HAL
open science

Les concentrateurs luminescents pour l'amplification de la brillance des diodes électroluminescentes : application au pompage laser

Thomas Gallinelli

▶ To cite this version:

Thomas Gallinelli. Les concentrateurs luminescents pour l'amplification de la brillance des diodes électroluminescentes : application au pompage laser. Optique [physics.optics]. Université Sorbonne Paris Cité, 2017. Français. NNT : 2017USPCD086 . tel-02383569

HAL Id: tel-02383569
https://theses.hal.science/tel-02383569v1

Submitted on 27 Nov 2019

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.

THÈSE DE DOCTORAT DE l'UNIVERSITÉ PARIS 13

Spécialité : **Sciences Physiques**

Préparé au
LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LASERS
École doctorale Galilée

Les concentrateurs luminescents pour l'amplification de la brillance des diodes électroluminescentes : application au pompage laser

présentée par

Thomas GALLINELLI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS 13

soutenue le 22 décembre 2017

devant le jury composé de :

M. Bruno Bêche	Rapporteur
M. Henri Benisty	Rapporteur
M. François Balembois	Examinateur
M. Jean-Luc Duvail	Examinateur
M. Mélanie Lebental	Examinatrice
M. Luc Museur	Examinateur
M. Sébastien Forget	Co-encadrant de thèse
M. Sébastien Chénais	Directeur de thèse

Remerciements

Le présent manuscrit relate les résultats, les descriptions, les observations et les explications de trois années de péripéties dans le cadre de ce rite initiatique du monde scientifique que constitue la thèse. Les travaux qui vous seront présentés concentrent quelques milliers d'heures passées devant mon tableau à réfléchir, scotché à mon écran pour simuler, debout à monter des manips, ou encore grommelant dans les couloirs de Paris 13 suite à un échantillon brisé ou une commande retardée. Ils représentent aussi, et surtout, des milliers d'heures de discussions et de partage avec des individus de tous les horizons sans qui les quelques deux cents pages qui vont suivre n'auraient été que fort peu garnies. Les paragraphes suivants sont ainsi pour moi l'occasion de remercier tous ceux qui par leur bonne humeur, leur savoir, et leur investissement m'ont permis de traverser ces trois ans le sourire aux lèvres et d'aboutir aux travaux de recherche rapportés dans ce manuscrit de thèse.

Je remercie ainsi en premier lieu l'équipe au sein de laquelle j'ai évolué, équipe constituée tout d'abord de Sébastien Chénais et Sébastien Forget qui m'ont dirigé et encadré au sein du Laboratoire de Physique des Lasers et qui, grâce à une complémentarité exceptionnelle entre créativité scientifique et pragmatisme, ont permis à ces travaux d'exister. Ce groupe repose aussi sur les qualités d'expérimentateur d'Oussama Mhibik que je remercie autant pour la transmission de ses connaissances scientifiques que pour le partage de ses expériences personnelles. Je salue aussi tous les voyageurs qui ont fait escale dans cette équipe à commencer par Tatiana Leang qui a grandement facilité mon insertion au laboratoire et plus globalement dans l'Université Paris 13, Zhuang Zhao pour son partage culturelle, Cédric Blanchard pour ses conseils avisés, et Jérémy Pertuisot que j'ai eu la chance d'encadrer et à qui je souhaite le meilleur pour les années à venir.
Je remercie aussi le Laboratoire de Physique des Lasers (LPL) dans sa globalité pour m'avoir fourni un environnement propice à la réalisation de mes recherches, notamment grâce aux différents ateliers internes et tout particulièrement Thierry Billeton qui m'a apporté son expertise d'opticien avec une bonne humeur incroyable. Je remercie aussi Haniffe Muhammad, Fabrice Wiotte et Loïc Malinge de l'atelier d'électronique, Albert Kaladjian et Amir Aiteur de l'atelier de mécanique, et Marc Barbier et Stéphane Simonazzi du service informatique. Je remercie également très chaleureusement l'équipe administrative composée de Solen Guezennec, Maryse Medina, et Carole Grangier, qui facilite énormément la vie d'un thésard au LPL grâce leur disponibilité et leur aptitude à démêler des nœuds administratifs avec le sourire tels que des commandes à rebondissements au bout du monde.

Je remercie ensuite l'ensemble des collaborateurs externes avec qui j'ai pu travailler et échanger. Merci à nos partenaires sur le projet EDELVEIS et plus spécifiquement Adrien

Barbet et François Balembois du Laboratoire Charles Fabry pour nos réunions scientifiques à la fois stimulantes et productives. Je remercie aussi grandement Mélanie Lebental du Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire pour m'avoir permis l'accès à la salle blanche de l'ENS Cachan, ainsi que Rasta Ghasemi pour son aide dans la réalisation des microstructures organiques. Je remercie aussi Alexis Garcia Sanchez du LSPM pour la réalisation des images AFM et mon initiation à la rude joie des arts martiaux. Je termine finalement par un remerciement spécial à Yann Molard de Chimie Rennes pour m'avoir accueilli à Rennes et permis de réaliser des structures organiques massives dans d'excellentes conditions.

L'enseignement ayant composé une part non négligeable de mes trois ans en tant que doctorant, je remercie les équipes enseignantes avec qui j'ai enseigné, surveiller, et corrigé des copies souvent nombreuses. Je salue les étudiants de l'Université Paris 13 que j'ai eu l'occasion de suivre parfois durant plusieurs années, et je leur souhaite un épanouissement et une réussite à la hauteur de leur investissement durant leur scolarité.

Pour terminer je remercie l'ensemble des personnes qui ont formé l'environnement social indispensable à mon enthousiasme et mon dynamisme. Je remercie ainsi tout particulièrement Serge Daniel et Mohammed Mahdi pour nos débats réguliers et passionnés, les doctorants du LSPM, Kader, Benoît, Lahcene, Alexis... pour nos vendredis sportifs. Merci bien sûr à mes amis de longue date Guillaume et Bruno, et surtout à ma famille et tout particulièrement ma sœur et mes parents, ainsi que mes grands-parents, mes oncles et tantes, et mes cousines et cousins pour leur présence indéfectible et leur intérêt pour le monde des lasers et de la concentration luminescente.

En espérant que vous trouverez dans ce manuscrit les informations qui vous font défauts,

Thomas Gallinelli

Table des matières

Introduction **1**

1 Pompage direct par LED de lasers organiques solides **7**

1.1 Généralités sur les lasers 7

1.1.1 Rappel des notions intervenant en physique des lasers 7

1.1.2 Les lasers organiques 9

1.1.3 Notre concept de laser organique à cavité externe 15

1.2 Notre module de pompage par LED 18

1.2.1 Quelles LED choisir ? 18

1.2.2 Performances des LED en mode pulsé 19

1.2.3 Performances du module de pompage 25

1.3 Pompage de matériaux organiques solides 26

1.3.1 Première estimation des seuils lasers en pompage transverse 27

1.3.2 Pompage d'un barreau de SU-8 dopé 30

1.3.3 Pompage de milieux en PMMA dopés 45

1.3.4 Conclusion sur le pompage direct par LED 48

2 Les concentrateurs luminescents : une source pour l'illumination **51**

2.1 Augmenter la densité de puissance des LEDs 52

2.1.1 Une barrière théorique : La loi de conservation de la luminance . . . 52

2.1.2 Vers une nouvelle utilisation des concentrateurs luminescents 57

2.2 Introduction au LCI 62

2.2.1 La physique des concentrateurs luminescents 62

2.2.2 Qu'est-ce qu'une bonne matrice hôte ? 64
2.2.3 Qu'est-ce qu'un bon luminophore ? 82
2.2.4 Simulation numérique et modélisation analytique 86
2.3 Application à un LCI en Ce :YAG 99
2.3.1 Un matériau optimal : le monocristal de YAG dopé Cérium 99
2.3.2 Performances d'un concentrateur pavé 103
2.4 Vers une optimisation pour l'illumination 116
2.4.1 Le laser pompé par LED assistées par concentrateur 116
2.4.2 Améliorer l'extraction à l'aide d'une surface de sortie dépolie 120
2.4.3 Biseauter un LCI 123
2.4.4 Vers le LCI idéal 145
2.5 Conclusion du chapitre 150

3 Une source pour l'optique intégrée 153
3.1 Une architecture micrométrique 154
3.1.1 Dimensionnement de l'architecture 157
3.1.2 Réalisation de la structure 167
3.2 Caractérisation de la structure à concentrateur 173
3.2.1 Mesure du facteur de concentration en sphère intégrante 174
3.2.2 Caractérisation par mesures de spectres d'excitation 176
3.2.3 Visualisation des limites utiles de dimensionnement 183
3.3 Recherche d'émission spontanée amplifiée 187
3.3.1 Mesure des pertes à la propagation dans le guide 187
3.3.2 Pompage de la structure complète 188
3.4 Conclusion du chapitre 191

Conclusion Générale et perspectives 195

A Propriétés spectrales de matériaux luminescents 201
A.1 Les colorants 201
A.2 Le Cérium YAG 202

B Calcul du seuil laser à partir du gain modal **205**

B.1 Calcul du gain pour une pompe uniforme 205

B.2 Calcul à partir du gain modal 208

C Mise en forme de matrices organiques **211**

C.1 Le spin coating 211

C.1.1 Spin-coating du PMMA A11 212

C.1.2 Spin-coating de la résine SU-8 213

C.2 Photolithographie de la SU-8 215

D Les simulations par tracé de rayons **217**

D.1 Principes de base des simulations par tracé de rayons 217

D.2 La méthode de Monte-Carlo 218

D.3 LightTools® et la problématique de la réabsorption 218

E Influence de la répartition des émetteurs **221**

Introduction

Le point de départ de l'ensemble des travaux qui vous seront relatés est la diode électroluminescente, aussi couramment abrégée sous le terme LED (Light-emitting diode).
Cette source lumineuse que l'on retrouve aujourd'hui dans toutes sortes d'éclairages de la vie courante est faite à partir de matériaux dits semi-conducteurs dans lesquels un photon est obtenu par recombinaison entre un électron et un trou grâce au passage d'un courant [1]. Ces deux entités appartiennent ici à deux niveaux électroniques parfaitement séparés que sont la bande de conduction et la bande valence. Tout en étant distincts, ces niveaux sont aussi suffisamment proches pour que l'ajout d'un dopant adéquat au matériau semi-conducteur initial et la présence d'un courant électrique permettent la circulation d'électrons (et de trous). La différence d'énergie entre ces niveaux électroniques séparés, appelée énergie de gap E_G, correspond alors à l'énergie du photon émis.
Ce phénomène d'émission lumineuse appelé électroluminescence a été rapporté pour la première fois par Henry Joseph Round en 1907, mais aucune analyse n'en a été faite jusqu'en 1927 [2]. C'est en effet 20 ans plus tard que Oleg Losev, un jeune technicien russe, effectuera des observations poussées du phénomène et mettra au point la première LED [3] : «*In this paper are described further observations on the phenomenon of the luminescence produced at the contact of a carborundum detector in connexion with a view on luminescence as a consequence of the process in the contact which is very similar to cold electronic discharge.*»
Malgré ce qui nous semble être aujourd'hui une découverte de grande importance, ces résultats ne seront pas repris avant les années 50 et notamment la mise en évidence d'émission infrarouge à partir de différents semi-conducteurs (notamment le GaAs - arséniure de gallium) par Rubin Braunstein [4].
L'histoire de la LED sera ensuite évidemment marquée par le premier brevet déposé en 1961 par Texas Instrument également pour des LED en GaAs émettant dans le proche infrarouge. Le début des années 60 marque ainsi le début de la commercialisation des diodes électroluminescentes, mais elles resteront inconnues du grand public, une émission dans le rouge ou l'infra-rouge ayant peu d'intérêt pour l'éclairage (elles étaient en fait cantonnées à un rôle de voyant lumineux).

Le véritable bond en avant de la technologie LED aura lieu en 1994 avec la réalisation par Nakamura *et al* de la première LED bleue efficace (fournissant une intensité lumineuse de plus d'un candela) [5]. Cette découverte qui a été récompensée du prix Nobel de physique en 2014 s'est révélée d'autant plus marquante que les LED réalisées émettaient à $445nm$. En effet, avoir simultanément une puissance d'émission élevée et un spectre d'émission dans le bleu permet l'usage de phosphores donnant accès à tout le spectre visible. Ces phosphores sont des particules luminescentes pouvant absorber le rayonnement

incident émis par les LED et le réémettre à des longueurs d'ondes plus élevées. Des LED bleues recouvertes de phosphores judicieusement choisis peuvent ainsi être converties en LED jaunes, vertes ou encore blanches. Pour ces dernières, le premier phosphore à avoir été utilisé pour offrir un spectre large recouvrant l'essentiel du spectre visible était le $Ce{:}YAG$ [6], un matériau que nous aurons l'occasion de retrouver plus loin dans cette thèse.

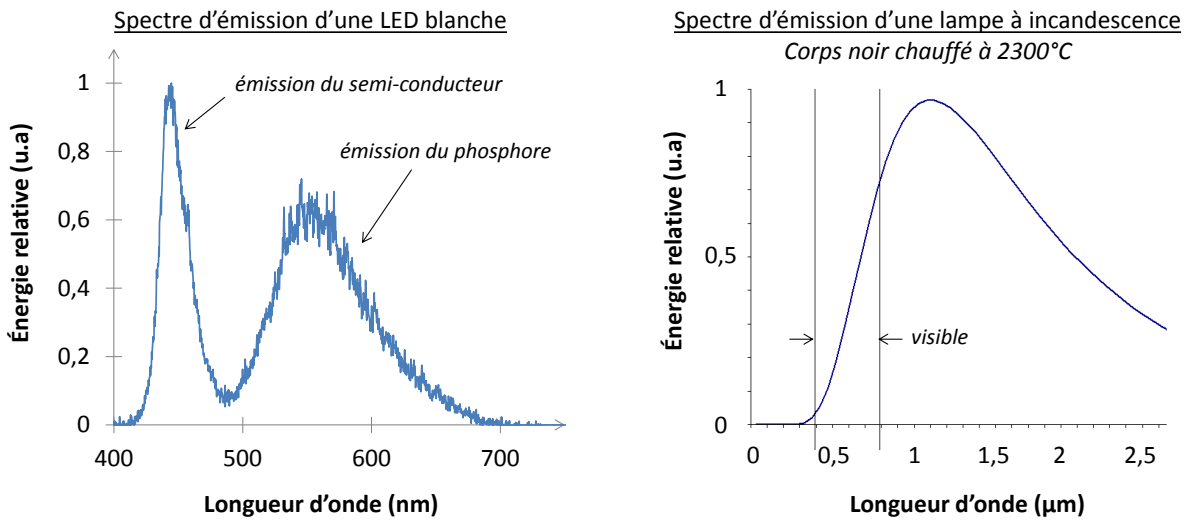
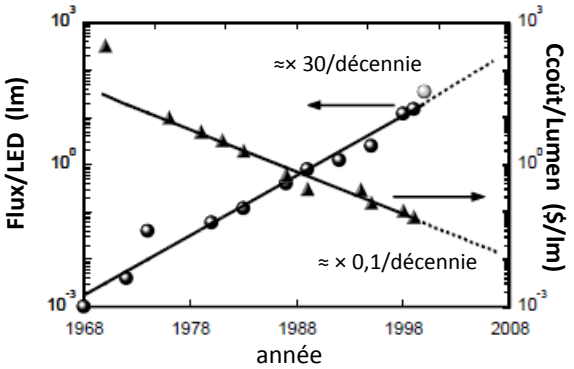


FIGURE *1 – Spectres typiques d'une LED blanche (à gauche) et d'une lampe à incandescence (à droite).*

Bien que l'utilisation de phosphore s'accompagne naturellement de pertes (rendement quantique de fluorescence et défaut quantique), les progrès constants dans l'amélioration de l'efficacité des diodes électroluminescentes en font aujourd'hui des sources aux domaines d'applications extrêmement variés, depuis l'éclairage individuel jusqu'à la réalisation d'écrans, ou encore l'éclairage automobile. Il est important de rappeler que l'un des atouts majeurs de la production de lumière à partir de semi-conducteurs est la possibilité d'obtenir un spectre d'émission presque entièrement contenu dans le visible, à la différence d'une lampe à incandescence. Pour ces dernières, bien que le rendement en puissance soit proche de 100%, la majeure partie du spectre émis ($\approx$ 85%) se situe dans le proche infrarouge que nous ne pouvons pas voir (voir figure 1). Finalement, alors que l'efficacité lumineuse (grandeur photométrique tenant compte de la perception de l'œil humain, en lumen par watt optique - lm/W) d'une lampe à incandescence est seulement de $\approx 10\ lm/W$, une LED blanche standard permet aujourd'hui d'atteindre près de $\approx 100\ lm/W$ [7].

Pour illustrer l'évolution particulièrement rapide des performances des LED, Roland Haitz a reporté les progrès obtenus au fil des ans et a constaté une évolution linéaire de l'efficacité lumineuse (lm/W) appelée loi de Haitz, voir figure 2. Haitz *et al* avait d'ailleurs évalué dans un rapport au gouvernement des Etats-Unis [8], que remplacer l'ensemble des systèmes d'éclairage dans le monde (d'une efficacité lumineuse moyenne de $50lm/W$) par des éclairages à LED d'une efficacité lumineuse de $150lm/W$ (environ 1,5 fois l'efficacité des LED commerciales actuelles (voir tableau en figure 2)), permettrait de diminuer la consommation globale d'électricité de près de 13%. Bien que ce rapport date maintenant

de plus d'une quinzaine d'année, ces valeurs marquantes permettent d'appréhender l'intérêt énergétique et donc écologique de l'éclairage par semi-conducteur.
A partir de ce graphique on constate que la très nette amélioration des performances des systèmes s'accompagne simultanément d'une diminution rapide des coûts faisant aujourd'hui des LED des sources aussi bon marché qu'efficaces. L'une des raisons de cette chute particulièrement rapide du prix des LED est la diffusion de plus en plus large de cette technologie, et nous pouvons retenir aujourd'hui qu'il est possible d'avoir un 1 Watt optique à moins de 0,5 €[9]. Par ailleurs, en observant le tableau comparatif présenté à droite en figure 2, on constate que l'une des autres caractéristiques majeures des LED est leur excellente durée de vie ($> 30000h$).



Puissance ampoule	60 W		
Type d'ampoule	Halogène	Fluocompacte	LED
Puissance électrique (W)	48	13	8
Puissance lumineuse (lm)	630	720	810
Rendement lumineux (lm/W)	13,1	55,4	101,3
Durée d'utilisation par jour (h)	1	1	1
Consommation/an (kWh)	17,52	4,745	2,92
Coût électricité/an (€)	2,3	0,6	0,4
Prix d'achat (€)	3,5	5	5
Durée de vie (h)	2000	8000	30000
Durée de vie (an)	5,5	21,9	82,2
Coût d'achat/an (€)	0,6	0,2	0,1
Coût total/an (€)	2,9	0,9	0,4

FIGURE 2 – *A gauche, évolution des performances en (lm/LED) et des coûts en ($/lm) de LED commerciales rouges. Image traduite de l'anglais à partir du rapport de Haitz [8].*
A droite, comparatif entre différentes technologies d'éclairage (actualisé en 2017). Image adaptée à partir d'un article de l'association "Conseils thermiques" [7].

En résumé, les LED sont des sources efficaces, rentables, et robustes. Ces nombreux atouts doivent nous inciter à explorer de nouvelles pistes d'application de cette technologie à des secteurs encore réservés à des sources coûteuses et à la maintenance difficile, même si ces dernières possèdent encore aujourd'hui des performances spécifiques supérieures aux LED.

L'un des domaines qui était encore quasi étranger aux LED en 2014 (commencement de ma thèse), était le pompage laser. On rappelle à ce titre qu'un laser est constitué d'une cavité (typiquement deux miroirs) dans laquelle est disposée un milieu amplificateur excité par une source d'énergie (la pompe). Le rôle de la pompe est d'exciter efficacement le milieu amplificateur pour permettre de passer d'un phénomène classique d'émission de fluorescence à de l'émission stimulée permettant la génération du laser. Ainsi, à la différence des autres applications plus grand public tel que l'éclairage, le pompage laser nécessite non plus des puissances élevées ou une efficacité lumineuse importante, mais une densité de puissance (W/cm^2) suffisante pour dépasser le seuil d'émission laser. Sur ce point, les diodes électroluminescentes apparaissent comme étant moins performantes que les sources habituellement utilisées que sont principalement les lasers à cristaux solides ou encore les diodes lasers.
Les diodes lasers peuvent être ainsi considérées comme le concurrent direct des LED grâce

au rapport prix/performances actuellement disponible. Alors qu'une LED bleue (à 445nm) commerciale fournit moins d'un watt par millimètre carré pour moins d'un euro, les diodes lasers fournissent une densité de puissance de plusieurs ordres de grandeur de plus après focalisation [1], pour seulement une centaine d'euros (sur la même gamme spectrale). On comprend que la compétition avec les diodes lasers soit particulièrement difficile voire impossible [2]. Néanmoins, ces excellentes performances restent encore aujourd'hui limitées à des gammes spectrales bien définies en dehors desquelles il est possible de faire des LED une source plus compétitive (ceci était d'autant plus vrai au début de ces travaux en 2014).
De plus, bien qu'un des avantages majeur des diodes lasers vis à vis des LED réside dans la possibilité de focaliser leur faisceaux de sortie ce qui conduit à des densités de puissance considérables. Une telle focalisation impose la présence d'un système optique et donc un système complet relativement peu ergonomique. A l'inverse, bien que focaliser une LED ne permette pas d'augmenter la densité de puissance (source lambertienne), les diodes électroluminescentes sont des sources particulièrement compactes que l'on peut intégrer facilement dans un système miniaturisé, par exemple un laboratoire sur puce.

Ces problématiques ont été les motivations premières du projet ANR EDELVEIS (Excitation par Diodes Electroluminescentes de Lasers accordables dans le Visible Et les InfrarougeS) débuté en 2013 et dans lequel se sont inscrits mes travaux de thèse (2014-2017). Ce projet porté par un partenariat entre le Laboratoire de Physique des Lasers (LPL), le Laboratoire Charles Fabry (LCF), et l'entreprise EFFILUX avait pour but de montrer la faisabilité de lasers accordables pompés par LED à très bas coût. Ces systèmes devaient se substituer à la solution coûteuse et particulièrement complexe actuellement utilisée que sont les lasers à cristaux de titane :saphir pompés par des lasers continus de puissance doublés en fréquence.
Pour relever ce défi, deux axes d'études avaient été fixés, le premier reposant sur la réalisation de lasers organiques solides pompés par LED. Grâce aux propriétés des milieux organiques que nous aurons l'occasion de présenter dans la suite de ce manuscrit, il est possible d'obtenir des émissions laser sur l'ensemble du spectre visible. Cette thématique a été étudiée par le LPL au travers de ma thèse dont les résultats vous seront présentés ici.
Le deuxième axe d'étude avait pour objectif le remplacement des sources de pompes actuelles que sont les lasers Nd:YAG par une architecture de pompage par LED. Cet axe a été essentiellement porté par le LCF au travers de la thèse de Adrien Barbet [9].
L'ensemble de ces travaux ont été appuyés par le soutien technique et technologique d'EFFILUX dont l'expertise réside dans la mise en forme de solution d'éclairage par LED.

Ce manuscrit présentera l'essentiel de mes résultats obtenus avec l'équipe LAser Organique Solide (LAOS) du groupe photonique organique du laboratoire de physique des lasers avec le soutien de l'ensemble des institutions présentées précédemment.
Je commencerai pour cela par vous présenter dans le chapitre 1 notre étude du pompage direct de matériaux organiques massifs. Nous rappellerons à ce titre les propriétés

1. Nous pouvons typiquement estimer focaliser $10W$ de puissance sur une dizaine de microns soit une densité de puissance d'approximativement $10^5 W/mm^2$.
2. En ce qui concerne les lasers à cristaux la question ne se pose pas dans la mesure où ils se situent sur une gamme de puissance et de prix nettement plus élevés

photo-physiques très particulières de ces matériaux, propriétés qui fixeront partiellement l'architecture de pompage par LED qui nous servira de référence pour l'ensemble de nos travaux. Ce premier chapitre sera clôturé par le constat de la limite de densité de puissance des LED actuelles qui rend inefficace le pompage laser direct de milieu organique solide.
Le chapitre 2, sera alors l'occasion d'introduire une solution innovante, l'association des LED à un concentrateur luminescent (LC), permettant d'augmenter la densité de puissance accessible à partir de LED. L'objet "concentrateur luminescent", initialement envisagé en tant que composant pour les architectures photovoltaïques, vous sera décrit pour ensuite être transposé, grâce à un formalisme adapté pour l'occasion, en tant que dispositif d'illumination : les concentrateurs luminescents pour l'illumination (LCI). Après avoir démontré l'efficacité du couple LED-concentrateur en tant que dispositif de pompage, nous verrons que l'extraction du rayonnement émis dans les concentrateurs luminescents constitue le nouveau défi inhérent à leur utilisation pour de l'éclairage en champ lointain. Nous terminerons ce chapitre par l'analyse de solutions simples permettant d'améliorer significativement l'extraction du rayonnement, mais aussi de restreindre son champ angulaire faisant du LCI un amplificateur de brillance.
Le chapitre 3 viendra finalement conclure ce manuscrit en rapportant notre adaptation du LCI à l'excitation de dispositifs micrométriques pour des applications en photonique organique intégrée. Nous présenterons alors les différentes étapes du processus de réalisation de ces dispositifs ainsi que la méthode expérimentale d'évaluation de ces performances. L'analyse des résultats obtenus nous montrera l'efficacité d'une excitation indirecte par le biais du concentrateur, mais nous verrons aussi que dépasser le seuil reste encore un défi complexe qui nécessitera des optimisations et améliorations supplémentaires.

Chapitre 1

Pompage direct par LED de lasers organiques solides

Ce premier chapitre sera consacré à l'étude d'une architecture de laser organique solide pompée transversalement qui serait adaptable à un pompage effectué par une matrice de LED.
Afin de percevoir les enjeux de ce dispositif, nous commencerons par rappeler les notions fondamentales de physique des lasers, pour ensuite évoquer les caractéristiques photo-physiques propres aux milieux amplificateurs organiques et notamment la problématique des états triplets.
Les contraintes qui en découleront nous permettrons de mettre au point un module de pompage par LED adapté dont nous évaluerons les performances et tout particulièrement l'émittance (W/cm^2) qui nous servira de valeur de référence pour les seuils lasers à atteindre avec notre architecture laser.
Nous terminerons par l'étude d'un montage expérimental de laser organique solide pompé transversalement à partir de milieux amplificateurs organiques massifs. Nous nous attacherons à détailler la mise en forme de nos matériaux dont nous mesurerons les paramètres photo-physiques essentiels et notamment le coefficient de pertes linéiques (cm^{-1}), qui nous le verrons, impacte significativement le seuil laser obtenu. Nous appuierons nos résultats expérimentaux par une analyse théorique simplifiée qui nous permettra d'appréhender les limites de notre approche.

