega_0$), que le gain est petit devant des distances de l'ordre de la longueur d'onde et que les perturbations de l'indice de réfraction et du gain sont faibles :

$$\alpha \ll \beta_0 = 2\pi n / \lambda_0 \quad (\text{A-9a})$$

$$n_1 \ll n \quad (\text{A-9b})$$

$$\alpha_1 \ll \beta_0 \quad (\text{A-9c})$$

et la constante de couplage κ devient :

$$\kappa = \frac{\pi n_1}{\lambda} - i \frac{\alpha_1}{2} \quad (\text{A-10})$$

où l'amplitude de modulation de l'indice de réfraction vaut :

$$n_1 = \frac{\varepsilon_1}{2\sqrt{\varepsilon}} \approx \frac{\varepsilon_1}{2n} \quad (\text{A-11})$$

Le couplage entre les deux ondes dans le milieu est donc réalisé par une modulation de l'indice et du gain.

1.2. Equation des ondes couplées

On décrit les deux ondes qui se propagent par les amplitudes complexes $R(z)$ et $S(z)$. Le champ total dans le réseau est la superposition de ces deux ondes qui se propagent globalement suivant l'axe z :

$$E(z) = R(z)e^{i\beta_0 z} + S(z)e^{-i\beta_0 z} \quad (\text{A-12})$$

On va maintenant dériver les équations des ondes couplées en introduisant l'expression de $E(z)$ dans l'équation d'onde scalaire définie en (A-1).

On peut déjà remarquer dans l'expression (A-4) que le couplage va être introduit par le terme :

$$4\kappa\beta\cos(Kz) = 4\kappa\beta\cos(2\beta_0 z) = 2\kappa\beta(e^{i2\beta_0 z} + e^{-i2\beta_0 z}) \quad (\text{A-13})$$

En négligeant les ondes en $2\beta_0$ et $-2\beta_0$, conformément à nos hypothèses, et en comparant les termes de même exponentielle on obtient :

$$R'' - 2i\beta_0 R' + (2i\alpha\beta + \beta^2 - \beta_0^2)R + 2\kappa\beta S = 0 \quad (\text{A-14a})$$

$$S'' + 2i\beta_0 S' + (2i\alpha\beta + \beta^2 - \beta_0^2)R + 2\kappa\beta R = 0 \quad (\text{A-14b})$$

où R'' et S'' sont les dérivées secondes de R et S par rapport à z , et R' et S' les dérivées premières.

D'après les hypothèses (A-9), les variations des amplitudes sont lentes à l'échelle de la longueur d'onde si bien qu'on peut négliger les dérivées secondes dans l'expression ci-dessus (approximation de l'enveloppe lentement variable).

On obtient ainsi les deux équations couplées suivantes :

$$-R' + (\alpha - i\delta)R = i\kappa S \quad (\text{A-15a})$$

$$S' + (\alpha - i\delta)S = i\kappa R \quad (\text{A-15b})$$

On a supposé dans ces équations que l'écart des fréquences est petit : $\beta/\beta_0 \approx 1$. Le paramètre $\delta = (\beta^2 - \beta_0^2)/(2\beta_0) \approx \beta - \beta_0 = n(\omega - \omega_0)/c$ constitue une mesure de l'écart de la fréquence ω d'oscillation par rapport à la fréquence de Bragg.

On voit clairement dans les équations (A-15) que κ caractérise le couplage entre les deux ondes : si $\kappa=0$ les ondes sont découplées et évoluent séparément.

Ces équations décrivent bien le processus physique de diffraction dans le milieu : l'amplitude de chacune des deux ondes change au long de la propagation suivant l'axe z à cause du couplage avec l'autre (κR , κS) ou de l'amplification (αR , αS) et pour de grands écarts par rapport à la condition de Bragg l'interaction entre l'onde R et S décroît (δR , δS).