1.1 Généralités sur les lasers

1.1.1 Rappel des notions intervenant en physique des lasers

L'effet laser est l'émission d'un faisceau lumineux cohérent temporellement et spatialement, c'est-à-dire que les photons sont en phase les uns avec les autres et se propagent dans une même direction. Il repose sur une quantification de la matière d'après laquelle les électrons sont répartis sur des niveaux d'énergie discrets. La position des électrons sur les différents niveaux d'énergie détermine alors l'état des atomes [1] auxquels ils sont associés.

1. En physique des lasers ce terme a un sens beaucoup plus large et désigne notamment un ion, ou une molécule comme ce sera le cas pour nous.

Initialement dans un état énergétique d'équilibre (état fondamental), les atomes passent à des niveaux d'énergie supérieurs par absorption d'une énergie extérieure, dite énergie de pompe, qui peut être aussi bien d'origine chimique, qu'électrique, ou encore lumineuse. Dans notre cas, cette énergie sera fournie par des LED ce qui est fondamentalement un pompage lumineux mais qui peut être considéré comme un pompage électrique indirect (le laser organique pompé électriquement reste encore aujourd'hui à démontrer).
La désexcitation des atomes vers des niveaux d'énergie plus faible s'effectue par deux canaux de désexcitation : les transitions radiatives (émission d'un photon), et les transitions non radiatives (génération d'énergie thermique). Le processus radiatif est l'émission spontanée d'un photon selon une direction et une phase dépendante de l'émetteur, et avec une énergie E_{photon} correspondant à l'écart entre l'état énergétique fondamental E_0 et l'état excité E_1 :

$$E_{photon} = E_1 - E_0 \tag{1.1}$$

Cet écart énergétique fixe aussi la longueur d'onde λ du photon émis d'après la relation :

$$E_{photon} = \frac{hc}{\lambda} \tag{1.2}$$

Avec h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière.
Les photons ainsi émis n'ont alors aucun lien les uns avec les autres (émission incohérente) si ce n'est des énergies semblables.
En revanche, lorsque cette désexcitation radiative s'effectue en présence d'un autre photon d'énergie E_{photon}, l'émission est dite stimulée et conduit à la génération d'un photon en phase avec l'autre (voir figure 1.1). La répétition de ce phénomène au cours de la traversée du milieu excité conduit à une amplification du signal cohérent. Le milieu est alors qualifié de milieu amplificateur, et est caractérisé par son gain g (cm^{-1}) qui doit dépasser les pertes internes éventuelles du matériau α (cm^{-1}) pour que l'amplification soit effective.

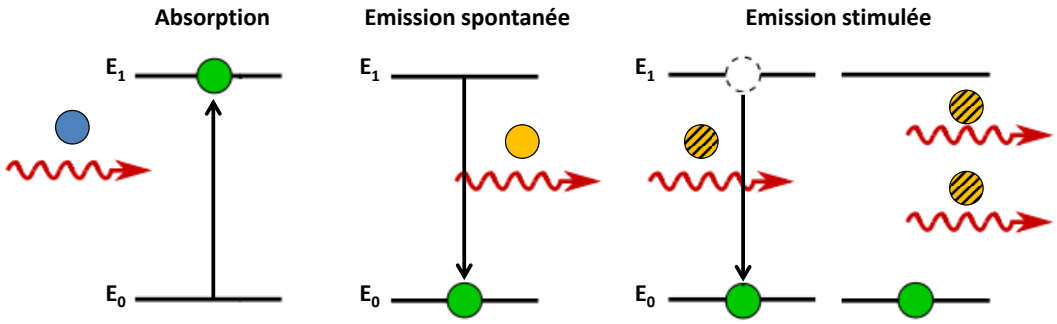


FIGURE *1.1 – Schéma explicatif de la distinction entre émission stimulée et émission spontanée.*

L'émission stimulée est ainsi le point de départ de l'effet laser et repose donc sur la présence de deux entités que sont le milieu amplificateur et la source de pompe (des diodes électroluminescentes dans le cadre de nos travaux). Il est important d'ajouter qu'il n'y a émission stimulée que si la condition d'inversion de population est respectée, c'est-à-dire si le nombre d'atomes N_1 de l'état excité est supérieur à la population N_0 de l'état fondamental :

$$N_1 > N_0 \tag{1.3}$$

A ce stade, l'émission obtenue n'est pas encore qualifiée d'effet laser mais seulement d'émission spontanée amplifiée. Pour obtenir un laser à proprement parler, il faut encore ajouter un oscillateur permettant aux photons émis de faire plusieurs trajets dans le milieu amplificateur. Un exemple d'oscillateur particulièrement simple est une cavité constituée de deux miroirs encadrant le milieu amplificateur dont l'un d'entre eux (le coupleur de sortie) transmet partiellement le rayonnement laser pour qu'il soit utilisable 1.2. On définit alors le gain global du système G qui doit compenser les pertes induites par les différents éléments de la cavité pour que l'effet laser ait lieu.

En pratique, cela signifie qu'il faut que la densité de puissance de pompe soit supérieure à une densité de puissance minimale appelée seuil laser. Ce point constituera un défi majeur de nos travaux puisque l'une des limites actuelles des diodes électroluminescentes est une densité de puissance encore relativement faible de l'ordre de $1W/mm^2$.

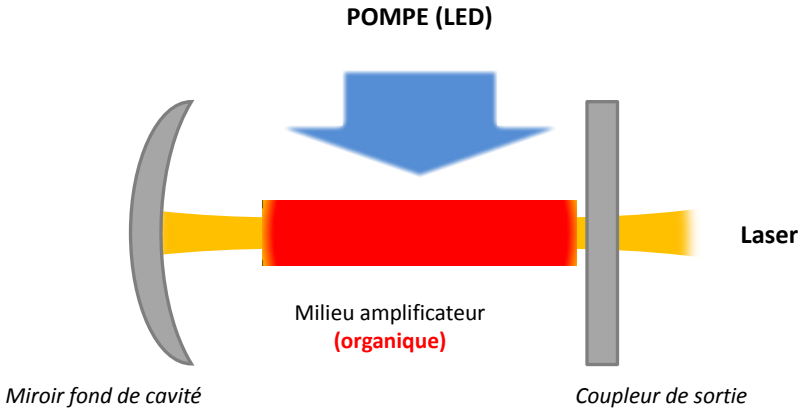


FIGURE *1.2 – Schéma de principe d'un laser.*

1.1.2 Les lasers organiques

Chacun des trois éléments constituant un laser (la pompe, l'oscillateur, et le milieu amplificateur) peut être adapté et optimisé selon l'application visée ce qui fait de la recherche dans les lasers un domaine particulièrement vaste et varié. Dans ce large groupe, les lasers organiques constituent un ensemble à part entière dont nous allons maintenant présenter les origines, avant d'introduire leurs propriétés photo-physiques très spécifiques qui vont fixer les limites de dimensionnement d'une architecture de laser pompé par LED.

1.1.2.1 Rappel historique

Si l'évènement majeur qui marque le point de départ de la grande histoire du laser est bien sûr la réalisation par Maiman du premier laser, en 1960, à partir d'un cristal de Rubis [10] ; ce n'est que six ans plus tard que Sorokin *al* [11], et Schafer [12] vont mettre au point les premiers lasers à partir de matériaux organiques. Ces lasers qui étaient en fait appelés

"lasers à colorants liquides" (le milieu amplificateur étant constitué d'un solvant liquide dans lequel est dissous un colorant organique) vont constituer une véritable révolution dans le monde des lasers. En effet, ils seront d'une part les premiers lasers accordables sur une large gamme du spectre visible [13] ce qui ouvrira par la suite un large champ d'étude en spectroscopie ; et ils conduiront d'autre part à la réalisation des premiers lasers femtosecondes grâce aux spectres naturellement larges des colorants organiques [14].
Les lasers à colorants liquides vont ainsi être très largement utilisés jusqu'à l'apparition de solutions inorganiques efficaces tels que les oscillateurs paramétriques optiques (OPO). Ces derniers rempliront sensiblement les même missions mais avec un avantage notable : l'absence de toxicité. En effet, aussi bien les solvants organiques (par exemple méthanol, glycol, cyclohexane...) que les colorants (rhodamine, pyrrométhène...) utilisés dans les lasers à colorants liquides, sont des espèces chimiques particulièrement toxiques. Cette toxicité est non seulement inconfortable du fait des précautions d'usage qu'elle impose, mais aussi en raison des opérations de maintenance régulières nécessaires au bon fonctionnement des lasers à colorants, l'une d'entre elles consistant notamment à remplacer l'intégralité de la solution organique. En effet, les matériaux organiques se caractérisent par une très mauvaise photo-stabilité qui oblige à un renouvellement régulier du milieu [15], [16].

C'est sur la problématique de la toxicité des organiques que travailler à partir d'un matériau organique solide peut devenir particulièrement intéressant, le milieu d'immersion du colorant n'étant plus un liquide mais une matrice polymère solide *a priori* faiblement toxique (absence d'évaporation, contact autorisé avec la peau...). En résolvant la problématique de la toxicité des milieux amplificateurs organiques, nous pourrions penser que le laser organique solide serait devenu une technologie de pointe de l'industrie laser. Pourtant, depuis le premier laser organique solide réalisé en 1967 [13], soit seulement un an après la découverte du laser à colorant liquide, aucun industriel ne l'a jugé commercialisable à grande échelle essentiellement en raison de la problématique de dégradation de ces matériaux. Les lasers organiques restent néanmoins un sujet de recherche dynamique notamment depuis l'explosion récente des semi-conducteurs organiques [17].

1.1.2.2 Spécificités des matériaux organiques

1.1.2.3 Les systèmes π-conjugués

Les matériaux organiques sont des matériaux composés d'une succession de chaînes carbonées donc essentiellement constituées d'atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H), et de quelques hétéroatomes comme par exemple l'oxygène (O) ou le fluor (F). Cette famille de matériaux est extrêmement vaste et il est évident que seule une partie d'entre eux peuvent être utilisés en tant que matériau laser. Ces molécules particulières appartiennent à la famille des systèmes dits π-conjugués du fait de la présence de liaisons multiples (liaisons π) délocalisées entre différents atomes de la chaîne carbonée. Ces liaisons sont généralement mis en opposition avec les liaisons σ correspondant aux liaisons simples entre atomes, liaisons énergétiquement plus fortes.
Afin de visualiser plus clairement ces notions, nous pouvons partir d'une molécule particulièrement simple comme le buta-1,3-diène :

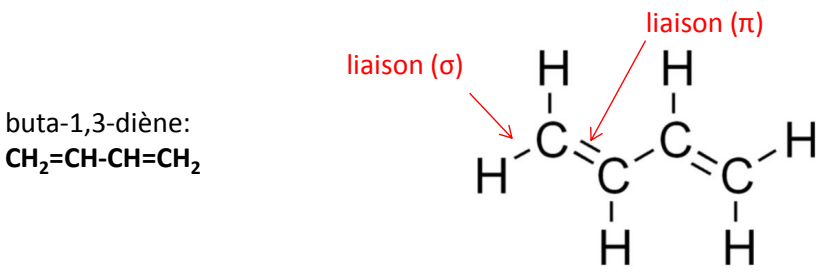


FIGURE *1.3 – Schéma d'une molécule de butadiène.*

Dans une telle molécule, l'atome de carbone C qui possède 6 électrons dont la répartition sur ces orbitales est initialement $1s^2 2s^2 2p^2$ (soit 4 liaisons possibles), est systématiquement lié par trois liaisons σ à deux atomes d'hydrogène et un atome de carbone, auxquelles s'ajoute une liaison π formant la double liaison entre les atomes de carbones. Regardons maintenant l'influence de ces liaisons sur la délocalisation des électrons π :

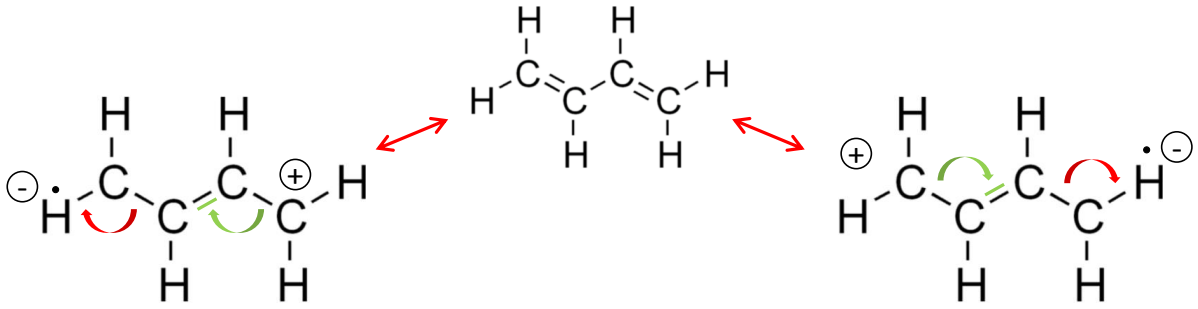


FIGURE *1.4 – Délocalisation des électrons π sur l'ensemble de la molécule.*

On constate sur le schéma 1.4 que les électrons π peuvent être délocalisé sur toute la molécule, ils n'appartiennent plus à une seule liaison mais à l'ensemble de la molécule. La première conséquence de cette mobilité des électrons est l'existence d'une conduction électrique intramoléculaire. Ainsi, de la même manière que pour un semi-conducteur inorganique, il est possible de définir deux bandes d'énergie, la LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) équivalent de la bande de valence, et la HOMO (highest occupied molecular orbital) équivalent de la bande de conduction. Ces système π-conjugués sont ainsi qualifiés de semi-conducteurs organiques dont l'une des applications fructueuses est la réalisation de LED organiques, ou OLED (organic light emitting diodes).
La deuxième conséquence du recouvrement entre les orbitales π est la possibilité d'avoir une absorption des photons dans le visible. Dans le cas d'une liaison simple entre deux atomes, la forte stabilité de la liaison implique une énergie particulièrement élevée (> 7eV) pour permettre une transition $\sigma \rightarrow \sigma*$ (énergie par ailleurs suffisante pour dissocier les autres liaisons et donc dégrader la molécule). En revanche, pour une liaison π cette énergie est nettement plus faible, et plus le recouvrement entre les orbitales est important, plus les bandes d'énergies HOMO et LUMO sont proches et la transition facile. Nous pouvons ici prendre le temps d'évoquer l'une des principales limites des matériaux organiques qui est leur grande fragilité. Comme nous l'avons mentionné, une énergie de plusieurs eV tend

à fortement interagir avec la molécule ce qui peut conduire dans les cas extrêmes à sa dégradation, mais aussi plus généralement à une modification de ses propriétés et plus particulièrement de ses propriétés de luminescence qui reposent sur le recouvrement de ses orbitales π conjuguées. En pratique on constate ainsi un photo-blanchiment de nos échantillons.

La répartition des électrons sur les orbitales moléculaires permet de caractériser l'état de la molécule et notamment son passage d'un état singulet au repos à un état excité de plus haute énergie par absorption d'un photon. Le recouvrement des orbitales π conduit non pas à des niveaux énergétiques discrets fixés par l'émetteur mais à des bandes qui, associées aux transitions vibrationnelles des multiples atomes d'une molécule, forment un continuum d'absorption (ou d'émission) large. Ceci constitue l'une des spécificités des organiques qui présentent des spectres d'absorption et d'émission larges de plusieurs dizaines de nanomètres comme nous pouvons le voir sur l'exemple du DCM (figure 1.5, un colorant couramment utilisé. On comprend alors qu'il soit possible de réaliser des lasers continument accordables sur plusieurs dizaines de nanomètres [18].

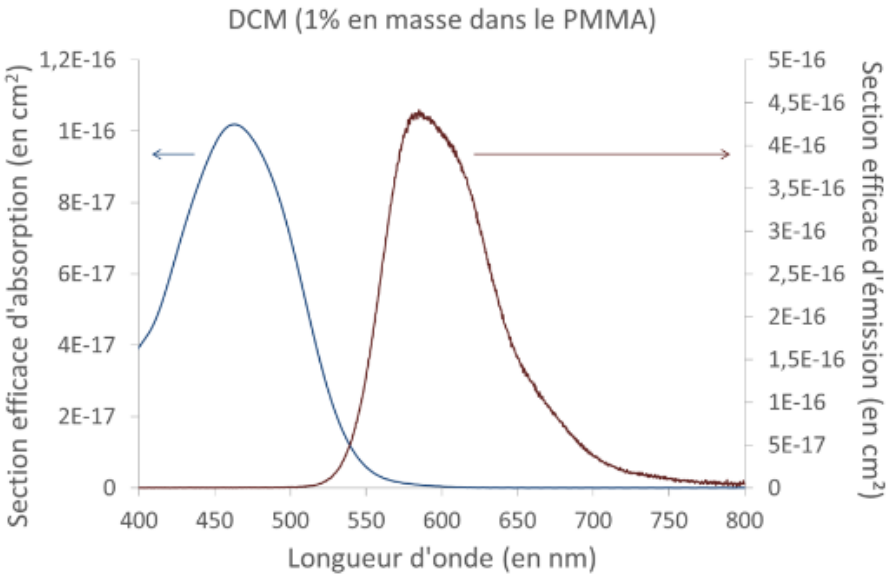


FIGURE *1.5 – Spectres d'émission et d'absorption du DCM. Image extraite de la thèse de T. Leang [15].*

1.1.2.4 Les états triplets

Après les considérations générales sur les lasers organiques évoquées précédemment, nous allons maintenant présenter les phénomènes parasites qui vont affecter la transition d'émission stimulée qui nous intéresse.

Pour commencer, nous considérerons qu'un milieu amplificateur organique est assimilable à un système 4-niveaux [17], que nous pouvons alors représenter à partir d'un diagramme de Jablonski similaire à la figure 1.6. Sur ce diagramme, nous retrouvons les

transitions d'absorption depuis un état singulet fondamental noté S_0 vers des états excités S_1 ou supérieur, absorptions après lesquelles ont lieu les différents phénomènes de désexcitation notamment les désexcitations non radiatives symbolisées ici par des flèches verticales en tirets. Ces transitions qui sont généralement considérées comme des pertes (puisqu'aucune génération de photon n'y est associée), affectent significativement le rendement de conversion d'un photon absorbé en un photon de fluorescence, appelé rendement quantique de fluorescence ϕ_F (fluorescence quantum yield). Ces phénomènes de désexcitation non radiatives étant liés aux vibrations des atomes d'une molécule, on doit s'attendre à ce que ϕ_F soit plus élevé pour une molécule de colorant immergée dans une matrice solide que pour une immersion dans un liquide, les milieux solides étant nettement plus contraints. En reprenant quelques résultats de l'article de Vijila *et al* [19] portant sur l'étude de la coumarin 485, il est rapporté un rendement quantique de fluorescence de $\phi_F = 0,19$ dans l'éthanol, rendement qui passe à $\phi_F = 0,86$ dans une matrice de PMMA ou encore $\phi_F \approx 1$ dans le chloroforme. Cette dernière valeur plus élevée pour une dissolution dans une solution de chloroforme montre que la nature du solvant de dissolution est aussi particulièrement influente.

En plus de ces transitions non radiatives, le processus de désexcitation par émission spontanée d'un photon (fluorescence) ainsi que le phénomène d'émission stimulée responsable de l'effet laser sont schématisés respectivement en flèche bleue et rouge. La génération de photons par émission stimulée étant la transition d'intérêt pour nous, elle est en concurrence directe avec l'ensemble des autres phénomènes et notamment la transition inter-système. Sur notre diagramme de Jablonski, cette transition est horizontale et permet le passage d'un état singulet S_1 vers un état triplet T_0. Les états dits singulets sont les états électroniques tels que la somme des spins des électrons sont nuls, à l'inverse des états triplets pour lesquels la somme des spins vaut 1, autrement dit, deux électrons peuplant ces états seront de spin parallèles. En général, l'état électronique fondamental étant un état singulet, les états excités accessibles seront eux aussi des états singulets, l'orientation du spin étant conservé pendant une transition optique (loi de Wigner) ; mais lorsque le couplage entre le spin et les orbitales moléculaires est suffisamment fort (présence d'un atome lourd par exemple), une transition de spin est possible : la transition intersystème (ISC).

Cette transition n'étant en principe pas autorisée, elle est nettement moins probable que les autres évènements de transition et elle devrait relativement peu affecter le système et notamment, pour ce qui nous concerne, l'émission laser. Néanmoins, le temps de vie des états triplets est de l'ordre de la dizaine de microsecondes [17] (et peut aller jusqu'à plusieurs heures dans certains cas [20]) contre quelques nanosecondes pour l'état excité S_1, la transition intersystème "stocke" donc progressivement les atomes excités dans l'état T_1 : ils ne participent alors plus au processus d'émission stimulée jusqu'à leur désexcitation (la désexcitation radiative des états triplets correspond au phénomène dit de phosphorescence). Les atomes peuplant les états triplets peuvent alors parasiter l'émission stimulée au travers de deux processus :

— l'absorption triplet-triplet où le signal laser est absorbé par l'état T_0 conduisant à une montée vers des états triplets de plus haute énergie. Ce phénomènes génèrent des pertes croissantes avec le temps qui concurrencent le gain du milieu amplificateur jusqu'à stopper l'effet laser ;

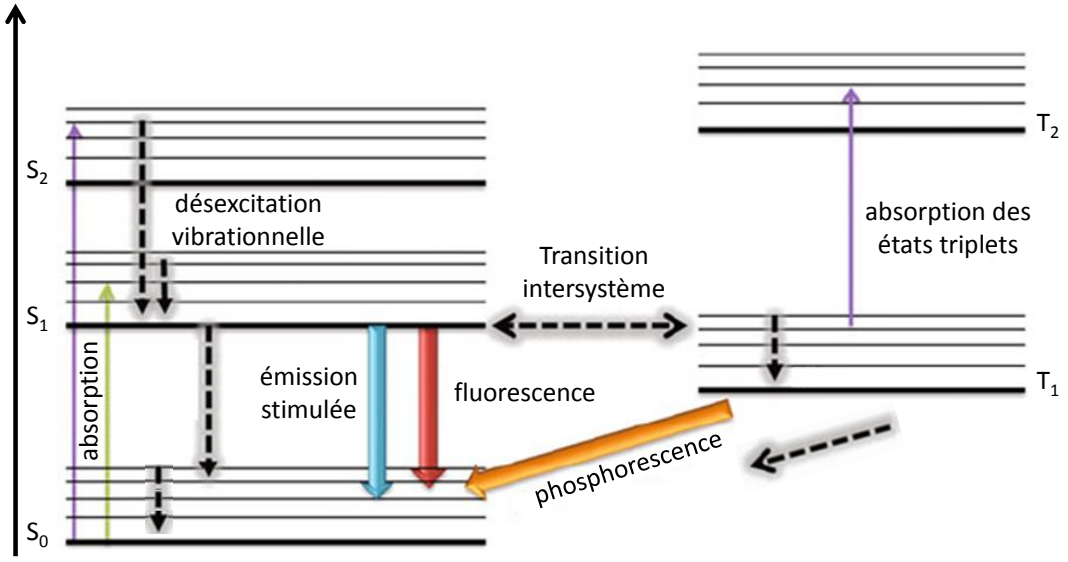


FIGURE *1.6 – Diagramme de Jablonski représentant les transitions énergétiques depuis un état singulet S_0 (et ses états vibrationnels) vers des états singulets de plus hautes énergies S_i. Les transistions non radiatives sont aussi représentées par des flèches en tirets ainsi que les différents phénomènes de désexcitation radiative. Image adaptée du l'ouvrage de S. Forget et S. Chénais [17].*

— l'annihilation d'un atome dans l'état singulet excité par un atome d'un état triplet (annihilation singulet-triplet). Ce phénomène dépeuple l'état singulet excité et rentre en compétition direct avec le processus d'émission stimulée.

En pratique, l'influence de ces phénomènes sur l'émission laser est significative. On constate ainsi que pour un milieu amplificateur organique soumis à une impulsion longue d'une centaine de microsecondes, le signal laser décroit à partir d'une centaine de nanosecondes jusqu'à disparaître totalement. Il est donc nécessaire de travailler avec une source de pompe en régime pulsé ($< 100ns$) et à une cadence suffisamment faible ($< MHz$) pour éviter de peupler les états triplets.

Différentes techniques permettent de diminuer l'influence des états triplets comme par exemple l'utilisation de "quenchers" de triplets pour accélérer leur désexcitation (par exemple à l'aide de nanoparticules métalliques) [21], ou encore de "manageurs" de triplets (triplet managers) reposant sur une transition des états triplets indésirables vers une autre molécule [22], [23]. Nous pouvons aussi tout simplement recourir à une mise en mouvement du milieu amplificateur afin de renouveler les molécules affectées [24]. Bien que cette dernière méthode soit particulièrement efficace et facile à réaliser avec des liquides, il est nettement plus compliqué de la mettre en place avec une architecture telle que la notre. La problématique de la durée d'impulsion n'étant pas ce qui nous intéresse ici, nous n'avons pas chercher à gérer les triplets dans nos études. Nous prendrons néanmoins soin de piloter notre source de pompe (nos LED) à d'un générateur de pulses de façon à éviter leur influence.

Nous pouvons finalement retenir les deux points critiques inhérents à l'utilisation de

matériaux organiques solides en tant que milieux amplificateurs que sont : la présence d'états triplets (obligation d'un régime pulsé nanoseconde et à basse fréquence), et le photo-blanchiment (dégradation non réversible du matériau). Ils constituent les freins majeurs cantonnant encore aujourd'hui les lasers organiques solides à un objet d'étude en laboratoire.

1.1.3 Notre concept de laser organique à cavité externe

Nous allons maintenant présenter notre concept d'architecture laser qui, associé aux contraintes photo-physiques des milieux organiques développées précédemment, va nous permettre de dimensionner un module de pompage par LED efficace. Dans le cadre de notre contribution au projet ANR EDELVEIS, notre axe d'étude portait sur la réalisation d'un laser pompé par LED dont le milieu amplificateur devait être un matériau organique. Ce défi a déjà été relevé par Yang *et al* qui ont réalisé dès 2008 un laser organique pompé par LED [25] à partir d'une cavité laser dite DFB (distributed feedback) [26], [27] (voir figure 1.7).

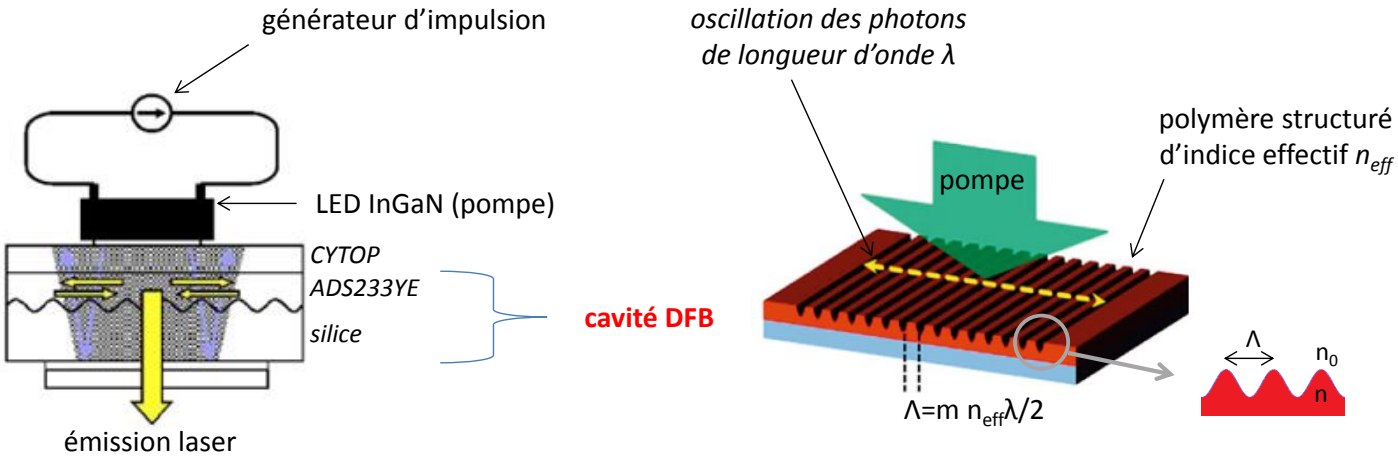


FIGURE 1.7 – *Schéma de l'architecture du premier laser pompé par LED accompagné d'un schéma de principe de la structuration du milieu amplificateur permettant l'obtention d'un DFB.*

Les résonateurs DFB reposent sur le principe des réseaux de Bragg qui consistent pour une structure planaire à ondes guidées à structurer périodiquement l'indice effectif, ce qui peut être réalisé par une modulation périodique de l'épaisseur du guide. Lorsque cette structuration est réalisée à l'échelle de la longueur d'onde λ du rayonnement propagé dans le milieu, cette onde propagée est soumise aux phénomènes d'interférences et l'indice de réfraction du milieu ne peut plus être considéré en tant que tel mais en tant qu'indice effectif noté n_{eff} dépendant à la fois de l'indice n du polymère et de l'indice de réfraction du milieu d'immersion n_0. En choisissant le pas Λ du réseau de manière à avoir un déphasage de $\lambda/2$ dans la direction de propagation (interférence destructive), on fabrique une structure parfaitement réfléchissante (miroir de Bragg) qui va constituer notre résonateur. La condition de Bragg liant le pas du réseau Λ, la longueur d'onde du

rayonnement concerné λ, et l'indice effectif n_{eff} du matériau structuré s'exprime ainsi selon la relation suivante :

$$\Lambda = m\ n_{eff}\lambda/2 \tag{1.4}$$

Avec "m" un entier définissant l'ordre d'interférence.
Au-delà du principe de fonctionnement de ces structures, leur avantage majeur est la possibilité d'obtenir des seuils d'émission laser particulièrement bas [28] grâce aux coefficients de réflexion parfaits ($R = 1$) de l'oscillateur à structure de Bragg. Karnutsch *et al* rapporte par exemple un seuil de $3,6W/cm^2$ [29] largement accessibles à un pompage par LED [30] en considérant qu'une LED commerciale en continue émet environ $100W/cm^2$ et $1kW/cm^2$ en régime pulsé [31]. Comme schématisé en figure 1.7, l'architecture DFB utilisée par Yang *et al* était ainsi pompée directement par une seule LED.

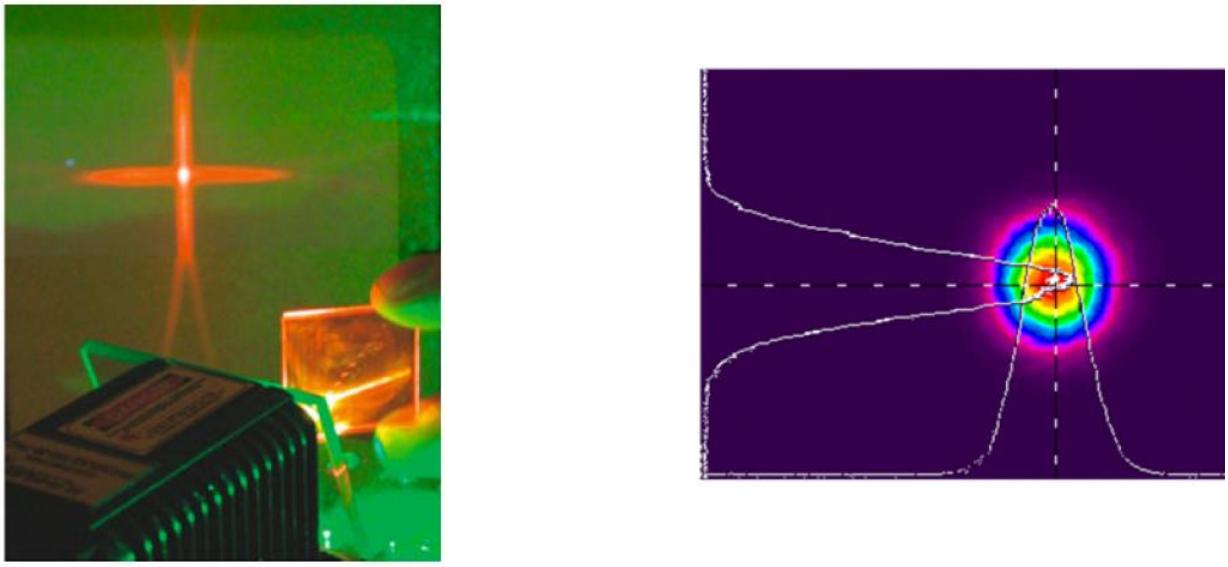


FIGURE *1.8 – A gauche, profil laser en champ lointain obtenu à partir d'une structure DFB. D'après la publication de Samuel et al [32].*
A droite, profil d'un faisceau laser mesuré à l'aide d'une caméra à partir d'un VECSOL. D'après la publication de Mhibik et al [18].

Les lasers à cavité DFB présentent néanmoins un défaut notable qui est la mauvaise qualité du faisceau émis. L'émission laser étant diffractée par la structure à couche mince, on retrouve un profil classique d'un motif de diffraction relativement éloigné d'un mode TEM_{00} idéal (voir figure 1.8). De plus, comme nous venons de le voir, les cavités DFB nécessitent d'être réalisées sur des épaisseurs de l'ordre de quelques longueurs d'ondes pour être efficace, soit au plus quelques micromètres pour un laser émettant dans le visible. Ces cavités totalement intégrées ne peuvent donc pas être modifiées pour en adapter leurs propriétés (par exemple la longueur d'onde d'émission). De plus, cela impose d'utiliser des milieux amplificateurs suffisamment absorbants sur quelques centaines de nanomètres ce qui réduit le choix des matériaux organiques possibles (essentiellement aux polymères conjugués [33], [34]).

A l'inverse, une cavité externe permet l'obtention d'un faisceau laser d'excellente qualité comme nous pouvons le constater avec le profil présenté à droite en figure 1.8 obtenu à partir d'un VECSOL (vertical external-cavity surface-emitting organic laser) [35]. Ce faisceau TEM_{00} est directement utilisable et peut par exemple être couplé dans une fibre, ou encore retravaillé dans un système plus complexe. Une cavité externe présente aussi l'avantage, grâce à une longueur de cavité de plusieurs centimètres, de permettre l'introduction de dispositifs de contrôle au sein de la cavité tels que des filtres spatiaux ou spectraux pour par exemple réaliser un laser accordable en longueur d'onde [18], ou encore des cristaux pour réaliser du doublage de fréquence [36]. Nous pouvons ajouter pour terminer que l'utilisation d'une cavité externe offre aussi la possibilité d'avoir un laser organique de puissance relativement élevée (plusieurs kilowatts [35]) en modifiant le coupleur de sortie.

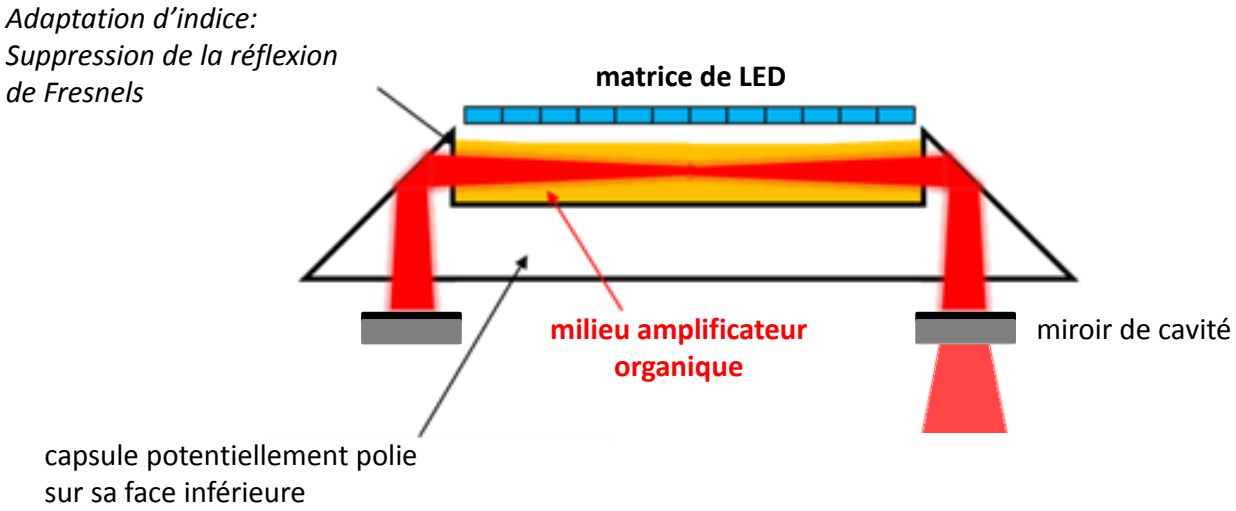


FIGURE 1.9 – *Schéma de l'architecture de laser organique à cavité externe pompé par LED que nous avions initialement prévu.*

Pour ces différentes raisons, nous avons choisi de nous démarquer des études antérieures (laser DFB) en tentant de réaliser un laser pompé par LED à cavité externe suivant le schéma d'architecture présenté en figure 1.9 reposant sur un pompage transverse du milieu amplificateur. Le pompage transverse a été privilégié à un pompage longitudinal en raison de la densité de puissance trop limitée accessible à partir des LED. Je précise ici que cette problématique réside essentiellement dans l'impossibilité d'augmenter cette densité de puissance par la solution habituelle de focalisation du faisceau en raison du caractère lambertien de ces sources (Ce dernier point sera largement développé dans le chapitre 2). Notre approche se place en parallèle des travaux réalisés au LCF par Barbet *et al* qui ont mis au point le premier pompage par LED à température ambiante d'un laser néodyme vanadate [37]. Le pompage est ainsi un pompage transverse par une matrice de LED recouvrant l'ensemble de la longueur du milieu amplificateur organique.
L'architecture schématisée en figure 1.9 se démarque aussi par l'usage d'une capsule dans laquelle serait coulée le matériau organique, ces deux éléments devant être choisis pour qu'ils aient des indices de réfractions voisins ou équivalents pour ne pas introduire des pertes de Fresnel aux interfaces. Cette solution offre un avantage majeur qui est de ne pas avoir à travailler directement les faces du milieu organique mais la capsule elle-même. Ceci

se révèle non seulement plus pratique pour une opération essentielle tel que le polissage des faces du milieu amplificateur (notamment parce qu'il est délicat de polir un polymère d'autant plus s'il est de petite taille), mais aussi pour traiter la surface pour y déposer par exemple un anti-reflet.
A cet effet un matériau tel que le verre est bien adapté puisqu'il possède à la fois une bonne transparence dans le visible ainsi qu'un indice de réfraction $n_verre \approx 1,5$ proche de l'indice de nombreux polymères notamment le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) plus connus sous le nom commercial de Plexiglas.

1.2 Notre module de pompage par LED

Nous allons maintenant mettre au point notre source de pompage par LED qui servira de base à l'évaluation des performances de notre architecture laser. Pour cela nous allons commencer par choisir les LED les plus adaptées à la mise en forme d'une matrice de LED efficace pouvant être intégrée à l'architecture présentée dans la section précédente, pour ensuite étudier leurs performances en régime pulsé nanoseconde (indispensable pour éviter l'influence des états triplets). Nous terminerons en présentant les performances du module de pompe final.

1.2.1 Quelles LED choisir ?

Notre point de départ a été l'article détaillant la mise en place du premier laser organique pompé par LED [25] réalisé par l'équipe de Saint-Andrews. Lors de leurs expériences, ils ont eu recours à une LED commerciale, le modèle Luxeon K2 fourni par Philips-lumileds, conçue pour un fonctionnement en régime continu mais qui s'est montrée tout à fait utilisable pour produire des impulsions d'environ $50ns$, à partir d'un générateur d'impulsions PCO-7110-120-15 initialement conçu pour piloter des diodes lasers.
Le fait qu'une LED standard soit suffisante est particulièrement intéressant pour nous puisqu'il signifie un approvisionnement facile, et surtout, il confirme la faisabilité de notre objectif de réaliser un laser à bas coût. En revanche, Yang *et al* n'utilisaient qu'une seule LED pour pomper leur laser DFB et la question de l'agencement d'une matrice de LED ne se posait pas. Effectivement, en observant la photo de ce modèle présentée en figure 1.10, nous comprenons qu'utiliser plusieurs de ces LED côte à côte les unes des autres seraient totalement inefficace en raison de la taille du packaging qui les entoure et qui constitue autant de surface non émettrice. De plus, la présence d'une lentille au-dessus de la surface émettrice est particulièrement inefficace pour espérer utiliser une telle LED en tant que source de pompe. En effet, elle ne permet pas d'augmenter la densité de puissance disponible (voir chapitre 2) et éloigne la surface émettrice de la surface à pomper, Yang *et al* ont d'ailleurs pris le parti de la retirer du support.
Pour réaliser une architecture de pompe matricielle à partir de LED, on constate que le premier critère est finalement le packaging des LED utilisées. A partir de la figure 1.10, nous avons un aperçu des différents modèles de LED actuellement disponibles avec pour

commencer, le modèle le plus simple des LED à broches, parfaites pour être utilisées en tant que voyants lumineux mais totalement inadaptées pour la réalisation d'un laser. Nous avons ensuite comparé quatre modèles disponibles au début de nos travaux dont le modèle K2 mentionné précédemment dit CMS (composants montés en surface) *Leadforme* en raison de la présence de broches extérieures. Malgré le défaut d'une mauvaise compacité, les LED CMS représentent une évolution notable vis à vis des LED à broches en permettant une soudure de la LED en contact direct avec son circuit.
Nous avions ensuite opté pour une LED légèrement plus compacte "LZ1" (CMS *Leadless* la connectique étant traversante), mais la véritable avancée est venue des deux modèles "Z" et "Z ES". Ces dernières appartiennent à la famille des CSP (chip scale package) où la puce est directement déposée sur le circuit imprimé. Le gain de place est immédiat, et en prenant l'exemple du modèles Z ES, seuls 140 micromètres restent inutilisés selon la dimension la plus avantageuse (axe (x) sur le dessin 1.10). De plus, l'absence de lentille permet un contact direct avec le milieu amplificateur sans avoir à s'atteler à l'opération risquée du retrait de la lentille. La photo d'un modèle encore plus compact est aussi proposée (Luxeon Flipchip) mais n'étant pas disponible au début de mes travaux, je ne l'ai pas étudié. On remarque que son boitier de la taille de la surface émissive permet la réalisation de matrices parfaitement optimisées dans toutes les dimensions.

LED	K2	LZ 1	Z	Z ES
Surface émettrice S_{em} (mm^2)	1,5 × 1,5	1 × 1	1 × 1	1,5 × 1,5
Surface totale S_{tot} (mm^2)	7,35 × 7,35	4,4 × 4,4	1,3 × 1,7	1,64 × 2,04
Pic d'émission (nm)	450	450	450	450
Présence de lentille	OUI	OUI	NON	NON
$\eta_{fill}=S_{em}/S_{tot}$ (%)	4	5	45	67

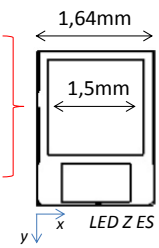


FIGURE *1.10 – Comparatif entre les packaging de différents modèles de LED disponibles en 2014. A titre d'exemples sont aussi présentés à gauche la photo d'une LED à broches (première génération de LED) et à droite une LED Luxeon Flipchip aujourd'hui disponible sur le marché.*

Nous nous sommes finalement orientés vers les deux modèles "Z" et "Z ES" afin de réaliser le circuit dont les performances nous serviront de références pour l'ensemble de nos travaux.

1.2.2 Performances des LED en mode pulsé

La première étape a été de départager les deux modèles "Z" et "Z ES" dont les surfaces émissives sont des carrés de dimension respective $1mm$ et $1,5mm$ pour $0,3mm$ et $0,14mm$

de longueur supplémentaire de boitier (selon la direction (x) la plus intéressante). En supposant qu'on ne s'intéresse qu'à une seule ligne de LED disposées les unes à côté des autres (selon l'axe (x)), nous pouvons définir un taux de remplissage $\eta_{fill,x}$ comme le ratio de la longueur émissive sur la longueur totale, c'est-à-dire :

$$\eta_{fill,x} = \frac{l_{em}}{l_{tot,x}} \tag{1.5}$$

Avec "l_{em}" la dimension d'une des arêtes du carré définissant la surface d'émission, et "$l_{tot,x}$" la longueur de cette même arête à laquelle est ajoutée la longueur de packaging supplémentaire. On suppose ici que la dimension (y) n'est pas limitante : en pratique il n'est pas utile de pomper un milieu sur plus d'un millimètre de large.
Dans le cas de la LED Z ce ratio s'élève à près de 77% pour 91% dans le cas des LED Z ES. Ces dernières apparaissent donc comme étant plus rentables en termes d'espace, mais cela n'a de sens que si les densités de puissances émises sont relativement similaires. A partir de la documentation technique de ces deux modèles, nous constatons que les puissances affichées par le fabriquant sont sensiblement similaires pour les deux modèles Z et ZES avec environ $850mW$ émis à $700mA$ pour les modèles "Royal Blue" émettant à $445nm$. Calculons la densité de puissance D à l'aide de la relation suivante :

$$D = \frac{P}{S_{em}} \tag{1.6}$$

Avec P la puissance affichée par le fabriquant et S_{em} la surface émissive de chaque modèle de LED. Le modèle Z émet $85W/cm^2$ contre $38W/cm^2$. En prenant en compte le taux de remplissage $\eta_{fill,x}$ défini précédemment, nous pouvons évaluer une densité de puissance D_{pack} qui tient compte du packaging de la LED :

$$D_{pack} = D \times \eta_{fill,x} \tag{1.7}$$

La densité de puissance disponible pour une rangée de LED Z est alors $D_{pack} = 65W/cm^2$, et $D_{pack} = 34W/cm^2$ pour le modèle Z ES.
Ces données nous incitent à privilégier le modèle Z, mais ne connaissant pas l'évolution des performances de nos LED en régime pulsé à quelques dizaines de nanosecondes (régime sensiblement différent du régime continu de fonctionnement normal des LED) nous avons préféré vérifier leurs caractéristiques respectives dans ces conditions d'utilisation particulières. Nous avons pour cela mesuré la puissance ainsi que les profils temporels délivrés par ces deux modèles en régime pulsé. Les LED ont été contrôlées à l'aide de drivers de diode laser PCO-7120 [38] (fournis par Directed Energy, Inc et revendu par Armexel) générant des impulsions de courant de $20ns$ à $100Hz$ [2] pour un courant allant de $0A$ à $50A$. Une photo du driver est présentée en figure 1.11, accompagnée des deux montages de mesures mis en place.

La mesure de la puissance délivrée par nos LED est effectuée à l'aide d'une sphère intégrante (GL Opti Sphere 205) pour différents courants de contrôle (la gestion des courants générés par le driver est réalisée par la tension de contrôle $U_{géné}$). On rappelle que la sphère intégrante est une cavité creuse recouverte d'un revêtement parfaitement diffusant (sulfate de barium pour des mesures dans le visible) permettant de piéger l'ensemble

2. Pour des impulsions de courant aussi courtes et à une fréquence de répétition aussi faible, les éventuelles phénomènes d'échauffement thermiques sont négligeables.

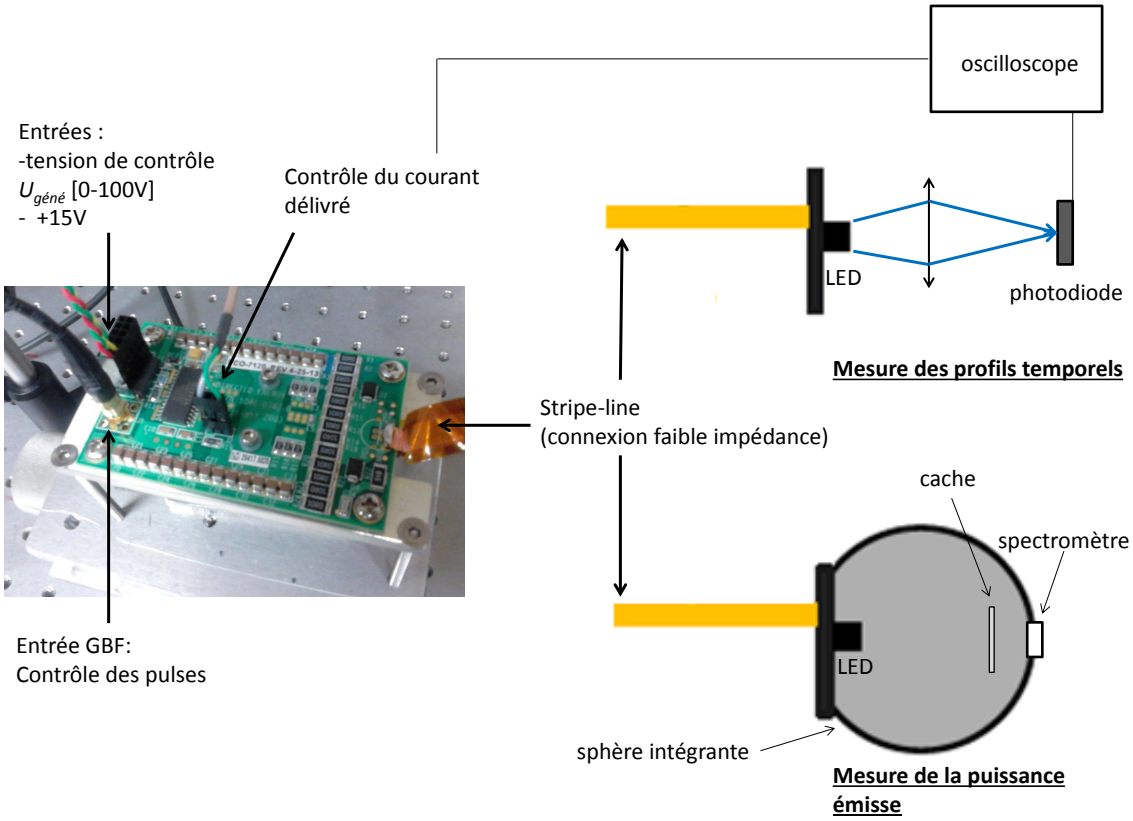


FIGURE *1.11 – A gauche, photo du générateur d'impulsions courtes (20 ns). A droite, schéma des montages expérimentaux avec en haut la mesure des profils temporels émis par nos LED, et en bas, la mesure de puissance à partir d'une sphère intégrante.*

du rayonnement émis par un émetteur placé à l'intérieur, rayonnement qui est ensuite mesuré par un détecteur (un spectromètre dans notre cas). Pour que la mesure soit valable, le rayonnement mesuré doit nécessairement être diffusé par les parois de la sphère. Ceci explique la présence d'un cache entre le détecteur et la LED sur le schéma proposé. L'évolution des densités de puissances émises par chaque modèle en fonction du courant délivré[3] est proposée en figure 1.12 ainsi que les spectres d'émission obtenus. La densité de puissance D a été calculée à partir de la puissance mesurée et de la surface émissive de chaque modèle (formule 1.6 précédente).

Le premier constat que nous pouvons faire est celui d'une évolution linéaire des puissances émises par les deux modèles avec le courant incident. A courant égal, on constate que la densité de puissance fournie par les LED Z est près de $\approx 1,9$ fois plus élevée que celle fournie par les LED Z ES. Si l'on prend maintenant en compte le taux de remplissage $\eta_{fill,x}$ au travers de la densité de puissance D_{pack} (formule 1.7), l'écart entre les deux modèles est légèrement réduit par la meilleure compacité du modèle Z ES ($\eta_{fill,x}(ZES) = 0,91$ et $\eta_{fill,x}(Z) = 0,77$), mais la densité de puissance disponible avec le modèle Z reste environ $1,6$ fois plus élevé avec un maximum à $5,9mW/cm^2$. Malgré un taux de remplissage plus favorable, les LED Z ES apparaissent comme étant moins avantageuses pour notre appli-

3. Malgré des courants maximum de $50A$ accessibles avec nos drivers, nous nous sommes limité à $40A$ afin de préservé nos LED pour la suite des expériences.