1.3. Solutions des équations couplées

Les équations (A-15) sont facilement découplées par dérivation. Les solutions obtenues sont de la forme :

$$R(z) = r_1 e^{\gamma z} + r_2 e^{-\gamma z} \quad (\text{A-16a})$$

$$S(z) = s_1 e^{\gamma z} + s_2 e^{-\gamma z} \quad (\text{A-16b})$$

où la constante de propagation complexe γ obéit à la relation de dispersion :

$$\gamma^2 = \kappa^2 + (\alpha - i\delta)^2 \quad (\text{A-17})$$

Les coefficients r et s sont déterminés avec les conditions aux limites. Dans la plupart des problèmes de diffraction, certaines des conditions sur les ondes dans le milieu sont fixées par l'onde incidente sur la structure. Dans notre cas l'onde incidente sert uniquement à pomper le milieu et à former le réseau, c'est la fluorescence qui va démarrer l'oscillation. On considère ici que les deux ondes qui se propagent démarrent avec une amplitude nulle aux limites du milieu.

Pour un milieu de longueur L allant de $-L/2$ à $+L/2$ (figure A- 1), les conditions aux limites pour les amplitudes sont :

$$R(-\frac{L}{2})=S(\frac{L}{2})=0 \quad (\text{A-18})$$

D'après la symétrie du problème on a aussi les conditions :

$$R(\frac{L}{2})=S(-\frac{L}{2}) \quad (\text{A-19})$$

L'introduction des conditions aux limites dans l'équation des ondes résulte en un ensemble discret de solutions qui correspondent aux fréquences de résonance et aux seuils d'oscillation correspondant.

A partir des deux conditions précédentes on a les relations suivantes entre les coefficients r et s :

$$r_1 = \pm s_2 \quad (\text{A-20a})$$

$$r_2 = \pm s_1 \quad (\text{A-20b})$$

et

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{s_2}{s_1} = -e^{\gamma L} \quad (\text{A-21})$$

A partir de ces résultats on peut déterminer la distribution longitudinale du champs des modes dans le DFB :

$$R(z)=E_0 \sinh\left[\gamma\left(z+\frac{1}{2}L\right)\right] \quad (\text{A-22a})$$

$$S(z)=\pm E_0 \sinh\left[\gamma\left(z-\frac{1}{2}L\right)\right] \quad (\text{A-22b})$$

On a un ensemble de modes qui correspond à un ensemble discret de valeur de γ . Pour déterminer ces valeurs on introduit les expressions de $R(z)$ et $S(z)$ dans les équations des ondes couplées (A-15) et en formant la somme et la différence des équations obtenues on a :

$$-\gamma \sinh\left(\frac{1}{2}\gamma L\right) + (\alpha - i\delta) \cosh\left(\frac{1}{2}\gamma L\right) = \pm i \kappa \cosh\left(\frac{1}{2}\gamma L\right) \quad (\text{A-23a})$$

$$-\gamma \cosh\left(\frac{1}{2}\gamma L\right) + (\alpha - i\delta) \sinh\left(\frac{1}{2}\gamma L\right) = \pm i \kappa \sinh\left(\frac{1}{2}\gamma L\right) \quad (\text{A-23b})$$

En combinant ces deux expressions on obtient :

$$\gamma + (\alpha - i\delta) = \pm i \kappa e^{\gamma L} \quad (\text{A-24a})$$

$$\gamma - (\alpha - i\delta) = \mp i \kappa e^{-\gamma L} \quad (\text{A-24b})$$

Remarque : on retrouve l'équation de dispersion (A-17) en multipliant ces deux équations.

Après addition des équations (A-24) on obtient l'équation transcendante pour γ :

$$\kappa = \pm i \frac{\gamma}{\sinh(\gamma L)} \quad (\text{A-25})$$

Les valeurs de γ sont généralement des valeurs complexes.