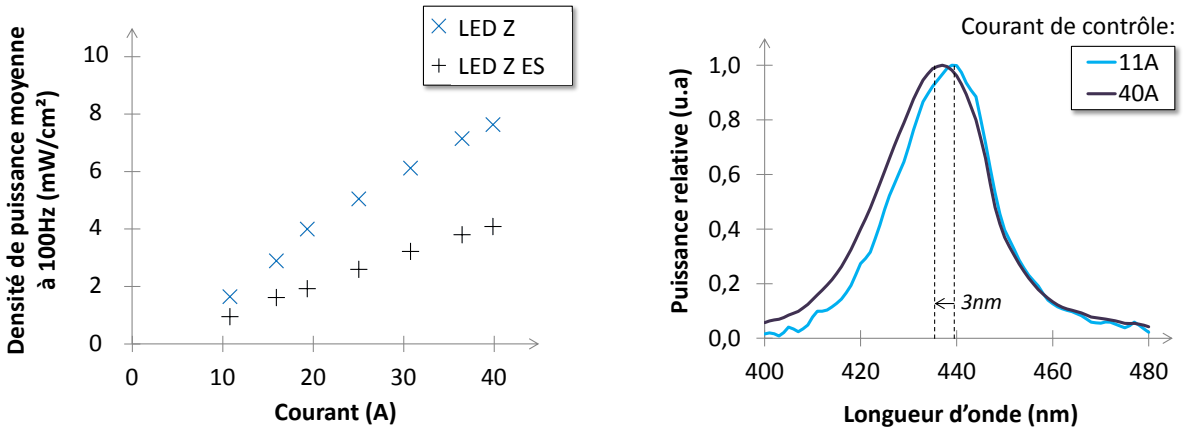


FIGURE *1.12 – A gauche, densités de puissance en fonction du courant incident pour chaque modèle de LED. A droite, spectres d'émission de la LED Z mesurés pour deux courants incidents extrêmes.*

cation.

A droite de notre figure 1.12 sont tracés deux spectres d'émission mesurés pour les deux courants extrêmes utilisés dans notre étude. Pour plus de clarté seuls les spectres obtenus à partir des LED Z sont présentés, mais on notera que les spectres d'émission du modèle Z ES sont sensiblement similaires. Nous retiendrons que l'émission présente une largeur spectrale à mi-hauteur d'environ $24nm$. On remarque que cette largeur à mi-hauteur (FWHM - full width half maximum), s'élargit légèrement avec le courant incident tout en subissant un décalage du maximum d'émission d'environ $3nm$ vers le bleu. Ces phénomènes souvent observés lors de l'utilisation de semi-conducteurs sous de forts courant [39] s'expliquent par l'influence des deux phénomènes que sont le remplissage de bande et l'effet Stark (modification de l'énergie de gap avec le courant).

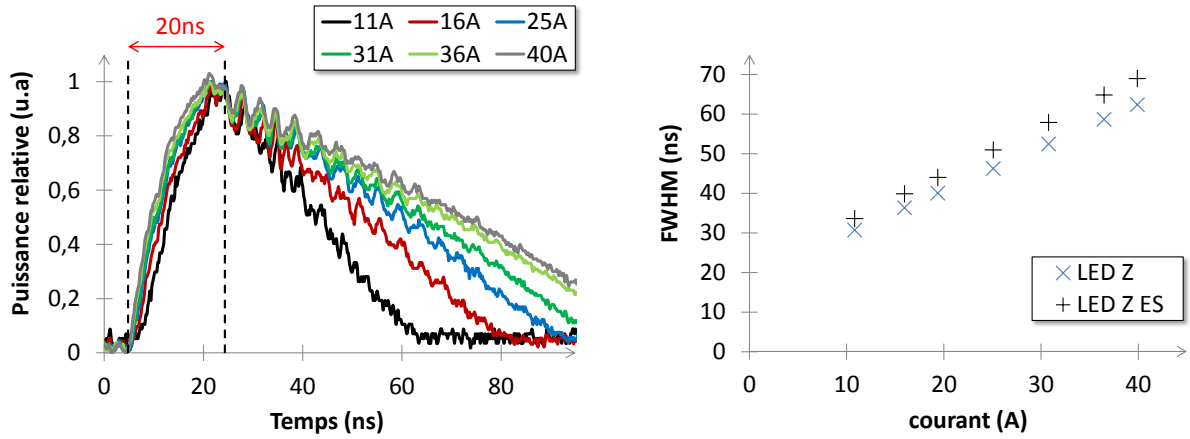


FIGURE *1.13 – A gauche, pulses optiques émis par les LED Z en réponse à des impulsions de courant de 20ns. A droite évolution de la largeur à mi-hauteur des pulses optiques avec le courant.*

Pour terminer l'étude des LED commerciales à notre disposition, nous avons procédé à

la mesure de la longueur temporelle des impulsions optiques émises à partir d'impulsions de courant de $20ns$ fournis par nos drivers. Cette mesure se révèle indispensable pour vérifier la puissance crête optique accessible, l'équipe de Saint-Andrews ayant constaté des durées de impulsions plus importantes que les pulses de courant dans ses études [25], [31]. Comme le montre les résultats en figure 1.13, le temps de montée de nos LED (modèle Z) est relativement constant avec le courant généré par notre driver et peut être approximé par une fonction "$1 - exp(-t/\tau)$" dont la constante de temps est d'environ $10ns$ (valeur obtenue à partir de mesures effectuées à partir de pulses de $50ns$ (figure 1.14)). Comme nous pouvons le voir sur l'allure présentée, ce temps de montée ne permet pas d'atteindre le maximum de puissance (valeur de saturation) pour des impulsions de contrôle aussi courtes que $20ns$.

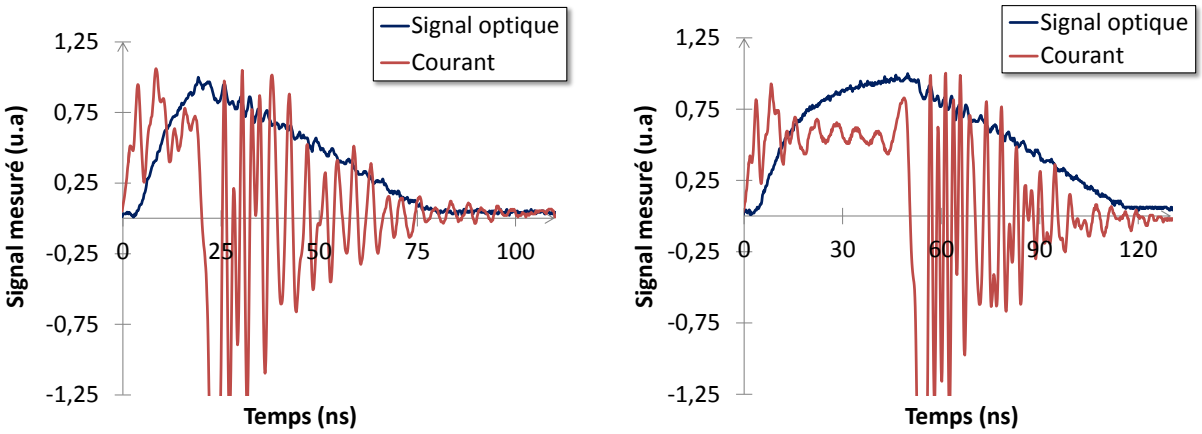


FIGURE *1.14 – A gauche, pulses optiques émis par la LED Z en réponse à une impulsion de courant de 20ns à 16A. A droite, pulses optiques émis par la LED Z en réponse à une impulsion de courant de 50ns à 16A. Le courant est mesuré à partir d'une sortie prévue à cet effet sur le driver PCO-7120.*

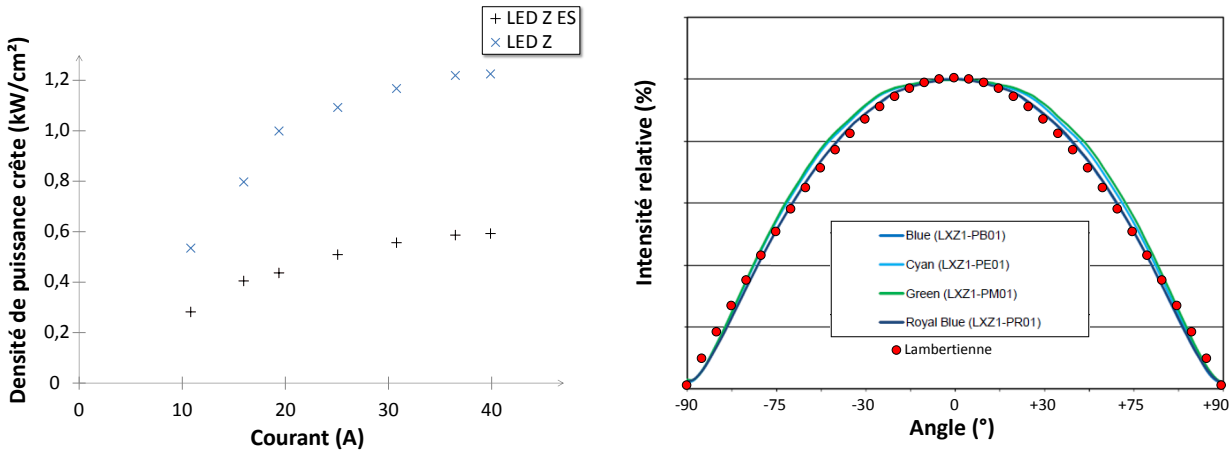
Le problème majeur apparaît lors de l'arrêt du courant puisque l'on constate des temps de descente particulièrement lents et qui varient significativement avec le courant de contrôle comme le montre l'écart entre le profil obtenu à $11A$ et le profil à $36A$. En observant l'évolution de la largeur à mi-hauteur de ces pulses optiques nous relevons une croissance linéaire avec le courant, aussi bien pour le modèle Z que pour le modèle Z ES. Notre hypothèse est celle d'une mauvaise adaptation d'impédance, les LED n'étant *a priori* pas prévues pour être utilisées avec le système driver/stripe-line. Cette hypothèse repose sur la présence d'oscillations du courant très nettes qui s'atténuent en suivant la descente du signal optique mesuré comme en atteste les mesures présentées en figure 1.14 (le pulse électrique généré en l'absence de LED est lui très propre). De telles oscillations ont d'ailleurs aussi été rapportées par Ying Yang [40] pour une utilisation similaire d'un driver PCO-7140. Nos oscillations électriques présentent une période d'environ $10ns$ mesurée à l'aide d'un oscilloscope avec une bande passante de $1GHz$ (Tektronics DPO 4105) juste suffisante pour obtenir une résolution correcte du phénomène. On remarquera qu'elles semblent correspondre aux oscillations plus légères du signal optique mesuré à l'aide d'une photodiode de $1ns$ de temps de réponse (photodiode Thorlabs DET10/AM), ce qui semblerait indiquer qu'elles affectent bien la LED et sont probablement respon-

sables du rallongement du temps de descente du pulse optique. Une étude plus spécifique de ce phénomène serait nécessaire pour en tirer des conclusions définitives.

En nous rappelant que l'évolution de la puissance était elle aussi linéaire nous pouvons nous attendre à ce que la puissance crête finalement obtenue présente une forme de saturation avec le courant. On rappelle qu'en notant P la puissance moyenne mesurée en sphère intégrante, t_{pulse} la largeur à mi-hauteur des pulses et F la fréquence de répétition, la puissance crête P_c s'exprime selon la relation suivante :

$$P_c \approx \frac{P}{t_{pulse}\ F} \tag{1.8}$$

En utilisant les mesures précédentes il nous est donc possible d'extraire une évolution de la densité de puissance crête accessible à partir de nos LED commerciales. Ces résultats présentés en figure 1.15a nous permettent en premier lieu de constater les performances nettement plus intéressantes du modèle de LED Z vis à vis des LED Z ES fournissant une densité de puissance près de deux fois plus faible à courant égal. On notera de plus l'apparition claire d'une saturation liée à l'élargissement de la durée des pulses avec le courant constaté précédemment. Nos drivers nous permettant d'atteindre la saturation, nous pouvons estimer tirer le maximum de performances de nos LED commerciales.
Nous retiendrons finalement les LED Z pour réaliser notre module de pompage, en notant qu'à partir d'un signal de contrôle de $40A$ pendant $20ns$ à $100Hz$ nous obtenons une impulsion optique d'environ $60ns$ à $100Hz$, avec une puissance crête de $1,2kW/cm^2$. Cette valeur chute à $0,9kW/cm^2$ en prenant en compte le packaging de la LED dans le cadre de la mise en place d'une ligne de pompe.



(a) *(b)*

FIGURE *1.15 – a) Evolution de la densité de puissance crête avec le courant pour des pulses de 20ns à une fréquence de 100Hz. b) Profil angulaire de l'émission des LED Z auxquelles est associés le profil théorique d'une émission lambertienne. Ces profils sont directement extraits de la datasheet du fabriquant [41].*

Pour terminer sur l'étude des caractéristiques de nos LED commerciales nous pouvons observer la figure 1.15b présentant le profil angulaire d'émission du modèle Z (profil proposé par le fournisseur [41]). A partir du profil théorique lambertien reporté en pointillés

rouges nous pouvons considérerons nos LED comme étant des émetteurs lambertiens. Comme nous le verrons en détails au chapitre 2 cette caractéristique rend inutile toute tentative de focalisation à partir d'un système optique linéaire et nous oblige finalement à coller nos LED au milieu amplificateur à pomper pour espérer utiliser la densité de puissance maximale de nos LED.

1.2.3 Performances du module de pompage

Pour terminer nous allons maintenant présenter le module de pompage que nous avons mis au point à partir des LED Z présentées précédemment. Les performances de ce module nous serviront de références pour l'ensemble des études des trois chapitres de cette thèse.

Ce module dont une photo est présentée en figure 1.16 a été réalisé avec l'aide de l'atelier d'électronique du LPL (Haniffe Muhammad et Fabrice Wiotte) pour la conception du circuit imprimé, et de notre partenaire Effilux pour la soudure des LED. Il est constitué de deux rangées de 6 LED se faisant face, cette configuration permettant de minimiser au maximum la surface non émettrice. Le circuit imprimé a été dimensionné pour que les LED soient groupées par trois, en série, chaque groupe étant piloté par un driver PCO-7120, et les drivers sont synchronisés les uns par rapport aux autres de façon à obtenir quatre impulsions lumineuses simultanées.
Les soudures des LED ont été réalisées dans un four après placement manuel de chacune des LED sur des "pastilles" d'étain préalablement déposées. Une fois les LED positionnées, la mise au four fait fondre l'étain et les soudures s'effectuent d'elles-mêmes. La position des LED n'étant pas contrainte durant ce processus, elles peuvent légèrement se déplacer sur l'étain liquide ce qui nous oblige à prévoir un espace d'environ $0,2mm$ entre chacune des LED lors du design des circuits. Nous noterons que cette contrainte peut être levée avec l'équipement de soudure adéquat.

Finalement nos modules de 12 LED permettent un pompage sur une longueur de $9mm$ pour environ $1,2mm$ de large (la partie "basse" des LED, non émettrice, n'étant pas comptée). Ces dimensions, comme nous le verrons par la suite, offrent suffisamment de flexibilité pour envisager différentes architectures de pompage. Des circuits ont été réalisés à partir de LED émettant à $445nm$ (présentées précédemment), ainsi qu'à $405nm$ cette dernière longueur d'onde ayant été prévue pour des expériences ultérieures. Les performances maximales de l'architecture complète de pompage ont été remesurées et nous pourront retenir une densité de puissance crête accessible de $0,7kW/cm^2$ pour les LED à $445nm$ et $1,4kW/cm^2$ pour les LED à $405nm$. Ces valeurs ont été obtenues directement à partir des modules de LED et tiennent donc compte de l'espacement entre les LED imposé par le dimensionnement du circuit imprimé.

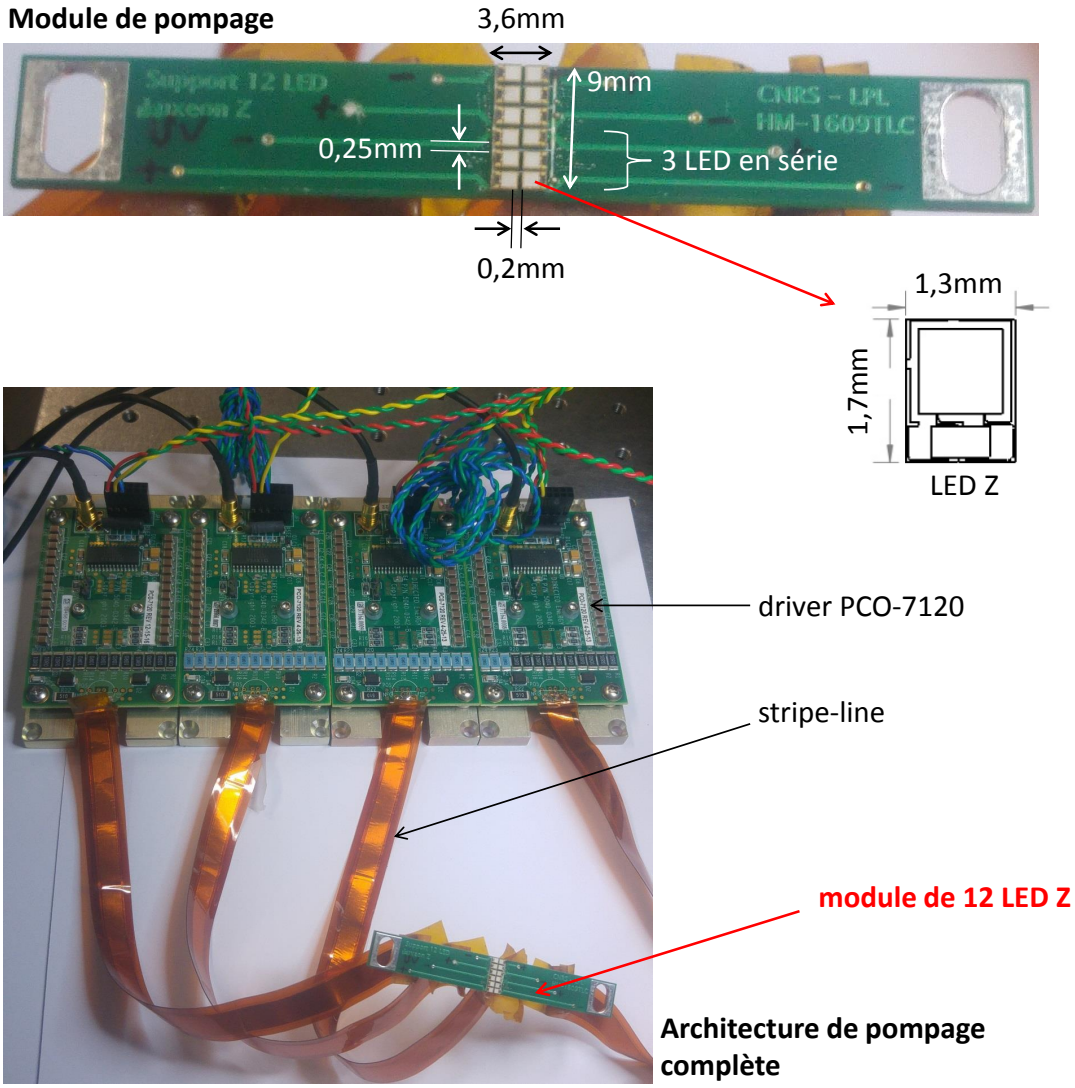


FIGURE *1.16 – En haut, photo du module de pompage de de deux rangés de* 2×3*LED en série. En bas, photo de l'architecture complète de pompage constituée du module de 12 LED relié à 4 drivers par le biais de stripe-line*

1.3 Pompage de matériaux organiques solides

Nous allons ici présenter les résultats obtenus en pompant directement des matériaux massifs de polymères dopés. Le colorant utilisé pour ces expériences est le pyrrométhène 597 que nous noterons P597 dans la suite de ce manuscrit. Le pyrrométhène est un colorant efficace pour la réalisation de lasers organiques [42] grâce à son rendement quantique élevé [43], [44] (Annexe A.1), et à son absorption efficace à $532nm$ ce qui nous permettra de réaliser une première étude en pompage laser (Nd:YAG doublé en fréquence). L'utilisation d'un laser plutôt que nos LED est avantageuse pour une première étape de vérification de la validité de notre architecture puisqu'ils permettent d'atteindre des densités de puissance considérables (de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs aux LED) avec une focalisation adéquate. Un colorant comme la coumarin C540A devait ensuite nous permettre de passer à un pompage par LED, l'absorption de ce colorant étant favorable à une excitation autour de $450nm$ (Annexe A.1).

Deux matériaux ont été privilégiés pour la matrice polymère, la résine photo-polymérisable SU-8 et le PMMA - poly(méthacrylate de méthyle), matériaux que nous présenterons plus en détail par la suite.

1.3.1 Première estimation des seuils lasers en pompage transverse

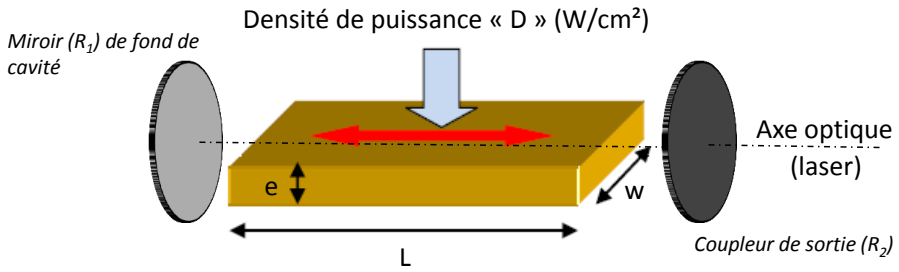


FIGURE *1.17 – Schéma de la cavité laser composée d'un milieu amplificateur en pompage transverse positionné entre deux miroirs.*

Le pompage transverse d'un milieu amplificateur peut être schématisé très simplement selon la représentation proposée en figure 1.17. Afin d'établir les caractéristiques de la future cavité laser, nous avons réalisé une première approximation des seuils lasers à atteindre à l'aide d'un modèle simplifié. Les performances de notre module de pompage évaluées dans la section précédente constitueront les contraintes auxquelles nous devrons nous soumettre pour finalement réaliser l'architecture laser expérimentale.

Nous ne reprendrons pas ici les notions de physique des lasers indispensables à l'obtention du modèle (un détail du calcul est proposé en Annexe B), nous préciserons néanmoins les hypothèses simplificatrices fortes sur lesquelles repose cette évaluation préliminaire des seuils lasers. Nous avons ainsi supposé que :

— le milieu amplificateur organique est un système à 4 niveaux parfait (voir Annexe B) ;
— l'absorption de la pompe soit totale sur l'épaisseur "e" du milieu amplificateur tout en conservant une densité de puissance du faisceau de pompe constante au cours de la traversée de l'épaisseur. Cette hypothèse extrêmement forte et physiquement impossible n'a été faite que pour calculer facilement un premier ordre de grandeur des seuils à atteindre ;
— la pompe excite de façon homogène l'ensemble du milieu amplificateur, la densité de puissance incidente est donc la même en tout point de la surface pompée.

A partir de ces hypothèses sur la pompe, nous pouvons estimer un recouvrement $\eta_{overlap}$ du mode de pompe avec le mode laser selon la relation suivante :

$$\eta_{overlap} = \frac{V_{mode}}{V_{milieu}} \tag{1.9}$$

Avec V_{mode} le volume occupé par le mode laser, et V_{milieu} le volume du milieu amplificateur pompé transversalement.

Nous avons pour cela considéré un mode laser cylindrique de $w_0 = 50\mu m$ de rayon dans

un milieu amplificateur d'épaisseur $e = 200\mu m$ et de largeur $w = 200\mu m$. Ces dimensions deux fois supérieures au diamètre du mode laser permettent d'avoir un mode laser non diffracté. Nous conserverons ainsi une qualité de faisceau optimale ce qui est l'une des raisons de la mise en place d'un laser à cavité externe.
Le facteur de recouvrement devient alors :

$$\eta_{overlap} = \frac{\pi {w_0}^2}{e \times w} \tag{1.10}$$

Nous estimons donc ici un recouvrement d'environ 20% entre le mode laser et le mode de pompe (idéalisé).
Pour compléter ces hypothèses, nous considèrerons un résonateur constitué simplement de deux miroirs tel que représenté en figure 1.17. La densité de puissance seuil D (W/cm^2) associée à ces hypothèses est alors donnée par la relation suivante (voir Annexe B) :

$$D = \frac{10^{-4}hc}{2\sigma_{em}\tau_F\lambda_p\eta_{abs}\eta_{overlap}}(e(2\alpha + \frac{\eta}{L}) \tag{1.11}$$

Avec les notations suivantes :
- τ_F, le temps de vie de fluorescence du colorant utilisé ;
- σ_{em}, sa section efficace d'émission (cm^2) ;
- λ_p, la longueur d'onde du faisceau de pompe ;
- η_{abs}, la fraction de pompe incidente absorbée sur l'épaisseur "e" traversée ;
- α, les pertes linéiques en cm^{-1} de la matrice polymère. Ce coefficient est défini à partir de la relation exponentielle[4] $T = e^{-\alpha L}$ avec T la transmission du matériau associée ;
- L la longueur du milieu amplificateur et e son épaisseur ;
- η, les pertes de la cavité externe supposée composée de deux miroirs de réflectivités R_1 et R_2. Ces paramètres sont reliés par la relation $\eta = -ln(R_1R_2)$.

h étant la constante de Planck et c la vitesse de la lumière.
En appliquant ce modèle au pyrrométhène 597 (P597), à la coumarin 540A (C540A), ainsi qu'à la rhodamine 640 (Rh640), nous obtenons l'évolution de la densité de puissance seuil en fonction de la longueur de milieu amplificateur pompé présentée en figure 1.18. Les paramètres de cavité utilisés pour ces simulations sont les suivants :
- la réflectivité du miroir de fond de cavité : $R_1 = 99,5\%$;
- la réflectivité du coupleur de sortie : $R_2 = 95\%$;

La longueur d'onde de pompe est adaptée selon les colorants considérés dont les paramètres sont rapportés dans le tableau ci-dessous. Un troisième colorant particulièrement populaire a été ajouté pour l'occasion, la rhodamine 640, qui servira de comparatif vis à vis du pyrrométhène et de la coumarin que nous avons choisi.

Colorants	λ_p **(nm)**	η_{abs}	σ_{em} (cm^2)	τ_F **(ns)**
C540A	450	1	$0,65.10^{-16}$*	6,5*
P597	532	1	1.10^{-16} [44]	6 [44]
Rh640	532	1	5.10^{-16} [45]	4 [46]

Les valeurs annotées d'un astérisque (*) ont été mesurées expérimentalement à partir de films de PMMA dopés.

4. C'est cette définition qui sera utilisée dans l'ensemble de ce manuscrit et non la relation en base 10 que l'on peut aussi rencontrer dans la littérature.

Pour terminer nous noterons que le coefficient de pertes linéiques choisi correspondait à celui d'une matrice en PMMA, un polymère couramment utilisé pour sa transparence élevée dans le visible. Les meilleures performances obtenues dans la littérature rapportent des coefficients de l'ordre de $2.10^{-4}cm^{-1}$ [47], mais n'ayant pas analysé l'influence de la réabsorption pour les différents colorants considérés ainsi que la qualité potentiellement moins bonne de nos films (diffusion, présence d'agrégat...), le coefficient de pertes linéiques a été volontairement sur-évalué d'un ordre de grandeur soit $\alpha = 2.10^{-3}cm^{-1}$.