Pour chaque valeur de γ on a un seuil d'oscillation α et une fréquence résonnante δ qui sont donnés à partir de la relation suivante (soustraction des équations (A-24)) :

$$\alpha - i\delta = \pm i\kappa \cosh(\gamma L) = \gamma \coth(\gamma L) \quad (\text{A-26})$$

Les relations précédentes nous donnent les modes du DFB : pour un milieu de longueur L et de couplage κ on a la distribution spatiale, la fréquence de résonance et le seuil d'oscillation pour chaque mode.

1.4. Approximations

1.4.1. Approximation fort gain

Dans la limite où $\alpha \gg \kappa$ on obtient une relation approchée pour γ à partir de l'équation (A-17) :

$$\gamma \approx \alpha - i\delta \quad (\text{A-27})$$

En introduisant cette valeur approchée de γ dans la première des équations (A-24) on a :

$$2(\alpha - i\delta) \approx \pm i\kappa e^{(\alpha - i\delta)L} \quad (\text{A-28})$$

On peut obtenir la condition de seuil en prenant la valeur absolue de l'équation (A-28):

$$4(\alpha^2 + \delta^2) \approx \kappa \kappa^* e^{2\alpha L} \quad (\text{A-29})$$

ce qui donne au voisinage de la fréquence de Bragg, c'est-à-dire pour $\delta \approx 0$:

$$4\alpha^2 e^{-2\alpha L} \approx \left(\frac{\pi n_1}{\lambda}\right)^2 + \frac{1}{4}\alpha_1^2 \quad (\text{A-30})$$

A partir de l'équation (A-29) on peut avoir une idée de la sélectivité spectrale du DFB. Par exemple pour un écart à la fréquence de Bragg de $\delta \approx \alpha$, la puissance de couplage $\kappa \kappa^*$ doit être le double de celle obtenue à la fréquence de Bragg ($\delta \approx 0$) pour conserver le même seuil d'oscillation. Autrement dit, plus on s'éloigne de la condition de Bragg plus le seuil d'oscillation du mode considéré est grand pour un couplage κ donné.

En comparant les phases dans l'équation (A-28) on obtient la condition de résonance pour $\delta < \alpha$ c'est à dire près de la fréquence de Bragg ν_0 :

$$\delta L = (q + \frac{1}{2})\pi + \text{phase}(\kappa) \quad (\text{A-31})$$

où q est un entier.

En remplaçant dans l'expression (A-31) δ par sa valeur en fonction des fréquences $\nu = \omega/(2\pi)$ on obtient :

$$\nu - \nu_0 = \frac{c}{2nL} (q + \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \text{phase}(\kappa)) \quad (\text{A-32})$$

On remarque que les fréquences de résonance sont espacées de $c/(2nL)$ comme dans le cas d'une cavité laser à deux miroirs et de longueur L .

Il est intéressant de distinguer le cas d'une périodicité d'indice pure ($\alpha_l = 0$) et celle d'une périodicité du gain ($n_l = 0$):

- Dans le premier cas $\kappa = \pi n_l / \lambda$ est réel (couplage par l'indice), il n'y a alors pas de résonance à la fréquence de Bragg ν_0 : pour $q = 0$ on a $\nu = \nu_0 + \frac{1}{2} c/(2nL)$.
- Dans le deuxième cas $\kappa = -i\alpha_l/2$ est imaginaire (couplage par le gain) il y a résonance exactement à $\nu = \nu_0$ pour $q = 0$. La relation (A-32) est la même que pour les modes longitudinaux d'une cavité laser de longueur L .

On a donc selon le cas un décalage des fréquences de résonance.

1.4.2. Approximation faible gain

Dans cette approximation on considère $\alpha \ll \kappa$. A partir des équations (A-25) et (A-26), en séparant les parties imaginaires et réelles et en faisant un développement limité pour α près de 0, on obtient les résultats suivants :

- Pour un couplage par l'indice, la première fréquence de résonance est près de

$$\delta \approx \kappa \quad (\text{A-32})$$

avec $\kappa = \pi n_1 / \lambda$

et le seuil de gain correspondant devient :

$$\alpha L \approx \left(\frac{\lambda}{n_1 L} \right)^2 \quad (\text{A-33})$$

- Pour un couplage dû au gain uniquement, pour $\alpha \approx 0$ on a la résonance exactement pour la fréquence de Bragg c'est à dire pour $\delta = 0$ comme dans le cas de l'approximation fort gain.