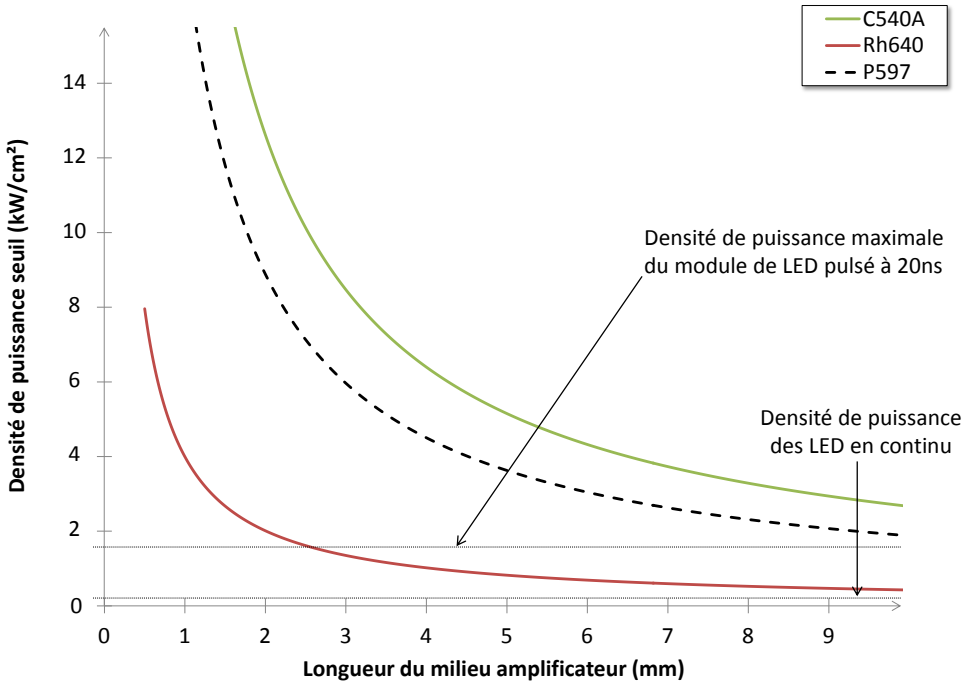


FIGURE *1.18 – Schéma de principe de notre laser en SU-8 dopé pyrrométhène 597 pompé transversalement.*

A partir de ce modèle très simplifié dont les résultats sont proposés en figure 1.18, nous constatons que la densité de puissance délivrée par nos LED commerciales en régime continu ($\approx 1kW/cm^2$) est totalement insuffisante pour espérer passer le seuil laser en pompage transverse de ces colorants. En revanche, le facteur 10 gagné en puissance crête grâce au régime pulsé nous permet de dépasser le seuil laser dans le cas de la rhodamine 640 dès quelques millimètres de milieu amplificateurs. Les autres colorants présentent des seuils légèrement plus élevés tout juste au-dessus de la gamme de densité de puissance accessible avec nos LED commerciales. Ces résultats sont "relativement" encourageants mais illustrent aussi bien les limites actuelles des diodes électroluminescentes. Le point fondamental à noter pour le futur design de notre cavité est la nécessité d'un milieu amplificateur d'au minimum 6 millimètres de long pour espérer nous rapprocher suffisamment des densités de puissance fournies par notre module de LED.
La différence de seuil observée entre la rhodamine et les autres colorants lasers tient essentiellement à la section efficace d'émission σ_{em} qui est un facteur multiplicatif du seuil évalué dans notre modèle simplifié.
Ces valeurs doivent être prises avec précaution dans la mesure où elles sont relativement complexes à mesurer précisément expérimentalement. Les propriétés photo-physiques des

colorants dépendent par ailleurs significativement de l'environnement dans lequel est immergé le colorant. La littérature regorge ainsi d'articles présentant la variation de ces paramètres pour différents solvants d'immersion [43], ou encore lors du passage d'un solvant liquide à une matrice solide [48], [49], [50]. On ne sera ainsi par surpris de trouver des résultats variables d'une publication à une autre pour les mêmes paramètres d'un même colorant.

Nous allons maintenant procéder à l'étude expérimentale du pompage transverse de milieux amplificateurs organiques massifs. Comme nous l'avons précisé précédemment, les milieux que nous allons mettre en forme devront faire plusieurs centaines de microns d'épaisseur afin d'assurer l'obtention d'un mode laser non diffracté. Notre idée initiale était de "couler" notre matrice polymère directement dans une cuve en verre, mais une telle cuve étant relativement difficile à réaliser nous avons essentiellement travaillé à partir de matériaux épais pompés transversalement simplement maintenus à l'aide d'un porte échantillon tel que schématisé en figure 1.19.

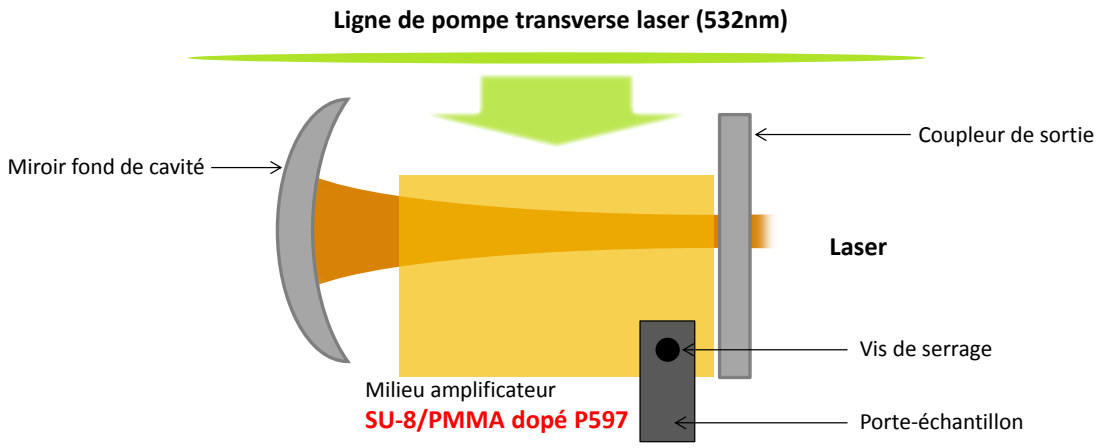


FIGURE *1.19 – Schéma de principe de notre laser en SU-8 dopé pyrrométhène 597 pompé transversalement.*

1.3.2 Pompage d'un barreau de SU-8 dopé

La résine SU-8 est une résine époxy photosensible dite négative. L'un de ses avantages réside en effet dans sa faculté à réticuler sous un éclairage adapté, le plus souvent UV (typiquement 365nm). La mise en forme de motifs structurés est alors particulièrement simple puisqu'il suffit d'exposer la résine à l'aide d'une lampe UV en ayant disposé au préalable un masque opaque "percé" des motifs désirés au-dessus de la résine. Il est possible de réaliser, par cette technique, des structures de quelques micromètres cubes [51], [52], à plusieurs centaines de micromètres cubes [53], [54], [55] sans difficulté. La résine SU-8 est ainsi couramment utilisée pour la réalisation de microsystème électro-mécanique (MEMS) [56]. Une lithographie dite à "deux photons" (à 800nm) est aussi possible mais repose sur un processus non linéaire et donc sur l'utilisation d'un dispositif d'exposition sensiblement différent et nettement moins répandu (un laser *Ti:saphir*). Cette technique

offre des résolutions nettement plus fines de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres tout à fait hors du cadre des travaux rapportés ici. Nous utiliserons pour notre part uniquement des dispositifs de photolithographie UV.
A cette mise en forme facile de couches épaisses s'ajoute une "bonne"[5] transparence indispensable pour une application laser, ainsi qu'une dureté élevée favorable à un polissage optique, nous pouvons aussi ajouter une excellente résistance chimique permettant une utilisation avec de nombreux solvants sans risque. Ces différentes raisons nous ont conduit à privilégier ce matériau pour débuter nos expérimentations, notamment vis à vis du PMMA pourtant très largement utilisé en photonique organique mais dont la mise en forme en couche épaisse est aussi nettement plus complexe qu'une simple photo-lithographie comme nous le verrons par la suite.
La réalisation de l'ensemble des structures à base de résine SU-8 a été effectuée dans la salle blanche du Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM) de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan. Je remercie à ce titre Mélanie Lebental pour m'avoir permis l'accès à ces infrastructures ainsi que Rasta Ghasemi, Joseph Lautru, et Jean-Pierre Lefèvre pour m'avoir formé et encadré à l'utilisation des différents équipements nécessaires à mes expérimentations.

1.3.2.1 Mise en forme d'une couche épaisse de SU-8

Présentation de la résine SU-8
Bien que particulièrement pratique, le choix de la SU-8 n'est pas anodin à plus d'un titre et tout particulièrement lorsque l'on souhaite y dissoudre des molécules tels que nos colorants organiques. Afin de percevoir les éventuels processus contraignants liés à la mise en forme de la SU-8, nous allons présenter ici les différentes étapes de la réalisation d'un milieu en SU-8. Pour notre application, nous avons visé des épaisseurs d'au minimum $e > 500\mu m$ afin de permettre un polissage correct des faces de notre matériau, ainsi qu'une propagation du mode laser sur plusieurs millimètres sans diffraction par les bords. Notre première démarche a alors été de choisir le type de SU-8 à utiliser. En effet, les solutions de SU-8 que nous avons utilisé sont fournies par Microchem et se présentent sous forme d'un mélange de trois composés :

— le monomère SU-8 dont une représentation schématique est proposée en figure 1.20. Cette représentation est une idéalisation de la molécule dans la mesure où celle-ci se présente en réalité sous différentes formes et tailles. En moyenne, ce monomère est constitué de 8 groupements chimiques époxy, ce nombre étant responsable de sa dénomination ;
— un solvant, le cyclopentanone.
— un sel, le triaryl hexafluoroantimonate (tArSF). Ce sel est indispensable puisqu'il permet l'obtention du catalyseur acide de la réaction de réticulation de la SU-8 par photolyse. C'est ce composé qui réagit à l'exposition UV).

Le SU-8 en solution peut se présenter avec des ratios en monomères extrêmement variables (de quelques pour cent à près de 77%) ce qui conduit à des solutions plus ou moins visqueuses. Chaque viscosité est adaptée à l'obtention d'une épaisseur donnée lors du dépôt de la solution de SU-8 qui est généralement effectué par spin-coating (voir Annexe C.1). Les solutions commerciales de SU-8 se trouvent ainsi en multiples variantes référencées

5. Cette notion, comme nous le constaterons, est très relative dans le cas de la SU-8.

selon leur ratio en monomère[6].
Réaliser des épaisseurs supérieures à $500\mu m$ n'est pas habituel et nous avons donc opté pour la solution la plus visqueuse disponible : SU-8 2150. Son ratio en résine de $76,5\%$ permet d'atteindre des épaisseurs de près de $650\mu m$ en théorie, mais nous avons eu des difficultés en pratique à dépasser les $500\mu m$ avec un seul dépôt. Afin d'atteindre plus facilement ces épaisseurs nous avons eu recours à deux méthodes de mise en forme, la première consistait à effectuer plusieurs dépôts successifs les uns sur les autres, alors que la seconde reposait sur l'utilisation d'un moule réalisé en amont. Ces deux méthodes reposent sur le même processus chimique : la photo-réticulation de la SU-8.

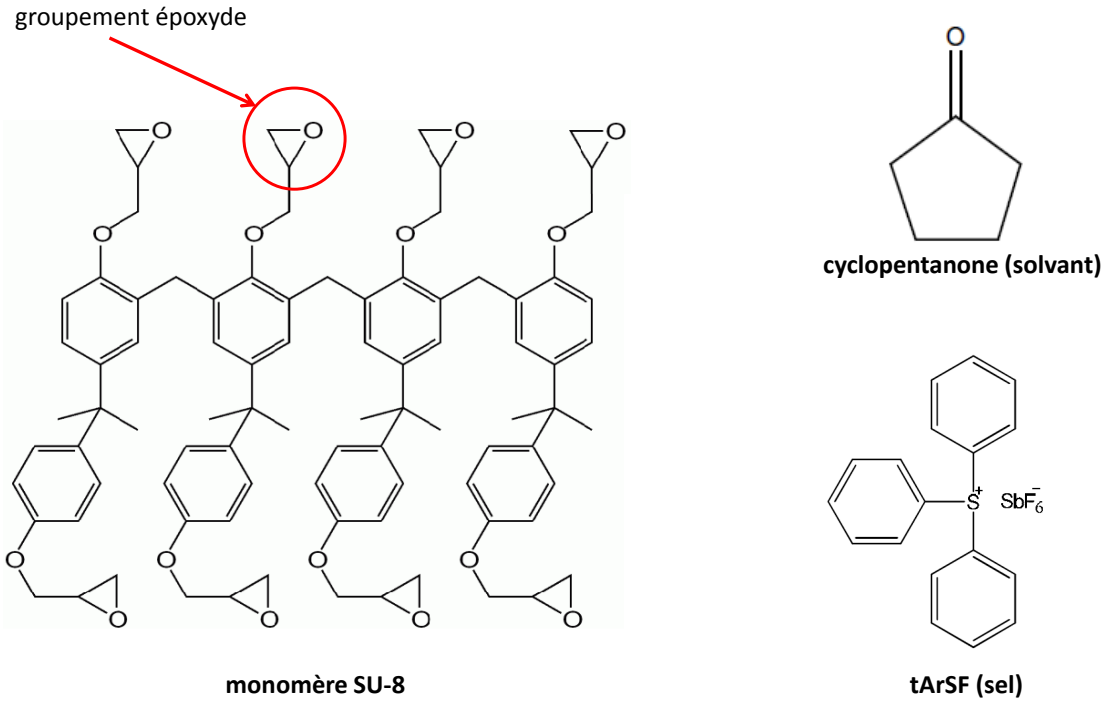


FIGURE *1.20 – Représentation des trois composés présents dans une solution de SU-8 : le monomère SU-8 (à gauche), le solvant (en haut à droite), et le catalyseur acide (à droite).*

Avant de présenter en détails les deux méthodes de mise en forme utilisée, nous allons rapidement expliquer le rôle des différentes étapes du processus de photo-lithographie de la résine SU-8 (voir Annexe C.2). La lithographie de la SU-8 se décompose en étapes :

1. le dépôt de la solution de SU-8 préparée au préalable. Ces dépôts sont généralement réalisés par spin-coating, technique qui consiste à mettre en rotation le substrat sur lequel on aura simplement fait couler une petite quantité de solution. La rotation du substrat permet d'aplanir la solution et de contrôler précisément son épaisseur suivant un abaque "épaisseur/vitesse de rotation" renseigné par le fournisseur pour chaque catégorie de solutions [57], [58].

6. Il est possible de modifier ce ratio en diluant la solution de SU-8 dans du cyclopentanone, et nous aurons d'ailleurs recours à cette méthode dans le dernier chapitre de ce manuscrit. Je conseillerai néanmoins de rester mesuré sur l'ampleur de telles dilutions dans la mesure où leur influence sur l'efficacité du catalyseur reste une interrogation pour moi (le support technique de Microchem ne m'a malheureusement pas donné de réponse claire à ce sujet).

2. la Soft-Bake, qui est une première étape de cuisson dont le rôle est d'évaporer le solvant (ici le cyclopentanone) présent dans la solution. Cette cuisson est réalisée en deux phases avec une première chauffe à $65°C$ suivie d'une seconde à $95°C$. Passer par le premier palier à $65°C$ est particulièrement important lors de la réalisation de film épais puisqu'il permet d'éviter des changements de température trop violents pouvant stresser le matériau. Un Soft-Bake insuffisant peut conduire à des problèmes d'adhérence ainsi qu'à la formation de fissures dans la structure finale [59], [56]. Je retransmet vivement un conseil souvent prodigué dans la littérature qui est d'effectuer le Soft-Bake sur plaque chauffante et non pas dans un four, ce dernier conduisant à la formation d'un film "de résine sèche" en surface empêchant le solvant de s'évaporer correctement. A la fin de cette étape le film est extrêmement visqueux suite à la quasi absence de solvant (environ 5% restant) mais il n'est pas réticulé.
3. la phase d'exposition UV. Comme nous allons le voir par la suite, cette phase permet de créer l'acide catalyseur de la réaction de réticulation à partir du sel tArSF. Nous réaliserons cette exposition à l'aide d'un aligneur de masque (MJB4) fournissant une illumination à $365nm$. Il est nécessaire d'adapter l'énergie avec laquelle est éclairée la résine en fonction de l'épaisseur du film pour qu'une dose suffisante parvienne jusqu'à la base du substrat. Ceci permet d'assurer une bonne adhérence ainsi qu'un rapport de forme élevé de la structure finale [60].
4. la Post-Exposure-Bake (PEB). Cette étape est la phase durant laquelle s'effectue la polymérisation du monomère SU-8. La cinétique de cette réaction est extrêmement lente à température ambiante, il est donc nécessaire de chauffer au-delà de la température de transition vitreuse qui est d'environ $60°C$ avant réticulation [61].
5. le développement réalisé avec un solvant spécifique fournis par Microchem (SU-8 developer qui est une solution de 1-metoxy-2-propyl acetate). Il permet de retirer toute la résine non-exposée et donc non réticulée.
6. le lavage qui, comme son nom l'indique, consiste à retirer les éventuels résidus notamment de solvant et de SU-8 non-réticulé. Nous avons systématiquement utilisé de l'isopropanol pour nos lavages.

L'ensemble des paramètres de ces différentes étapes peuvent être pris directement dans la documentation de Microchem mais il reste indispensable d'adapter et d'optimiser ces paramètres à l'environnement de travail (température ambiante, vieillissement de la solution...). Je tiens par ailleurs à préciser que du fait de l'extrême viscosité de la SU-8 2150 (similaire à un miel très épais), sa manipulation est sensiblement différente de celle des SU-8 moins visqueux (similaires à de l'huile) largement utilisés en micro-électronique.

La réaction de photo-polymérisation

La chimie de réticulation de la SU-8 est une réaction de polymérisation cationique qui repose sur la présence d'un acide de Lewis, l'acide fluoroantimonique ($HSbF_6$). Cet acide est généré par photolyse à partir du sel tArSF selon la réaction présentée ci-dessous (figure 1.21) :

Une fois cet acide généré (exposition UV) et avec un apport thermique suffisant (étape de de PEB), la réaction de réticulation du monomère SU-8 peut avoir lieu. Un schéma

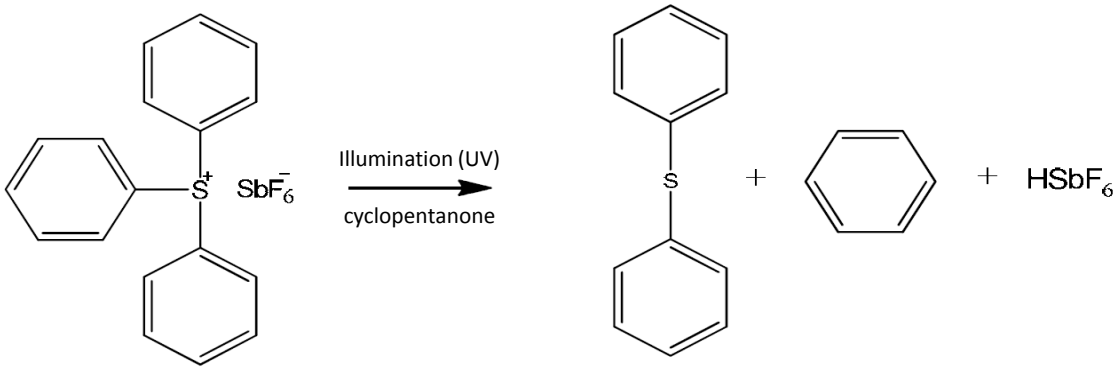


FIGURE *1.21 – Réaction de photolyse du tArSF.*

résumant la réaction est proposé en figure 1.22, où l'acide $HSbF_6$ est simplement noté sous sa forme H^+ ($HSbF_6 = SbF_6^- + H^+$).

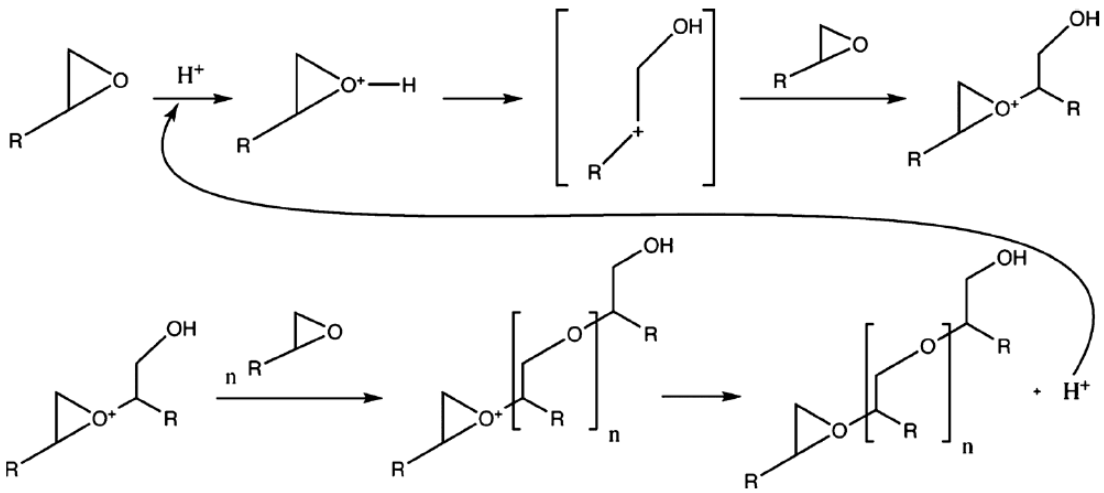


FIGURE *1.22 – Réaction de réticulation de la SU-8 à partir du catalyseur acide $HSbF_6$. Image extraite de l'article de Olziersky et al [62].*

Nous devons ici nous arrêter sur un détail contraignant qui est la présence de l'acide fort indispensable à la polymérisation. En effet, notre objectif n'étant pas simplement d'utiliser la résine SU-8 en tant que telle mais aussi de lui intégrer un colorant, il est impératif que le catalyseur ne réagisse pas préférentiellement avec notre colorant. Au travers de mes échanges avec le LPQM de l'ENS Cachan, il m'a par exemple été rapporté qu'un dopage au DCM était inefficace.
Lors de nos expérimentations à partir de pyrrométhène 597, nous avons considéré qu'en l'absence de variation d'absorbance entre un film de PMMA dopé P5697 et un film de SU-8 dopé P597 de même épaisseur, la photo-polymérisation de la SU-8 n'affectait pas l'absorption de la molécule.

Deux méthodes de mise en forme de la résine SU-8 dopée
Afin de réaliser des couches supérieures à $500\mu m$ nous avons employé deux méthodes la

première étant un double dépôt de SU-8 par spin-coating, et la deuxième étant le coulage dans un moule. Pour chacune de ces méthodes, la première étape consiste à préparer la solution de SU-8 dopé. Nous dissolvons pour cela directement le colorant P597 (en poudre) dans une solution de SU-8 pure en respectant un dopage en masse choisi au préalable pour avoir une absorption précise de notre faisceau sur la future épaisseur "e" de notre milieu. Ayant déjà choisi d'utiliser la résine SU-8 2150 dont le ratio en résine est $\eta_{SU8\ 2150} = 76,5\%$, le calcul du taux de dopage η_{P597} en masse de notre colorant P597 dans cette résine est alors donné par la relation suivante :

$$\eta_{P597} = \frac{m_{P597}}{m_{SU8\ 2150}\ \eta_{SU8\ 2150}} \tag{1.12}$$

Avec m_{P597} la masse de pyrrométhène 597 dissoute et $m_{SU8\ 2150}$ la masse de monomère SU-8.

Afin d'avoir un profil de pompe relativement homogène dans notre matériau, et de minimiser les éventuelles phénomènes parasites tels que de la diffusion par des agrégats, nous avons commencé par travailler avec des taux relativement faibles de l'ordre de $0,016\%$ permettant 47% d'absorption sur $850\mu m$.

Le SU-8 2150 étant extrêmement visqueux, la dissolution a été facilitée par la succession de plusieurs phases d'agitation de $10min$ chacune à l'aide d'un agitateur magnétique entrecoupées par des phases d'ultrasons de $10min$. Une astuce pratique consiste à légèrement chauffer ($\approx 40°C$) la solution pendant la première phase d'agitation, en effet, chauffer la résine diminue fortement sa viscosité améliorant ainsi la dissolution du colorant. Une fois la dissolution terminée, il est nécessaire de laisser la solution dopée au repos plusieurs heures afin de permettre aux bulles d'air présentes de s'échapper.

Mise en forme d'échantillon épais par dépôts multiples

Cette méthode est une adaptation de la méthode la plus couramment utilisée qui consiste à réaliser une couche de résine d'épaisseur contrôlée par spin-coating. La mise en application est relativement simple puisqu'il suffit de déposer la solution précédemment préparée sur un substrat qui sera mis en rotation selon des paramètres suggérés par l'abaque fournie dans la documentation du fournisseur [57]. Ces paramètres de contrôle que sont la vitesse de rotation (rpm), l'accélération (rpm/s) et le temps de rotation (s), doivent en pratique être sensiblement modifiés pour optimiser l'épaisseur du film finalement obtenu. Les paramètres que nous avons utilisés étaient les suivants :

Etape	Accélération (rpm/s)	Vitesse (rpm)	Durée (s)
1	100	500	10
2	250	1000	30

Lors du dépôt de la solution dopée sur le substrat, des bulles d'air peuvent s'introduire dans la couche de SU-8 et rester piégées durant les phases de rotation ce qui conduit à un milieu final inutilisable pour des applications d'optique. Afin d'améliorer considérablement la qualité des couches déposées tout en favorisant la bonne répartition de la solution de SU-8 sur l'ensemble du substrat, je suggère ici aussi de faire chauffer la solution quelques minutes à $\approx 40°C$ avant son dépôt pour spin-coating. Une fois la solution bien répartie sur le substrat, il est nécessaire de la laisser reposer quelques minutes pour qu'elle redescende

à température ambiante et retrouve sa viscosité initiale pour le spin-coating qui suivra. Une fois le spin-coating réalisé, on procède généralement à la lithographie UV présentée au paragraphe précédent, puis au développement.

Dans la littérature [63], les utilisateurs répètent ce processus autant de fois que le nécessite leur application afin de réaliser des couches multiples. Cette méthode semble efficace pour réaliser des structures pour des applications mécaniques mais il n'était pour moi pas clair si une interface entre la première couche déjà réticulée (et donc non dissolvable) et la seconde couche qui la recouvre pouvait être présente. En effet, dans ce même article de Mata *et al* les photos proposées montrent clairement des variations de teintes entre les différentes couches de SU-8 superposées. En conséquence, nous avons légèrement modifié la méthode et procédé au second spin-coating directement après la fin du soft-bake de la première couche (donc avant son exposition UV). J'espérai ainsi profiter d'une légère dissolution du haut du premier dépôt pour obtenir une fusion parfaite des deux couches. Finalement le processus complet était le suivant :

1. la préparation de la solution de SU-8 2150 dopé au pyrrométhène 597 ;
2. la préparation du substrat. Cette étape "optionnelle" a consisté à recouvrir le substrat (un wafer en silicium) d'une couche d'Omnicoat^{TM}. Ce matériau fourni par Microchem permet de retirer notre échantillon de SU-8 massif du wafer pendant l'étape de développement.
3. le spin-coating de la première couche de SU-8 dopé avec les paramètres de la recette décrite plus haut.
4. la soft-bake : $20min$ à $65°C$ puis $120min$ à $95°C$.
5. répétition de 3) et 4) ;
6. l'exposition UV : $970mJ/cm^2$, estimée d'après une extrapolation des données de la documentation Microchem. L'exposition a été réalisées à-travers des masques de forme rectangulaire afin de mettre en forme des barreaux dopés (un film aurait très bien fait l'affaire).
7. le développement du film de SU-8.
8. la dissolution de l'Omnicoat^{TM} pour décrocher les motifs réticulés. On notera que des tests réalisés sur des substrats en verre ont montré un décollement facile des structures après développement sans utilisation d'Omnicoat.

Une fois les échantillons développés, nous les avons fait polir (Thierry Billeton - LPL) sur les futures faces d'entrée et de sortie du mode laser, et nous avons finalement obtenu des résultats encourageants présentés en figure 1.23 :

Les quelques remarques que nous pouvons faire sont d'une part l'épaisseur intéressante de plus de $800\mu m$ atteinte grâce au double coating de deux couches de solution, et d'autre part l'absence d'interface visible dans le matériau. Il est aussi intéressant d'observer l'apport du polissage optique en comparant la qualité de la face latérale qui résulte uniquement de la lithographie UV, avec la face d'entrée-sortie polie par notre opticien. On notera la présence de taches sombres sur deux des coins du barreau, taches auxquelles je n'ai aucune explication si ce n'est éventuellement un impact de la technique de polissage (le barreau a été maintenu par des points de colle à l'intérieur d'un bloc de verre troué). Il est intéressant de rapporter que des observations au microscope optique ont montré que

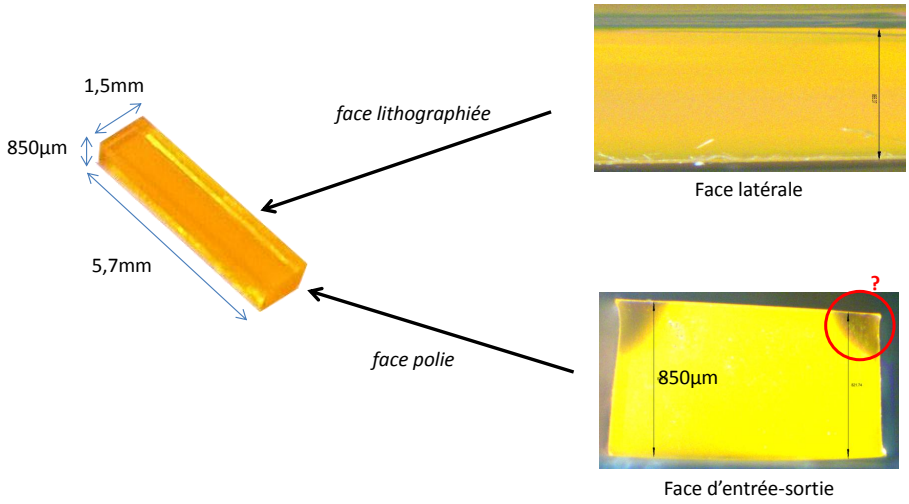


FIGURE *1.23 – Photos d'un barreau de SU-8 dopé P597 mis en forme par double spin-coating et polis sur ces extrémités. Des visuels au microscope de la face latérale et d'une des faces d'entrée-sortie sont aussi proposés.*

la qualité des faces supérieures et inférieures des films réalisés était aussi bonne que celle atteignable après polissage. Ce détail sera l'une des motivations de la mise en place de la seconde méthode de mise en forme que nous allons détailler ici.

Mise en forme par utilisation d'un moule PDMS

La mise au point de cette seconde méthode a été motivé par deux raisons qui était premièrement la possibilité d'éviter le recours à une phase de polissage grâce à un moule aux parois d'excellente qualité optique, et deuxièmement de pouvoir réaliser un grand nombre de barreaux simultanément pour compenser la durée particulièrement longue nécessaire à la mise en forme de dispositifs aussi épais (déplacements à Cachan limités).
L'idée est ici de partir d'un "pré-moule" ayant la forme des barreaux à réaliser qui sera utilisé pour mettre en forme le moule en PDMS (polydiméthylsiloxane) dans lequel sera coulée la solution de SU-8, voir figure 1.24.

Nous sommes parti d'un pré-moule en dural fabriqué par notre atelier de mécanique (Albert Kadajian). Ce pré-moule très facilement réalisable était loin d'avoir une qualité suffisante pour des expériences d'optique mais nous a permis de rapidement vérifier la faisabilité de cette méthode. Le moule est ensuite conçu en coulant directement une solution de PDMS (ratio élastomère/durcisseur de 10/1) sur le pré-moule. Nous avons choisi le PDMS en raison d'une absence d'adhérence de la SU-8 sur ce matériau (il démouille lorsqu'il est déposé sur une telle surface).
Une fois le processus de lithographie terminé, il est ainsi possible de démouler sans effort les barreaux de SU-8 dont la forme et la qualité correspondent alors à celles du moule lui-même. En observant la photo de gauche en figure 1.25, on retrouve bien la qualité du moule en PDMS sur la surface démoulée, notamment à travers la présence des rainures déjà existantes sur le pré-moule en dural. Cette excellente correspondance entre le pré-moule et le moule ainsi qu'entre le moule et les structures finales pourrait *a priori* nous permettre de nous passer d'un polissage dont nous pouvons une fois de plus constater la qualité sur la photo de droite en figure 1.25.

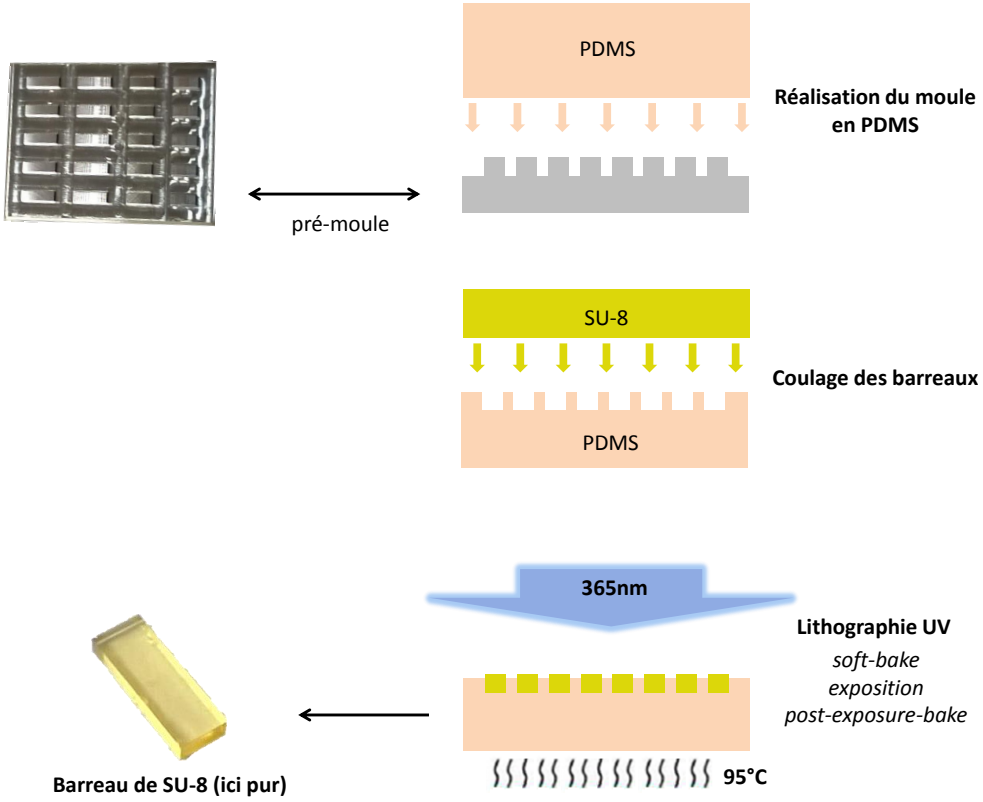


FIGURE *1.24 – Mise en forme de barreau de SU-8 par moulage.*

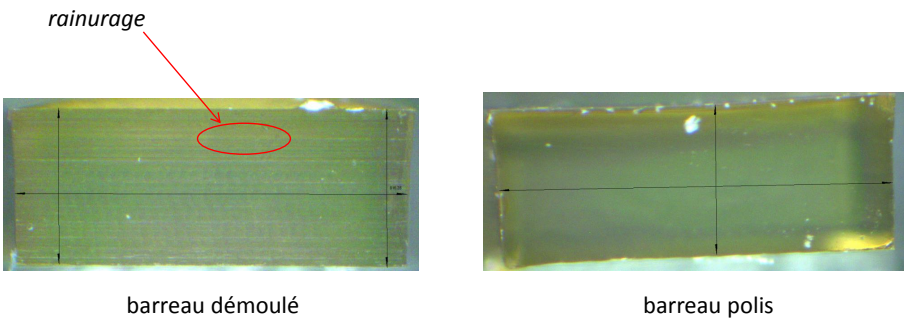


FIGURE *1.25 – Photos de la surface d'entrée-sortie d'un barreau de SU-8 pur réalisé par moulage avec à gauche, un visuel de la surface après démoulage, et à droite, un visuel de surface après polissage.*

Malgré ces premiers constats encourageants, nous n'avons pas poussé plus loin l'utilisation de cette méthode par moulage. En effet, vous n'aurez pas manqué de remarquer la couleur inattendue du barreau de SU-8 pure présenté en figure 1.24. Alors que nous nous attendions à un barreau parfaitement transparent, il est coloré d'une teinte jaunâtre relativement marquée (photo prise sur un support parfaitement blanc). Cette teinte déjà présente par double spin-coating et signe d'une absorption non négligeable dans le bleu, est préoccupante pour l'obtention d'un seuil laser bien que nous recherchions une émission vers des longueurs d'onde plus élevées (vert/rouge) dans notre cas. Comme nous allons le voir, nos craintes se sont vérifiées dès les premiers résultats obtenus à partir des barreaux

réalisés par double spin-coating.

1.3.2.2 Expérimentation du pompage laser

Dès l'obtention des premiers barreaux, nous avons entrepris la réalisation d'un laser pompé transversalement par un laser $Nd{:}YAG$ doublé à $532nm$ (laser Harrier). Le banc de pompage mis en place est schématisé en figure 1.26 avec en vert la pompe travaillée à l'aide d'une lentille cylindrique pour former une ligne pour exciter le milieu amplificateur sur toute sa longueur. Ce dernier est placé à l'intérieur d'une cavité constituée d'un miroir plan (Haute Réflexion - $99,5\%$ - sur la plage $[590, 660]$nm), et d'un miroir concave de rayon de courbure $R = 25mm$ (coupleur de sortie à $99,5\%$ ou 97% de réflexion).

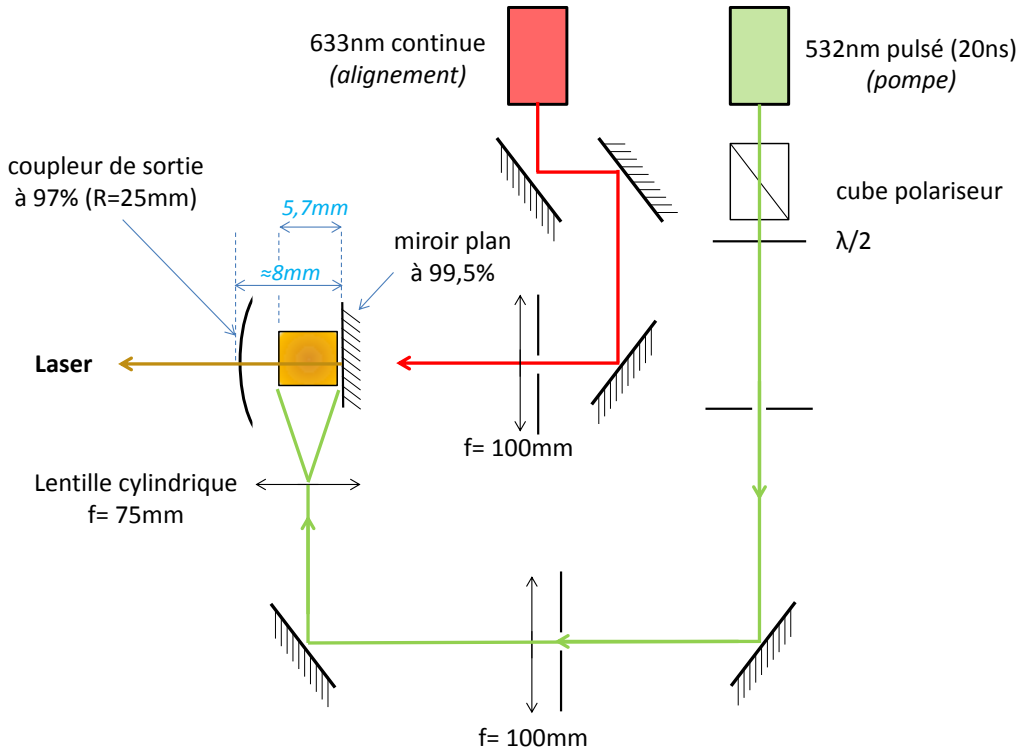


FIGURE *1.26 – Montage expérimental de notre laser SU-8 dopé P597 en pompage transverse. La cavité utilisée était une cavité plan concave.*

Alignement de la cavité

Le parcours rouge schématisé en figure 1.26 représente le faisceau d'alignement orienté horizontalement et dans les environs du plan de la future focalisation de la pompe. Une fois le faisceau d'alignement correctement positionné il nous servira de référence pour l'ensemble de l'alignement.

L'alignement de la cavité se fait alors facilement par autocollimation avec en premier le coupleur de sortie (miroir concave), suivi du milieu amplificateur (placé sur un support de prisme). Nous pouvons ensuite ajuster la position et l'orientation de la ligne de pompe,

la fluorescence du milieu amplificateur étant une aide pratique pour cette opération. Il ne reste finalement plus qu'a aligner le miroir plan de fond de cavité.
Comme pour tout montage laser l'alignement est ensuite optimisé au cours de l'expérimentation.

Résultats laser

Notre laser de pompe génère des pulses de durée $t_{pulse} = 25ns$, à $f = 10Hz$ focalisé sur une ligne de largeur $w = 30\mu m$ (au waist) et de longueur largement supérieure à la longueur de l'échantillon L_{P597} : nous considèrerons le profil de pompe comme homogène sur la longueur de l'échantillon. Dans ces conditions, le seuil le plus bas a été atteint avec la cavité (HR-HR) pour une énergie de pompe mesurée à $E_{seuil} = 12,72\mu J$ (énergiemètre Coherent J8LP-4), soit avec les paramètres définis précédemment, une densité de puissance crête de $D_{seuil} = 298kW/cm^2$ donnée par la relation suivante :

$$D_{seuil} = \frac{E_{seuil}}{t_{pulse}(w \times L)} \tag{1.13}$$

Le spectre mesuré au voisinage du seuil est présenté en figure 1.27 et affiche un pic à $584nm$.

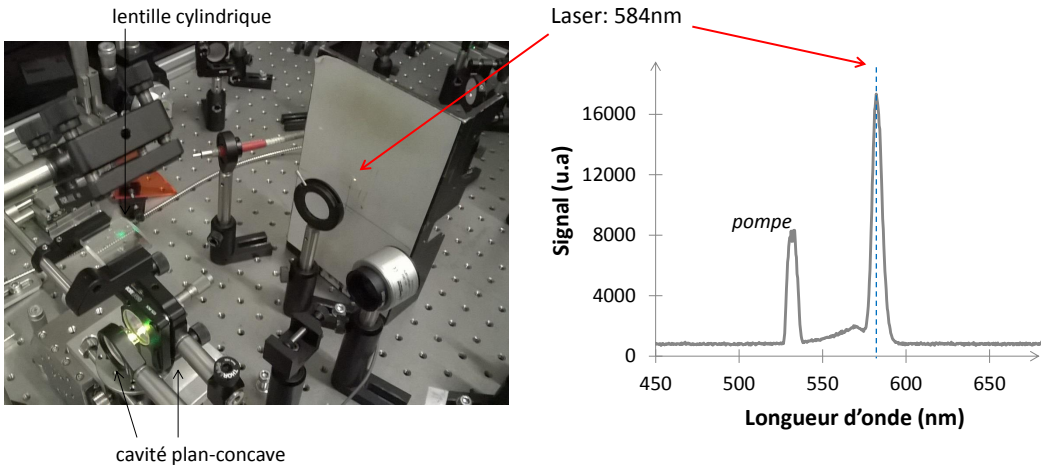


FIGURE *1.27 – A gauche, visuel du laser obtenu à partir d'une cavité plan concave (HR-HR) d'environ 8mm de long. A droite, spectre laser à 584nm.*

Discussion

Le seuil laser obtenu est plus de deux ordres de grandeurs au-dessus de la valeur $3,2kW/cm^2$ initialement anticipée pour le pyrrométhène 597 avec notre modèle simplifié (voir 1.18), comment expliquer un tel écart ?
En premier lieu, nous devons réévaluer les paramètres de notre cavité en tenant tout d'abord compte l'absorption de notre échantillon. Son dopage très faible qui nous permettait de considérer un profil de pompe relativement homogène ne conduit qu'à 47% d'absorption sur l'épaisseur d'environ $850\mu m$ de notre échantillon. Une si faible absorption conduit, malgré l'utilisation de deux miroirs haute réflexion $R_1 = R_2 = 99,5\%$ (contre

un coupleur de sortie à 95% dans notre première simulation), à un seuil deux fois plus élevé à environ $6kW/cm^2$ contre $3,2kW/mm^2$ initialement prévu.
Un autre paramètre que nous avions sous-estimé est l'influence des pertes de Fresnel aux interfaces de notre matériau amplificateur, ces dernières n'étant pas traitées anti-reflet et les faces du barreau réalisé n'étant pas parfaitement parallèles. Les pertes de Fresnel doivent être ajoutées dans le coefficient η qui décrit les pertes de la cavité de la manière suivante :

$$\eta = -ln(R_1 R_2 \times (1-R)^2) \tag{1.14}$$

Avec R le coefficient de réflexion de Fresnel associé à une interface air/SU-8, évalué à partir de l'indice de réfraction de la SU-8 $n_{SU8} \approx 1,6$ [57].
La valeur de la densité de puissance seuil passe à $60kW/cm^2$. L'influence de ce paramètre est donc notable mais ne permet toujours pas d'expliquer l'écart d'un ordre de grandeur encore existant entre nos résultats prévisionnels et nos résultats expérimentaux.

En second lieu, une approximation de notre modèle initial qu'il est possible d'affiner était le calcul approximatif du recouvrement de la pompe avec le mode laser. Dans les faits, le faisceau de pompe est absorbé tout au long de sa traversé de l'épaisseur du milieu amplificateur selon la loi de Beer-Lambert [7] (voir graphique de gauche en figure 1.28) :

$$T = e^{-\alpha_{abs}.z} \tag{1.15}$$

Avec T la transmission de la pompe pour une profondeur z de milieu traversé. α_{abs} représente le coefficient d'absorption linéique du milieu dopé.
De plus, le mode laser (idéalement gaussien) est loin d'occuper l'ensemble du milieu amplificateur comme nous pouvons le voir en figure 1.28. Afin de tenir compte de ce recouvrement, nous avons considéré un gain linéique du milieu amplificateur non plus seulement proportionnel à l'intensité de pompe, mais au recouvrement de la pompe avec le mode laser. Ce gain que nous appellerons gain modal sera calculé pour des tranches (x, y) de milieu amplificateur et noté $g_{mod}(z)$. Le détail complet de ce formalisme est expliqué en Annexe B, mais nous présenterons ici les points clés permettant de compléter notre modèle initial.
Ce gain modal linéique $g_{mod}(z)$ est alors relié au gain maximum du matériau $g_{mat-max}(z)$ dans le plan transverse (x,y) (gain du matériau où l'intensité de pompe est la plus forte) par la relation suivante :

$$g_{mod}(z) = g_{mat-max}(z)\Gamma(z) \tag{1.16}$$

Où $\Gamma(z)$ est le facteur de recouvrement entre le mode laser f_{laser} et le mode de pompe f_{pompe} pour des tranches de milieu amplificateur $(w \times e)$. Le coefficient de recouvrement $\Gamma(z)$ est ainsi donné par la formule suivante :

$$\Gamma(z) = \frac{\iint f_{pompe} f_{laser} dxdy}{\iint f_{laser} dxdy} \tag{1.17}$$

7. Afin d'harmoniser nos notations, la loi de Beer-Lambert ne sera pas exprimée en base 10 comme c'est généralement le cas en chimie mais plutôt sous forme exponentielle, forme plus couramment employée dans les modèles de physique.

En supposant que le profil de pompe est homogène sur toute la longueur du milieu amplificateur (en (z)), le gain matériau est alors constant en (z), c'est-à-dire :

$$g_{mat-max}(z) = g_{mat-max} \tag{1.18}$$

Finalement, en intégrant le gain modal sur la longueur du matériau on obtient :

$$\int g_{mod}(z)dz = g_{mat-max} \int \Gamma(z)dz \tag{1.19}$$

Le terme $\int \Gamma(z)dz$ est donc assimilable à une longueur effective sur laquelle s'applique le gain du matériau en présence d'un recouvrement imparfait de la pompe à le mode laser :

$$L_{eff} = \int_0^L \Gamma(z)dz \tag{1.20}$$

Le calcul du seuil laser effectué précédemment 1.11 est alors modifié de la manière suivante :

$$D = \frac{10^{-4}hc}{2\sigma_{em}\tau_F\lambda_p\eta_{abs}}(\frac{e}{L_{eff}}(2\alpha L + \eta) \tag{1.21}$$

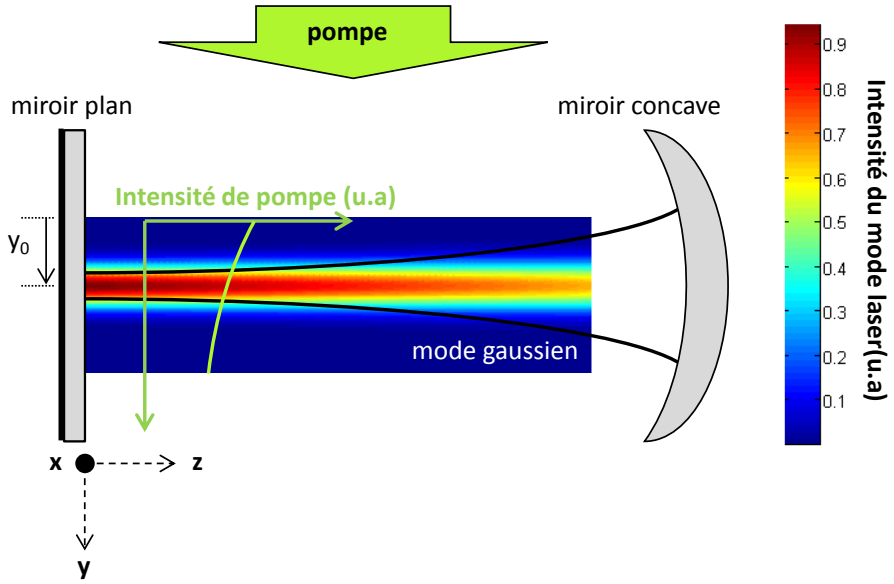


FIGURE *1.28 – Représentation schématique du mode laser ainsi que du profil de pompe dans notre cavité plan concave.*

Pour nos simulations, nous avons par ailleurs considéré que les profils de pompe et du mode laser sont des faisceaux gaussiens. En rappelant que le profil de pompe est supposé constant en (z), il peut être décrit par la relation suivante :

$$f_{pompe} = \frac{w_{p0}}{w_p(y)} e^{-2\frac{x^2}{w_p(y)^2}} \times e^{-(\alpha_{abs}+\alpha)y} \tag{1.22}$$

Où w_{p0} est le waist minimal du faisceau de pompe, $w_p(y)$ le waist en différents points de l'épaisseur du matériau, α_{abs} le coefficient d'absorption et α le coefficient de pertes

linéiques de la matrice de SU-8 supposé indépendant de la longueur d'onde.
Nous avons focalisé notre ligne de pompe de façon à avoir au minimum un waist de $60\mu m$ (sur plus d'un centimètre dans l'autre dimension).
Le profil du mode laser $f_{laser}(x, y, z)$ est lui assimilé à un faisceau gaussien classique se propageant selon (z), soit :

$$f_{laser} = \frac{w_{l0}}{w_l(z)} e^{-2\frac{x^2+y^2}{w_l(z)^2}} \tag{1.23}$$

Où w_{l0} est le waist minimal du mode laser et $w_l(z)$ le waist du laser en différents points de la longueur du milieu amplificateur.
Notre cavité plan-concave est dimensionnée de façon à avoir un waist de $\approx 47\mu m$ placé sur le miroir plan.
Par ailleurs, il est difficile de connaître exactement la position du mode dans le milieu amplificateur, autrement dit la valeur de y_0 sur la figure 1.28. Nous effectuerons ici les calculs pour deux positions, l'une étant le milieu de l'épaisseur du milieu amplificateur (ici $425\mu m$) et l'autre étant telle que l'extrémité du waist soit à $100\mu m$ de la face du milieu amplificateur (soit $y_0 = 140\mu m$), limite au-delà de laquelle nous estimons être perturbé par les pertes par diffractions sur les bords (pertes complexes à évaluer).