La condition de seuil est de la forme :

$$\alpha_1 \approx \frac{\pi}{L} \quad (\text{A-34})$$

Comme pour la première approximation on a un décalage des fréquences de résonances par rapport aux fréquences d'un laser à deux miroirs pour le cas d'un couplage dû uniquement à l'indice.

1.5. Bandes interdites et dispersion

D'après les résultats précédents, on apprend qu'il existe 4 ondes dans le milieu, et qu'elles se propagent en $e^{\pm(i\beta_0 \pm \gamma)z}$. La constante de propagation complexe γ , déterminée par la relation de dispersion (A-17), dépend de la constante de couplage κ , de la constante de gain α et de la fréquence normalisée δ .

Pour simplifier considérons une structure dans laquelle le gain moyen est nul $\alpha = 0$:

- pour une constante de couplage κ réelle (couplage uniquement par l'indice), l'équation (A-17) donne pour γ des valeurs imaginaires si $\delta^2 > \kappa^2$ et des valeurs réelles si $\delta^2 < \kappa^2$.

Les courbes de dispersion qui en résultent sont données en figure A- 2a où la constante de propagation ($\beta_0 \pm \text{Im}(\gamma)$) est donnée en fonction de ω/c .

Il y a un gap de fréquences centré en ω_0 de largeur 2κ qui correspond à des ondes évanescentes c'est à dire pour lesquelles γ est réel : $|\beta - \beta_0| < \kappa$.

On comprend ainsi qu'on ne puisse pas avoir de fréquence de résonance à la fréquence de Bragg.

- considérons maintenant la dispersion d'une structure avec un gain de moyenne nulle ($\alpha=0$) et un couplage par le gain ($n_1=0$).

Dans ce cas κ est imaginaire et donc γ aussi : $\gamma^2 = -|\kappa|^2 - \delta^2$. On n'a plus de gap de fréquence, on peut donc avoir résonance à la fréquence de Bragg. Par contre on a une bande interdite pour la constante de propagation, là encore centrée à la condition de Bragg et dont la largeur est de α_l (figure A- 2b).