En utilisant ces paramètres ainsi que les paramètres de notre situation expérimentale, c'est-à-dire un milieu amplificateur dopé en pyrrométhène 597 tel que 47% de la pompe soit absorbée sur l'épaisseur $e = 850\mu m$ du barreau de SU-8 de longueur $L = 5,7mm$, ainsi qu'un coefficient de pertes linéiques de $0.02cm^{-1}$, nous pouvons réévaluer la densité de puissance seuil D qui est alors comprise dans l'intervalle $[18; 24]kW/cm^2$ respectivement pour $y_0 = [150; 425]\mu m$. Le recouvrement "théorique" de notre mode de pompe avec le mode laser étant bon suite à notre dopage particulièrement faible, nous obtenons une densité de puissance seuil plus faible que précédemment qui nous éloigne encore de notre seuil expérimental de $298kW/cm^2$. Ces phénomènes seuls ne permettent donc pas de modéliser correctement notre cavité.

Finalement, l'un des paramètres que nous n'avons pas réévalué ici est le coefficient de pertes linéiques de notre matrice SU-8. Ce coefficient est potentiellement beaucoup plus grand que ne le suggérait la transparence annoncée de la résine en raison de la teinte jaunâtre que nous avions observé en figure 1.24. Nous allons donc maintenant mesurer l'impact de ce changement de teinte et mettre en évidence une transmission de la SU-8 préjudiciable à l'obtention d'un seuil laser accessible.

Le brunissement de la résine SU-8
Ce phénomène que nous nommerons ici "brunissement" de la résine a été rapporté à plusieurs reprises dans la littérature [64], [65]. Bien que peu préoccupant sur de faibles distances, la teinte très marquée de nos échantillons de plus de $800\mu m$ semble indiquer que l'absorption par la matrice de SU-8 est loin d'être négligeable à nos échelles. Afin d'étudier un peu plus ce phénomène, nous avons réalisé une série de mesures sur un film pure de $240\mu m$ en augmentant progressivement la dose d'exposition.

Les résultats présentés en figure 1.29 montrent clairement une chute de transmission avec l'énergie d'exposition jusqu'à obtenir une coloration presque brune du matériau. Alors

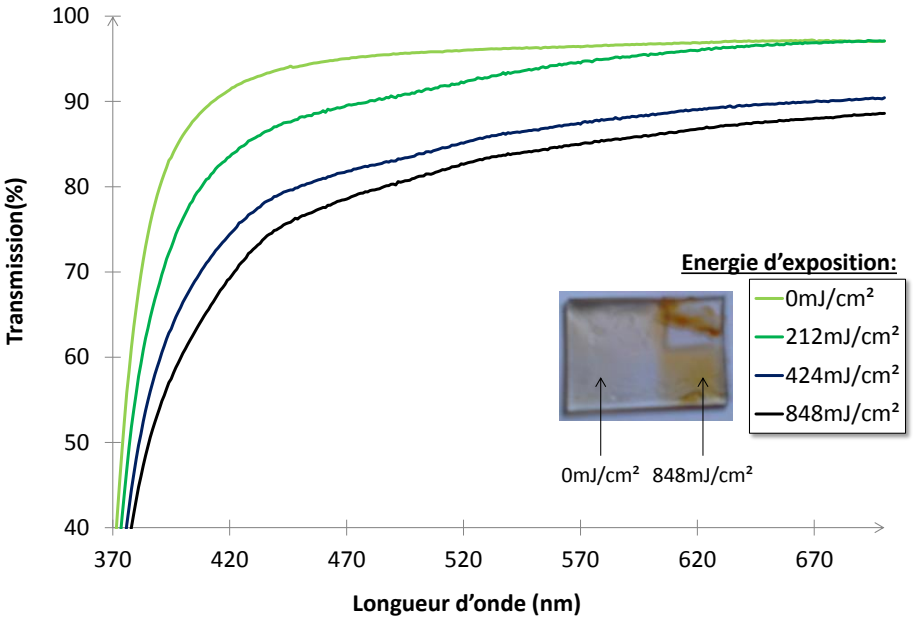


FIGURE *1.29 – Transmission d'un film de SU-8 2150 pur de* $240\mu m$ *d'épaisseur exposé à des doses variables d'éclairage à* $365nm$.

qu'avant exposition la transmission est stable au-dessus de $450nm$ (seules les pertes de Fresnel sont visibles), la transmission à $584nm$ passe de 95% sans exposition à 85% pour $848mJ/cm^2$ d'illumination, autrement dit, ce brunissement affectera notre effet laser. Ces mesures ont été effectuées à titre qualitatif dans nos locaux dans des conditions différentes de la réalisation des barreaux. Afin de relever une valeur de pertes linéiques la plus proche possible du barreau utilisé en tant que milieu amplificateur, nous avons mesuré la transmission d'un faisceau à $633nm$ (laser Hélium-Néon) sur un barreau de $5,7mm$ de SU-8 pur. Les pertes linéiques mesurées s'élevaient à $0,33cm^{-1}$ soit deux ordres de grandeurs de plus que la valeur que nous avions initialement choisie.
Afin de comprendre l'impact d'une telle absorption par notre matrice organique, nous avons relancer notre simulation en remplaçant la valeur initiale de $0.2m^{-1}$. L'intervalle des seuils simulés précédemment de $[18;24]kW/cm^2$ augmente alors à $[77;97]$, soit une multiplication de presque un facteur quatre ce qui souligne le caractère limitant de la mauvaise transparence de la SU-8 pour notre application. Ces résultats sont dans l'ordre de grandeur du seuil de $298kW/cm^2$ mesuré mais la présence d'un facteur trois d'écart reste perturbante. Trois sources d'incertitudes peuvent expliquer cette différence :

— la dégradation du matériau organique au cours des expérimentations suite aux expositions répétées. Malgré l'utilisation d'une fréquence de répétition relativement faible de $100Hz$ pour contrôler la pompe, les densités de puissance incidente élevées finissent par photo-blanchir le matériau ;
— l'influence des pertes par diffraction sur les bords du milieu amplificateur. Ces dernières sont de plus en plus significatives à mesures que le mode laser est proche des faces de notre barreau ;
— le recouvrement du mode de pompe avec le mode laser qui est certainement moins bon qu'estimé théoriquement. Le choix d'un mode de pompe adapté au mode laser nous permet de maximiser l'efficacité de notre pompage mais rend aussi notre montage plus sensible à des paramètres de réglage tels que la position du mode

laser dans le milieu amplificateur (peu influent ici du fait de notre faible dopage), mais aussi l'orientation de la ligne de pompe par rapport au mode laser qui vient s'ajouter au réglage des miroirs de cavité.

En résumé, ces expériences sur la résine SU-8 ont mis en évidence deux sources de pertes majeures que sont d'une part les pertes de Fresnel qui pourront être corrigées simplement (inclinaison du matériau à Brewster, dépôt d'un traitement anti-reflet) et la transparence moins bonne qu'espérée de la SU-8.

1.3.3 Pompage de milieux en PMMA dopés

Puisque la SU-8 apparaît comme un matériau trop absorbant pour réaliser un laser efficace, nous nous sommes orientés vers un polymère particulièrement courant en photonique organique, le PMMA (polyméthacrylate de méthyle). Plus connu sous le terme de Plexiglas, le PMMA est utilisé pour toutes sortes d'applications et notamment pour la fabrication de plaques transparentes dans le visible. En effet, sa transmission relativement élevée dans le visible associée à un faible coût de fabrication en fait un matériau bien adapté aux applications de photonique organique et notamment la réalisation de fibres optiques organiques[66], [67].

Synthèse d'échantillon massif de PMMA

Bien que le PMMA soit facile à déposer pour former des couches de quelques centaines de nanomètres jusqu'à plusieurs microns [68] par spin-coating de solutions commerciales, la mise en forme de matériaux massif de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur nécessite le passage par une synthèse directe du polymère à partir de son monomère.

N'ayant ni les connaissances ni le matériel nécessaire à la synthèse de polymère, nous avions initialement exploré une méthode consistant à couler une solution de PMMA dans un moule, le tout étant ensuite laissé à température ambiante jusqu'à évaporation complète du solvant de notre solution commerciale (l'anisole). Bien que cette méthode ait effectivement permis d'atteindre des épaisseurs conséquentes avoisinant les $500\mu m$, le PMMA a tendance à monter aux parois du moule par capillarité ce qui conduit à une perte de matière significative. De plus, les échantillons réalisés ont systématiquement présenté un bombement (forme en fond de bouteille) rendant impossible leur utilisation en pompage transverse.

C'est grâce à la bonne volonté de Yann Molard (équipe Chimie du solide et matériaux de l'institut des sciences chimiques de Rennes) qui a répondu favorablement à ma demande d'une formation rapide, que nous avons pu expérimenter ce matériau sur notre montage laser en pompage transverse. L'un de ses sujets d'étude est en effet la réalisation de copolymères luminescents à base de PMMA notamment à travers l'incorporation de nanoparticules inorganiques [69], [70]. Je remercie très chaleureusement Yann Molard pour avoir pris une semaine de son temps pour me former et m'aider à la synthèse de PMMA dopé dans ses locaux.

La synthèse de PMMA que nous avons réalisé a été effectuée à partir du monomère de méthacrylate de méthyle (MMA) stabilisé. Les différentes étapes de processus sont les

suivantes :

1. la distillation du MMA stabilisé afin d'éliminer le stabilisant ($\approx 350°C$).
2. la préparation d'un mélange de MMA avec de l'AIBN. L'AIBN (azobisisobutyronitrile) est un amorceur radicalaire qui va permettre la polymérisation radicalaire du MMA en PMMA. Il est important de noter que la décomposition de l'AIBN conduit à la production de diazote, nous veillerons ainsi à conserver un trou de dégazage au cours de la future synthèse. Notre dosage était de $93mg$ d'AIBN pour $50mL$ de MMA, soit une concentration molaire de $0,2\%$. Un passage de $10min$ dans un bain d'ultrasons permet d'obtenir une solution parfaitement homogène utilisable pour la synthèse.
3. le dopage en colorant du mélange MMA/AIBN. Nous avons effectué un dopage en P597 η_{P597} de $3.10^{-2}\%$ suivant la relation :

$$\eta_{P597} = \frac{m_{P597}}{m_{MMA}} \tag{1.24}$$

   Avec m_{P597} la masse de pyrrométhène et m_{MMA} la masse de monomère.
   Le dopage final sera en principe plus élevé, une partie du monomère (MMA) s'évaporant durant la synthèse du polymère.
4. Synthèse thermique du PMMA. Notre solution est d'abord placée dans un ballon chauffé au bain marie à $70°C$ pendant 1h30. Le ballon est bouché avec seulement un trou de dégazage pour permettre au diazote de s'échapper sans perdre trop de MMA (très volatile). A la suite de cette étape permettant à l'AIBN d'amorcer la réaction, la solution est versée dans les contenants dans lesquels le polymère sera moulé. Ces derniers sont placés dans une étuve pendant 24h à $60°C$
5. Il ne reste plus qu'à démouler nos échantillons massifs de PMMA dopé. Une immersion dans un récipient d'eau est une astuce relativement efficace pour décoller la structure que l'on peut alors retirer presque intacte de son contenant.

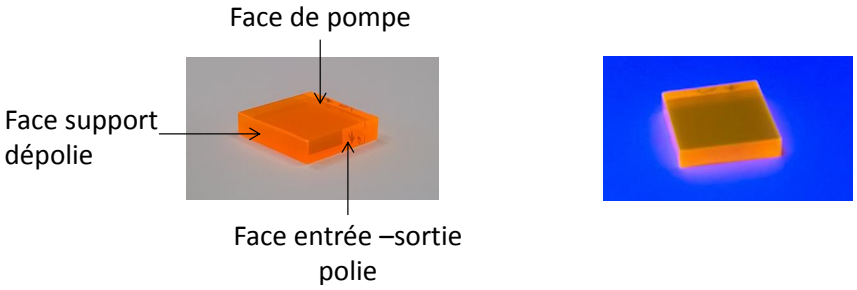


FIGURE *1.30 – Photo d'un des échantillons de PMMA dopé P597 synthétisé à Rennes et poli au LPL. A gauche sous éclairage naturel et à droite sous éclairage UV.*

Les échantillons finalement obtenus étaient d'une excellente qualité comme nous pouvons le voir sur les photos affichées en figure 1.30. Les faces d'entrée-sortie du mode laser ont été repolies par T. Billeton au LPL en raison de légers défauts créés lors du retrait. Les grandes faces n'ont pas été retouchées et sont d'une excellente qualité : optimiser la technique de synthèse dans des moules adaptés pourrait permettre d'éviter le polissage du matériau.

Résultats expérimentaux

Les expérimentations ont été menées sur un montage identique à celui présenté précédemment dans le cadre de l'étude de barreaux en SU-8. Le seuil mesuré sur un barreau de $5,6mm$ de long absorbant 74% de la pompe sur $500\mu m$ s'élevait à environ $23kW/cm^2$ (ou encore $17kW/cm^2$ absorbée) et était associé aux résultats présentés en figure 1.31.

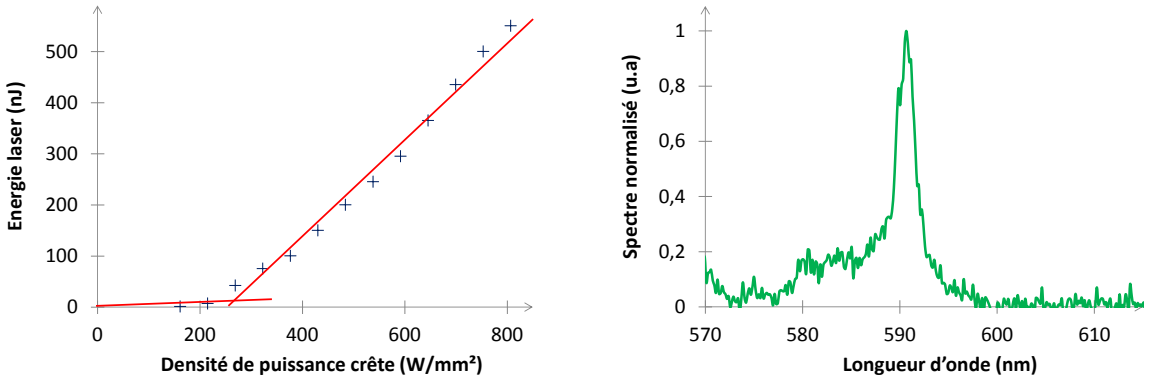


FIGURE *1.31 – A gauche, évolution de l'énergie laser en fonction de la densité de puissance crête. A droite, spectre du faisceau laser.*

Ce résultat est nettement meilleur que les $298kW/cm^2$ obtenus précédemment à partir de notre barreau de SU-8. Nous noterons un rendement relativement faible de 2% lié à notre cavité constituée de deux miroirs HR, miroirs qui offrent en contre-partie un seuil relativement faible. La diminution du seuil de près d'un ordre de grandeur est permise en partie par un coefficient de pertes dans le PMMA nettement plus faible que dans la SU-8 puisque nous avons mesuré $\alpha = 0,034cm^{-1}$ dans notre milieu. Cette mesure a été effectuée dans le matériau dopé à l'aide d'un laser He-Ne à $633nm$ donc en principe non absorbé par le pyrrométhène 597.

En adaptant les paramètres de notre simulation à ce matériau, c'est-à-dire en considérant un milieu amplificateur en PMMA dopé P597 de $5,6mm$ de long et absorbant 74% de la pompe sur son épaisseur de $500\mu m$, nous prévoyons un intervalle de seuils $[10;14]kW/cm^2$ respectivement pour l'intervalle de position y_0 du mode laser $[150;250]\mu m$. Ces valeurs sont relativement proches du seuil expérimental de $23kW/cm^2$ aux incertitudes près déjà mentionnées dans le cas de la SU-8. Comparons maintenant ces valeurs à ce qu'elles seraient pour de la SU-8, c'est à dire en utilisant des paramètres de dimensionnement identiques si ce n'est que le PMMA d'indice $n_{PMMA} \approx 1,5$ et de pertes linéiques $\alpha = 0,034cm^-1$ est remplacé par de la SU-8 d'indice $n_{SU8} \approx 1,6$ et de pertes $\alpha_{SU8} = 0,33cm^{-1}$. Nous obtenons alors l'intervalle de densités de puissance seuil $[39;52]kW/cm^2$ presque quatre fois plus élevés que pour le PMMA ce qui traduit bien l'intérêt d'optimiser le matériau utilisé en tant que milieu amplificateur.

Finalement nous pouvons estimer quels seraient ces seuils en supposant une correction parfaite des pertes de Fresnel, qui nous l'avons vu sont particulièrement délétère dans notre montage. Ces valeurs calculées pour un milieu amplificateur de $500\mu m$ d'épaisseur, de $5,7mm$ de long, et pour une absorption de 74% du pyrrométhène 597 sont résumées dans la figure 1.32.

Bien que nettement plus efficace que la SU-8 grâce à des pertes linéiques plus faibles,

	- Mode laser centré y_0=250µm - Pertes de Fresnel	- Mode laser décentré y_0=150µm - Pertes de Fresnel	- Mode laser décentré y_0=150µm - Sans pertes de Fresnel
D_{seuil}(SU-8) (kW/cm²)	52	39	28
D_{seuil}(PMMA) (kW/cm²)	14	10	4

FIGURE *1.32 – Résumé des seuils lasers simulés $D_{seuil}(SU-8)$ et $D_{seuil}(PMMA)$ respectivement pour des milieux amplificateurs en SU-8 et en PMMA dopés en pyrrométhène 597.*

notre échantillon en PMMA ne nous permet toujours pas d'atteindre des performances accessibles à notre architecture de pompage par LED. En effet, avec le dimensionnement actuel de notre architecture, le seuil que nous pouvions espérer s'élève à $4kW/cm^2$ soit quatre fois plus que l'émittance[8] de $1kW/cm^2$ accessible à partir de notre module de pompage par LED.

1.3.4 Conclusion sur le pompage direct par LED

Réaliser des lasers à partir de matériaux organiques nous impose de pomper nos milieux amplificateurs en régime pulsé avec des durées de pulses inférieures $100ns$. Dans ces conditions, nous avons pu mettre en place une architecture de pompage par LED qui, pulsée à $20ns$, fournie des pulses d'environ $1kW/cm^2$ de densité de puissance crête, valeur à l'état de l'art [71] sur laquelle nous évaluons la faisabilité de nos architectures laser.
Nos premières expérimentations réalisées sur un colorant laser, le pyrrométhène 597, dissous dans une matrice de SU-8, ont montré que les seuils lasers étaient plus de deux ordres de grandeurs au-dessus des $1kW/cm^2$ de référence. Bien que des travaux rapportent déjà l'étude de dispositifs en SU-8 d'une centaine de microns [72], mettre en forme des couches de plusieurs centaines de microns d'épaisseur pour réaliser des dispositifs optiques n'est pas courant et a mis à jour un défaut particulièrement néfaste à l'émission laser. En effet, cette résine s'est révélée absorbante dans le visible avec des pertes linéiques de près de $0,33cm^{-1}$ rendant ce matériau inadapté à l'obtention d'un seuil laser suffisamment bas dans notre architecture à pompage transverse. Afin de palier à ce défaut, nous avons décidé d'expérimenter une matrice en PMMA dont la réalisation nécessite une polymérisation *in situ* dans des moules. Bien que les performances fussent meilleures, les seuils d'environ $10kW/cm^2$ restent un ordre de grandeur plus grands que les seuils accessibles à un pompage direct par LED : une architecture laser aussi simple est inefficace.

Plusieurs options sont alors possibles pour tenter d'améliorer notre système :
— Utiliser des matériaux dont la transparence est encore supérieure au PMMA que nous avons nous même synthétisé. Gagner un ordre de grandeur sur le coefficient de pertes linéiques nous ferait passer tout juste sous le seuil symbolique de $1kW/cm^2$ ce qui reste limite du fait de l'incertitude sur les sources de pertes additionnelles. Nos compétences limitées en chimie de synthèse ne nous permettait pas d'envisager une optimisation du matériau ;

8. L'émittance est aussi appelée excitance.

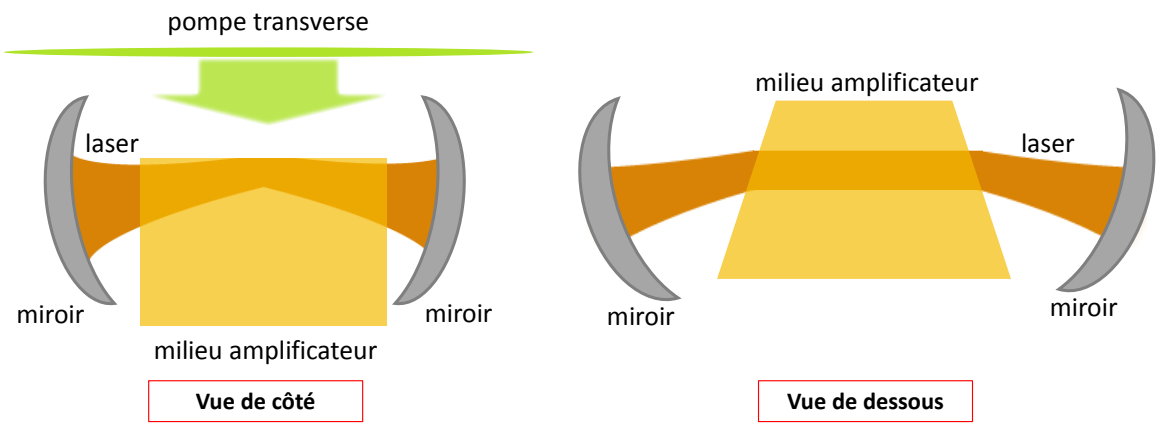


FIGURE *1.33 – A gauche, vue de côté d'une architecture avec réflexion du mode laser sur la face supérieure du milieu amplificateur. A droite, vue de haut de la même architecture dont le milieu amplificateur est taillé à Brewster.*

— Améliorer la performance de la source de pompe. Ceci passe par une architecture parfaitement adaptée au pompage de LED en régime nanoseconde [73], c'est-à-dire non seulement des drivers générant des impulsions de courant suffisamment courtes et suffisamment puissantes, mais aussi une connectique adaptée au pilotage de LED pour éviter la problématique des temps de descente exagérément longs. Ces points relève du domaine de recherche de l'électronique rapide qui n'est pas le nôtre ;

— Modifier la cavité laser afin de diminuer les seuils nécessaires. Sans revenir sur notre choix de cavité externe déjà évoqué plus tôt (cf 1.1.3), il est encore possible d'optimiser notre architecture existante notamment en optimisant le recouvrement du mode laser par le faisceau de pompe. Cette problématique peut être adressée par le dimensionnement de la cavité notamment au travers du choix du taux de dopage, ou encore en rapprochant le mode laser de la face pompe. Il faudra alors être particulièrement attentif aux phénomènes de diffraction qui risquent d'être fortement préjudiciables ce qui nécessite une modification de la forme de la cavité elle-même. Une solution intéressante serait par exemple de reprendre l'approche proposée par Damzen *et al* [74], [75] qui consiste à faire "lécher" le mode laser sur la surface pompée pour maximiser le recouvrement sans pour autant diffracter le faisceau (voir figure 1.33). Ajouter des prismes anamorphoseurs pour grossir le mode laser de façon à ce qu'il soit adapté à la surface de pompe des LED, et tailler les faces d'entrée et de sortie du milieu amplificateur à Brewster pour supprimer la réflexion de Fresnel aux interfaces sont aussi des améliorations possibles ;

— Augmenter la densité de puissance disponible à partir de nos LED commerciales.

C'est cette dernière option que nous avons choisi d'étudier et que nous allons développer dans la partie suivante. Comme nous le verrons, augmenter la densité de puissance de nos LED qui sont des sources lumineuses lambertiennes ne peut être réalisé à l'aide d'un système optique linéaire (lentille, miroir...) en raison de la loi de conservation de la luminance. Dépasser cette limitation fondamentale nécessitera l'usage d'un dispositif particulier issu du domaine photovoltaïque : le concentrateur luminescent.

Chapitre 2

Les concentrateurs luminescents : une source pour l'illumination

Le chapitre précédent nous a montré les limites d'une utilisation directe des LEDs. Malgré des performances en constante progression l'éclairement actuellement disponible ne permet pas un dépassement aisé des seuils lasers de nos architectures. La question qui se pose alors est : Comment augmenter l'éclairement en sortie des LED ?
En utilisant un rayonnement spatialement cohérent comme source de pompage (typiquement un laser), il est possible de focaliser ce rayonnement par ajout d'un dispositif d'imagerie comme une simple lentille afin d'augmenter la puissance par unité de surface disponible selon la relation usuelle :

$$\omega_0' = \frac{\lambda f}{\pi \omega_0} \tag{2.1}$$

Avec ω_0 le rayon du waist dans le plan focal objet de la lentille de focale f, ω_0' le rayon du waist image dans le plan focal image, et λ la longueur d'onde considérée.

En revanche, augmenter l'éclairement d'une source lambertienne telle qu'une de nos LED à l'aide d'un système d'imagerie est impossible comme nous allons le démontrer dans la première partie de ce chapitre. La seule solution est l'utilisation du système dit de concentrateur luminescent (LC). Nous montrerons que cette technologie initialement utilisée dans le domaine photovoltaïque sous le terme de concentrateur solaire luminescent (LSC-luminescent solar concentrator) peut être appliquée à des sources lambertiennes afin d'en augmenter l'émittance en utilisant un montage similaire à celui schématisé en figure 2.1).

Après avoir présenté les notions théoriques nécessaires à l'étude physique des concentrateurs luminescents, nous montrerons qu'à la différence d'une application solaire où l'objectif se limite à collecter un maximum de rayonnement pour qu'il soit capté par des cellules photovoltaïques, nous chercherons pour notre part à extraire la lumière émise par notre association "LED-concentrateur" pour pouvoir l'utiliser en tant que dispositif de pompage, ou encore comme une source d'éclairage en champ lointain.
Extraire le rayonnement d'un milieu émetteur, c'est-à-dire limiter le piégeage du rayonnement lié à la réflexion à l'interface "milieu émetteur/air", est un problème majeur dont

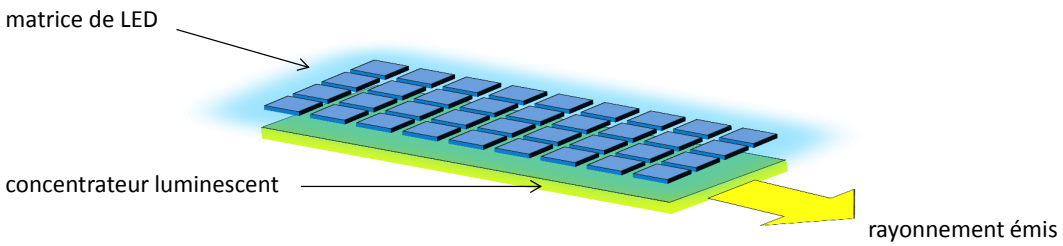


FIGURE *2.1 – Schéma du montage de principe de l'associtation LED-concentrateur luminescent.*

nous verrons les conséquences pratiques au travers de résultats expérimentaux mesurés à partir de concentrateurs luminescents monocristallins en Ce:YAG. Bien que peu explorée dans la littérature ayant attrait aux LC, l'extraction du rayonnement lumineux est une problématique bien connue de la recherche sur les dispositifs émetteurs tels que les LED, les OLED, ou encore les scintillateurs, et nous nous en inspirerons pour la conduite de nos travaux.
Nous utiliserons à cette occasion un formalisme analytique simple et pratique permettant de comprendre la physique des rayons piégés. Nous illustrerons son application grâce à l'étude expérimentale d'optimisations simples de nos concentrateurs cristallins pour en améliorer le rôle en tant qu'augmentateur de brillance de nos LED. Nous complèterons systématiquement ces résultats avec des prévisions simulées obtenues par le biais d'un logiciel commercial de tracé de rayons LightTools®.
Afin de marquer la différence entre le concentrateur luminescent comme source lumineuse et le concentrateur solaire luminescent (LSC) qui est un module de collecte, nous serons amenés à introduire une nouvelle dénomination : le concentrateur luminescent pour l'illumination (LCI).