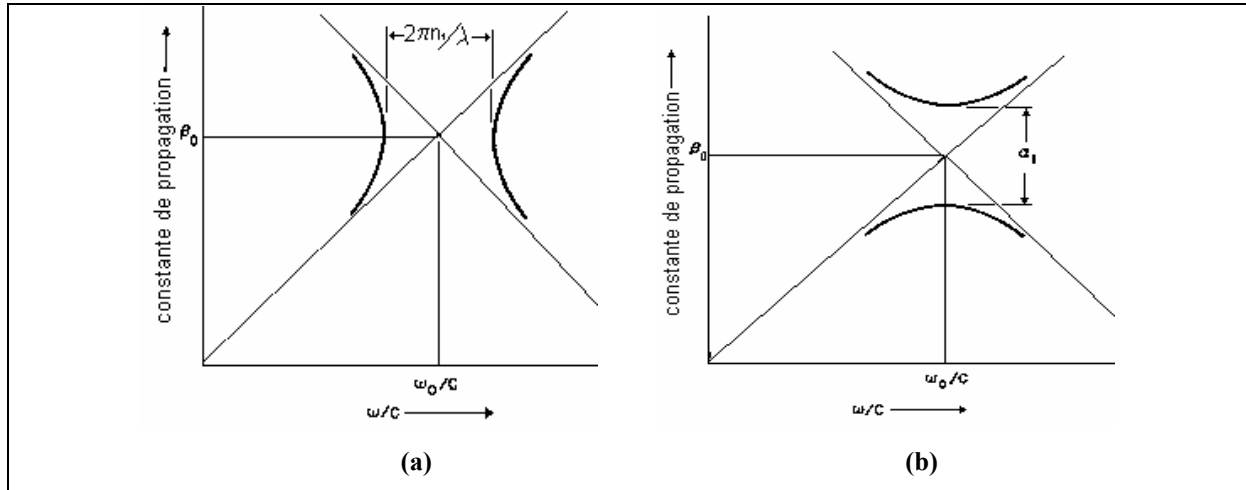


figure A- 2 : courbes de dispersion dans le cas du couplage par l'indice (a) et du couplage par le gain (b)

On remarque aussi (approximation fort gain) que dans le cas d'une structure périodique lorsqu'on s'éloigne de la fréquence de Bragg, le seuil d'oscillation des modes augmente contrairement à un laser à deux miroirs dans lequel tous les seuils d'oscillation sont égaux. Cette différence est très importante car elle va permettre le filtrage des modes longitudinaux procurant ainsi au DFB sa haute sélectivité spectrale.

Ce comportement est décrit dans la figure A- 3.

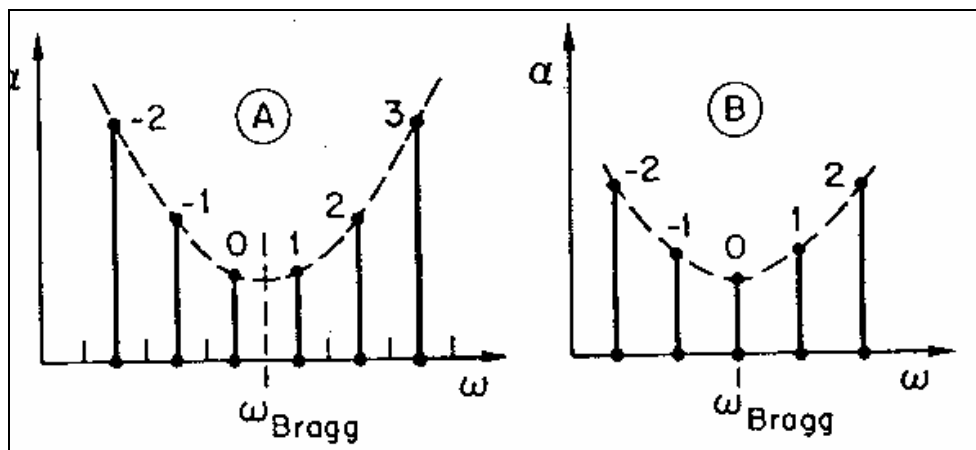


figure A- 3 : fréquences de résonance et seuils correspondants dans le cas d'un couplage par indice (A) et d'un couplage par gain (B) (Theories on distributed feedback laser de F. K. Kneubühl)

Comme il a été montré précédemment on n'a pas de résonance à la fréquence de Bragg dans le cas du couplage par l'indice. Ces résultats sont obtenus dans le cadre des deux approximations faites en traitant séparément le couplage par l'indice et le couplage par le gain.

1.6. Conditions de validité

(i) Cette analyse consiste en une étude « linéaire » basée sur le modèle des ondes couplées. Les effets non linéaires tels que la saturation du gain ne sont pas considérés si bien que les résultats obtenus ne sont vrais qu'au voisinage du seuil.

(ii) On a supposé que l'absorption et les échanges d'amplitude entre les ondes sont négligeables sur des distances de l'ordre de la longueur d'onde (approximation de l'enveloppe lentement variable).

(iii) L'approximation majeure est qu'on a supposé qu'il n'existe que deux ondes dans le milieu, les ordres supérieurs étant négligés. Cela ne pose aucun problème dans le cas des milieux épais et dans la mesure où on est proche de la condition de Bragg sur l'angle d'incidence.