2.1 Augmenter la densité de puissance des LEDs

2.1.1 Une barrière théorique : La loi de conservation de la luminance

2.1.1.1 Rappel des bases de photométrie

Une diode électroluminescente, à la différence d'un laser, est une source incohérente dite lambertienne et uniforme : sa luminance L est constante angulairement et spatialement sur l'étendue de sa surface émissive.

A partir des notations usuelles (figure 2.2) la luminance L d'une source émettant un flux élémentaire d^2F dans un pinceau d'étendue géométrique d^2G, dans l'air, est définie comme :

$$L = \frac{d^2F}{d^2G} \tag{2.2}$$

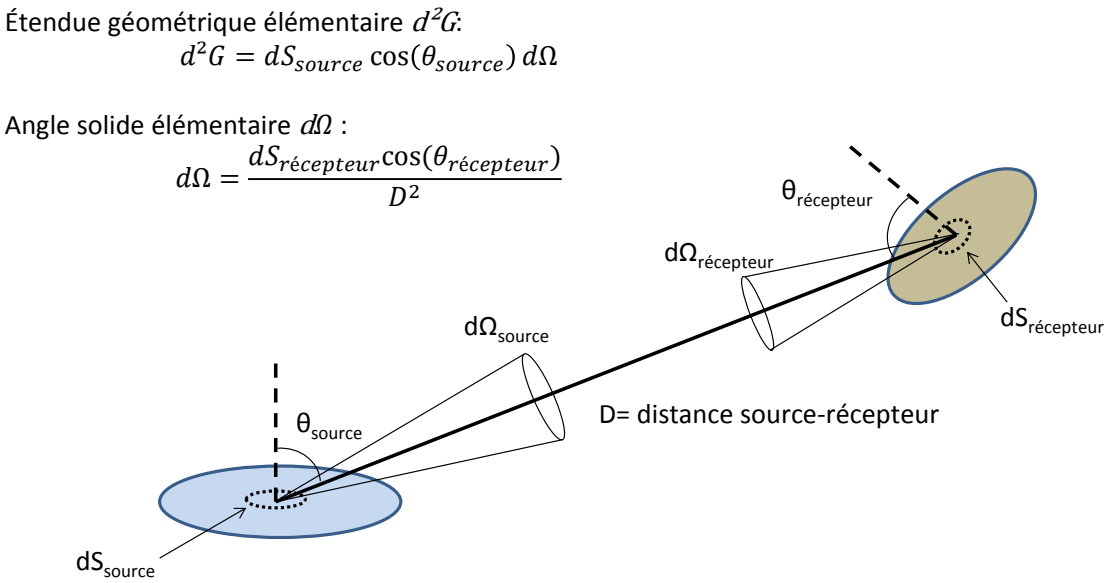


FIGURE 2.2 – *Présentation des notations usuelles de radiométries.*

Afin de pouvoir démontrer nos assertions sur l'éclairement reçu par une surface éclairée par une source lambertienne nous allons chercher à exprimer l'éclairement à l'aide de la luminance L définie précédemment. Nous commencerons pour cela par calculer l'éclairement E_0 sur une surface accolée à cette source ce qui revient à calculer son émittance. Partons du cas général d'une source quelconque d'élément de surface dS_{source} émettant un flux élémentaire dF. Son émittance M est définie par :

$$M = \frac{dF}{dS_{source}} \tag{2.3}$$

Nous pouvons facilement faire apparaître la luminance L à partir de la définition 2.2 et en exprimant dM, la contribution à l'émittance totale M d'un pinceau élémentaire d'étendue géométrique d^2G :

$$dM = \frac{Ld^2G}{dS_{source}} \tag{2.4}$$

Pour une source plane et uniforme spatialement l'émittance peut être intégrée sur l'angle solide Ω selon l'expression suivante :

$$M = \int_\Omega L(\theta,\phi)\cos(\theta)d\Omega \tag{2.5}$$

La luminance étant en plus uniforme angulairement ($L(\theta,\phi) = L_0$), on obtient :

$$M = \int dM = L_0 \int_\Omega \cos(\theta)d\Omega \tag{2.6}$$

En exprimant l'angle solide élémentaire $d\Omega$ en coordonnées sphériques (θ,ϕ) :

$$d^2\Omega = \sin(\theta)d\theta d\phi \tag{2.7}$$

L'émittance intégrée sur un demi-espace s'exprime ainsi :

$$M = L_0 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta d\phi \tag{2.8}$$

L'émittance d'une source lambertienne de luminance L_0 est donc :

$$M = L_0 \pi \tag{2.9}$$

Cette valeur correspond aussi à l'éclairement E_0 reçu par une surface accolée à cette source, et constitue le maximum dont nous montrerons qu'il ne peut être dépassé.

Afin de compléter la base théorique nécessaire aux démonstrations qui vont suivre nous pouvons calculer quel serait l'éclairement reçu cette fois par une surface éloignée de notre source lambertienne. En notant dF le flux élémentaire reçu par la surface, l'éclairement est par définition :

$$E = \int \frac{d^2F}{dS_{récepteur}} \tag{2.10}$$

En reprenant l'équation 2.2, il peut aussi s'exprimer à partir de la luminance L_0 constante de la source lambertienne et de l'étendue géométrique G définie par la surface d'émission et la surface de réception :

$$E = L_0 \int \frac{d^2G}{dS_{récepteur}} \tag{2.11}$$

Or comme nous l'avons vu précédemment (figure 2.2) l'étendue géométrique élémentaire dG définie par un élément de surface émettrice dS_{source} et de surface de réception $dS_{récepteur}$ peut s'écrire :

$$d^2G = dS_{source} \cos(\theta_{source}) d\Omega_{source} \tag{2.12}$$

Mais aussi :

$$d^2G = dS_{récepteur} \cos(\theta_{récepteur}) d\Omega_{récepteur} \tag{2.13}$$

En supposant d'une part que les deux surfaces considérées soient petites devant la distance qui les séparent, et d'autre part que celles-ci soient toutes deux de forme circulaire (pour la seule raison de simplification des calculs d'angles solides), l'étendue géométrique élémentaire devient :

$$d^2G = dS_{source} \cos(\theta) 2\pi \sin(\theta) d\theta \tag{2.14}$$

Avec θ l'angle entre un point de la surface S_{source} et son centre vue depuis le récepteur comme représenté en figure 2.3. En notant θ_{max} l'angle maximum d'une telle géométrie, l'intégrale sur θ de $2\pi \cos(\theta) \sin(\theta)$ vaut :

$$\int_\theta 2\pi \sin(\theta) \cos(\theta) d\theta = \pi \sin^2(\theta_{max}) \tag{2.15}$$

Finalement, en reprenant l'équation 2.11, l'éclairement E obtenu est :

$$E = \pi L_0 \sin^2(\theta_{max}) \tag{2.16}$$

Cette valeur est sans surprise inférieure à l'éclairement E_0 récupéré par la même surface accolée à la source.
Fort de ces outils théoriques, nous allons démontrer que quelle que soit l'architecture envisagée, il n'est pas possible d'augmenter l'éclairement reçu au-delà de la valeur E_0 à l'aide d'un système optique linéaire (imageant ou non). Nous montrerons en premier lieu qu'augmenter le nombre des sources n'est pas suffisant [1], pour ensuite vérifier que l'ajout d'un système d'imagerie n'est pas non plus une solution.

2.1.1.2 Eclairement obtenu pour une infinité de sources

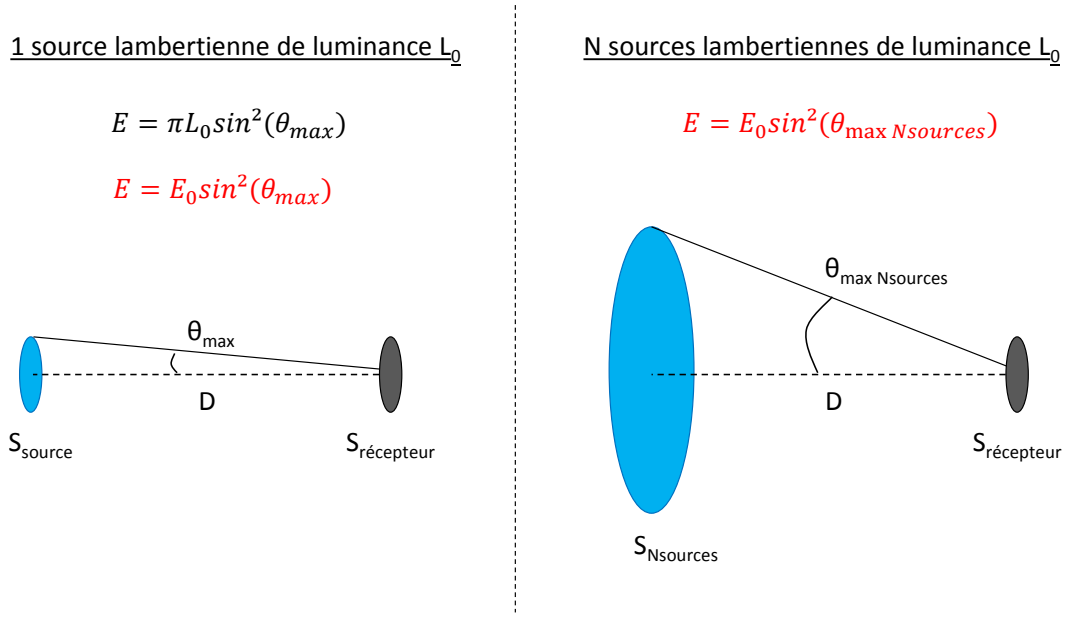


FIGURE 2.3 – *Représentation du passage d'une situation d'illumination par 1 LED lambertienne à une illumination par n LED.*

En reprenant la source lambertienne circulaire de surface S_{source} utilisée dans les calculs précédents, disposer N de ces sources les unes à côté des autres permet d'obtenir une surface $S = S_{Nsources}$ qui peut être simplifiée sous la forme d'une seule surface émissive circulaire de dimension $S_{Nsources} = NS_{source}$ (voir figure 2.3).
La luminance $L_{Nsources}$ de cette nouvelle surface est identique à la luminance d'une seule source lambertienne, c'est-à-dire :

$$L_{Nsources} = L_0 \tag{2.17}$$

D'après la relation 2.16, l'éclairement $E_{Nsources}$ reçu par une surface $S_{récepteur}$ éloignée est alors :

$$E_{Nsources} = \pi L_0 \sin(\theta_{max\ Nsources})^2 \tag{2.18}$$

1. Une idée intuitive aurait pu consister à placer suffisamment de sources en face de notre surface jusqu'à pouvoir dépasser la valeur d'éclairement E_0.

On constate qu'au maximum (pour une surface émissive infinie) :

$$E_{Nsources} = E_0 \tag{2.19}$$

Peu importe le nombre de sources que l'on utilise, l'éclairement obtenu ne dépassera jamais E_0.

2.1.1.3 Conséquence de l'ajout d'un système d'imagerie :

Démontrons maintenant que la mise en place d'un système d'imagerie (comme une lentille) ne permet pas non plus d'augmenter l'éclairement au-delà de E_0. Reprenons l'exemple précédent d'une surface émettrice infinie et plaçons cette fois un système d'imagerie (ne faisant donc intervenir que des processus de réfraction ou réflexion) entre la surface $S_{Nsources}$ et la surface réceptrice.
Commençons par évaluer le flux reçu par la pupille d'entrée de notre système d'imagerie, en notant G l'étendue géométrique associée à cette surface d'entrée ainsi qu'à la surface émettrice $S_{Nsources}$:

$$F_{imagerie-} = L_{Nsources} \times G \tag{2.20}$$

En vertu du principe de conservation de l'étendue géométrique, l'étendue géométrique en sortie du système d'imagerie est égale l'étendue géométrique G en entrée : un grand faisceau peu divergent est focalisé en un faisceau plus petit mais aussi plus divergent. En notant alors, T la transmission de l'ensemble du système d'imagerie, le flux total en sortie de système $F_{imagerie+}$ vaut :

$$F_{imagerie+} = TF_{imagerie-} \tag{2.21}$$

la luminance $L_{imagerie+}$ en sortie du système d'imagerie est donc égale à la luminance en entrée, au facteur de transmission près, autrement dit :

$$L_{imagerie+} = TL_0 \tag{2.22}$$

On retrouve alors les configurations étudiées plus haut, et d'après la relation 2.16 l'éclairement s'exprime par :

$$E_{récepteur} = \pi T L_{Nsources} \sin^2(\theta_{max\ imagerie}) \tag{2.23}$$

Avec $\theta_{max\ imagerie}$ l'angle maximum défini par la sortie du système d'imagerie et vu par la surface de focalisation. L'éclairement obtenu est donc une fois de plus au mieux celui de l'éclairement E_0 d'une source accolée à la surface réceptrice.

Afin de pouvoir malgré tout augmenter l'éclairement disponible à partir d'une source lambertienne, et donc de nos LED, la seule alternative est de sortir du cadre d'application de la loi de conservation de la luminance [76]. Ceci est rendu possible par l'utilisation de matériaux luminescents et plus précisément par les concentrateurs luminescents (luminescent concentrator - LC).

2.1.2 Vers une nouvelle utilisation des concentrateurs luminescents

2.1.2.1 Les concentrateurs solaires

La notion de concentrateur luminescent a été introduite à la fin des années 70 avec l'essor de la recherche sur l'énergie photovoltaïque qui repose sur deux problématiques : collecter le rayonnement solaire et le convertir en énergie électrique. Le panneau solaire traditionnel remplit ces deux objectifs à la fois puisque les cellules photovoltaïques qui le composent collectent directement la lumière tout en la convertissant en énergie électrique. Son utilisation reste néanmoins encore aujourd'hui limitée par une efficacité de conversion restreinte autour de 17% pour des cellules photovoltaïques d'un prix suffisamment raisonnable [77] pour en envisager une large commercialisation. Un panneau solaire constitue aussi une structure relativement massive et encombrante ce qui oblige à repenser les espaces auxquels il s'incorpore, principalement des toits ou des espaces vides dédiés (photo2.4a).

(a) *(b)*

FIGURE *2.4 – a) Installation photovoltaïque à panneaux solaires sur le toit d'une habitation. (www.ohm-easy.com)*
b) Paraboles solaires Dish-Stirling expérimentées sur le site d'Albuquerque au Nouveau-Mexique. (www.connaissancedesenergies.org)

Afin de rendre la technologie solaire plus compétitive, différentes approches ont été et sont encore étudiées au-delà du seul travail d'amélioration des cellules elles-mêmes, bien que ce domaine de recherche soit particulièrement dynamique aujourd'hui notamment grâce à l'apparition de nouveaux matériaux tels que les perovskites[78] (figure 2.5). L'une de ces approches consiste à séparer le problème en utilisant un système indépendant consacré uniquement à la collecte du rayonnement qui est ensuite converti à l'aide d'un autre dispositif : les concentrateurs solaires [79]. L'idée est ici bien sûr de pouvoir optimiser indépendamment les deux tâches afin par exemple de collecter le rayonnement sur de très grandes surfaces à l'aide d'un matériau qui n'a plus nécessairement de propriétés électroniques, pour ensuite le concentrer sur des modules de conversion réduits en taille (par exemple des cellules plus chères, plus efficaces mais en plus petit nombre). Les concentrateurs solaires peuvent être séparés en deux catégories, les concentrateurs solaires

imageants et les concentrateurs solaires non imageants. Les systèmes imageants se définissent en tant que dispositif de focalisation de la lumière, autrement dit, ils permettent, à l'aide de grandes surfaces de collecte, de focaliser le rayonnement solaire sur de petites surfaces de conversion. La concentration peut dans ce cas être réalisée par des miroirs (paraboliques pour une concentration dite ponctuelle , ou cylindro-parabolique pour une concentration linéaire) comme utilisés sur l'architecture photographiée en figure 2.4b, ou encore par des systèmes à bases de lentilles (lentille de Fresnel par exemple). Ces systèmes reposent sur la directivité du rayonnement et nécessitent donc des dispositifs de suivi du soleil au cours de son parcours journalier [2].

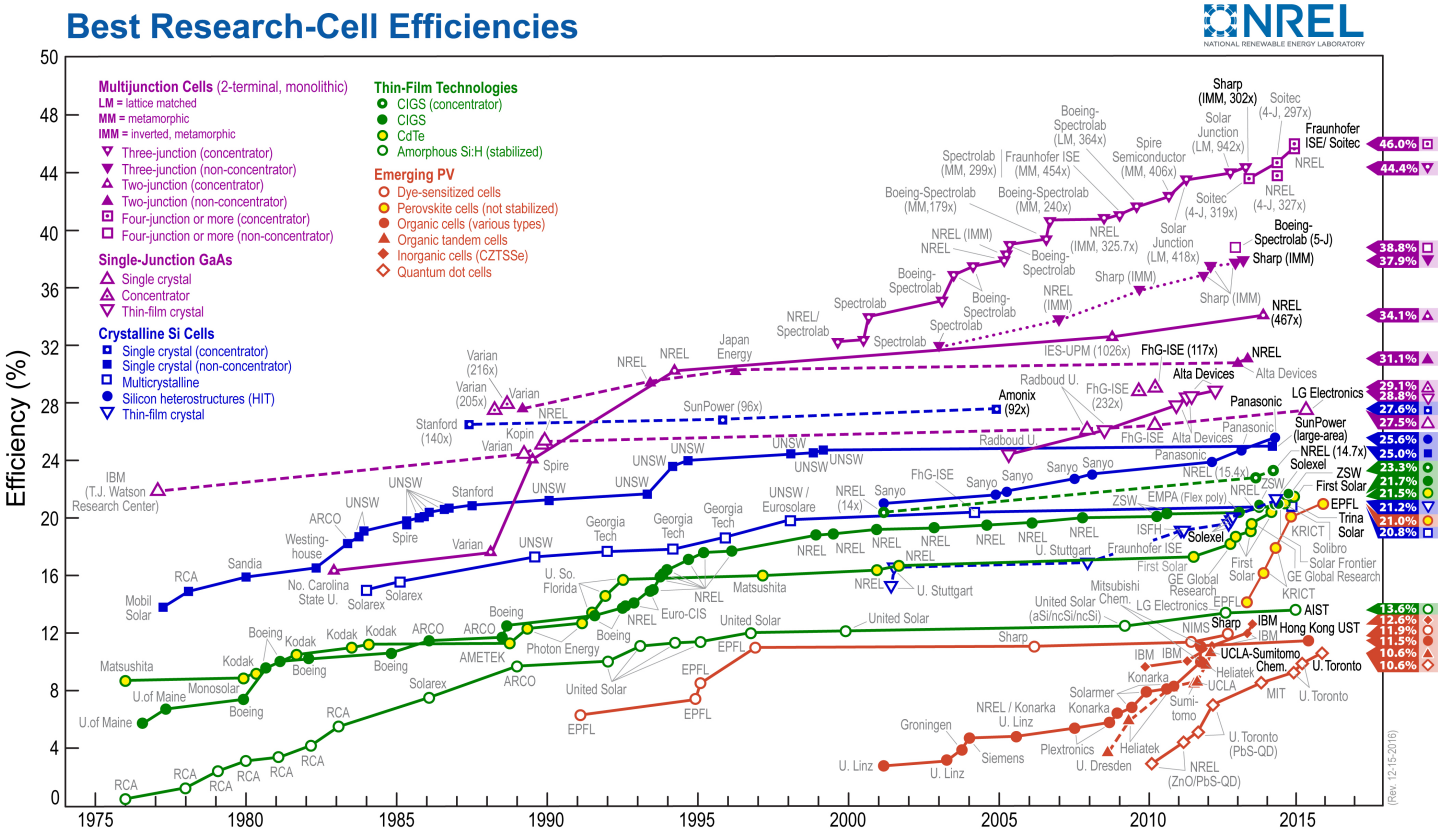


FIGURE 2.5 – *Meilleures performances des cellules photovoltïques dévellopées en laboratoire depuis les années 70s. (www.nrel.gov)*

Les concentrateurs non-imageants, par définition, ne requièrent pas de suivi du soleil ce qui rend leur utilisation beaucoup plus simple et flexible mais au prix d'une concentration moins efficace. La capacité d'un concentrateur à concentrer efficacement la lumière est quantifiée par son facteur de concentration C défini comme le rapport entre l'éclairement incident E_{in} sur la surface éclairée du concentrateur et l'éclairement de sortie E_{out} correspondant à l'éclairement reçu par la cellule de conversion :

$$C = \frac{E_{out}}{E_{in}}. \tag{2.24}$$

2. Nous pouvons facilement nous représenter la problématique de focalisation d'un faisceau directif au travers de l'exemple simple de la focalisation par une lentille où, le faisceau incident se déplaçant, il entraîne simultanément un déplacement de son image focalisée : la cellule de conversion doit aussi être déplacée.

Alors que les concentrateurs imageants présentent en pratique des facteurs de concentration supérieurs à 100 limités essentiellement [3] par la taille des dispositifs (par exemple la surface de collecte d'une parabole), ainsi que par les phénomènes physiques que sont la diffraction et les aberrations ; les dispositifs non-imageants sont eux généralement limités à des concentrations de l'ordre de quelques dizaines [81] (des facteurs théoriques de plusieurs milliers sont atteignables avec des systèmes hybride [82]). Les concentrateurs non-imageants les plus simples et les plus courant sont les CPC (compoud parabolic concentrator) et les concentrateurs solaires luminescents (luminescent solar concentrator - LSC).
Les CPC dont le principe a été introduit par Winston en 1974 [83], sont des dispositifs de concentration réfléchissants qui permettent de concentrer de grands faisceaux relativement directifs vers une sortie de plus petite dimension mais de forte divergence (conservation de l'étendue géométrique) comme symbolisé en figure 2.6. Ce processus de concentration est associé à une acceptance angulaire pouvant aller jusqu'à $\theta_{max} \approx 45°$ qui permet de collecter l'essentiel du rayonnement solaire direct au cours d'une journée, ainsi qu'une large partie du rayonnement diffus [84], [85], [79]. On remarquera néanmoins qu'un dispositif de suivi du soleil permettrait d'améliorer encore les performances en ce qui concerne la collecte du rayonnement direct.

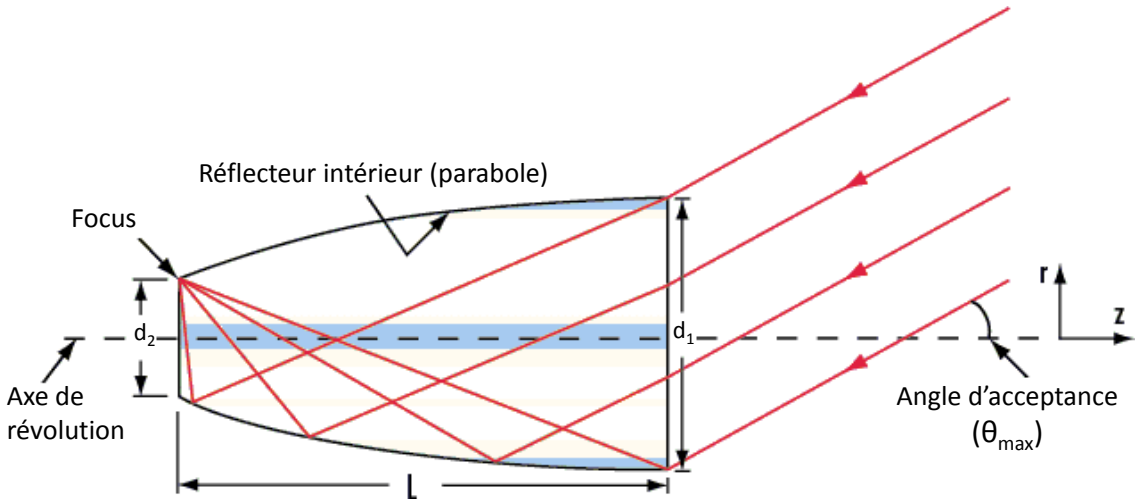


FIGURE 2.6 – *Illustration du schéma de principe d'un CPC traduite de l'anglais à partir d'une illustration technique prélevée sur www.edmundoptics.com*

Le concentrateur solaire luminescent

Les concentrateurs solaires luminescents (LSC) sont pour leur part radicalement différents aussi bien dans leur géométrie que dans le principe physique même de la concentration qui à lieu. Comme décrit la première fois par Weber en 1976 [86] sous le terme *luminescent greenhouse collector for solar radiation* un LSC consiste en l'utilisation de larges plaques faites d'un matériau luminescent (généralement un polymère ou un verre

3. La limite théorique absolue est de 46000 et fixée par l'ouverture angulaire du soleil lui-même [80].

dopé avec des luminophores) dont le rôle est d'absorber le rayonnement solaire [4]. Ce rayonnement est ensuite réémis à l'intérieur du matériau et partiellement guidé par réflexion totale selon la relation de Snell-Descartes. On rappelle que la réflexion totale est possible d'un milieu 1 d'indice n_1 vers un milieu 2 d'indice n_2 si $n_1 > n_2$, et si l'angle du rayon incident est supérieur à l'angle critique θ_{crit} défini par :

$$\sin(\theta_{crit}) = \frac{n_2}{n_1} \tag{2.25}$$

Ce processus permet une concentration de la lumière émise vers les tranches du concentrateur dont la surface $S_{tranche}$ est nettement plus faible que la surface incidente $S_{incident}$ (voir fig 2.7).

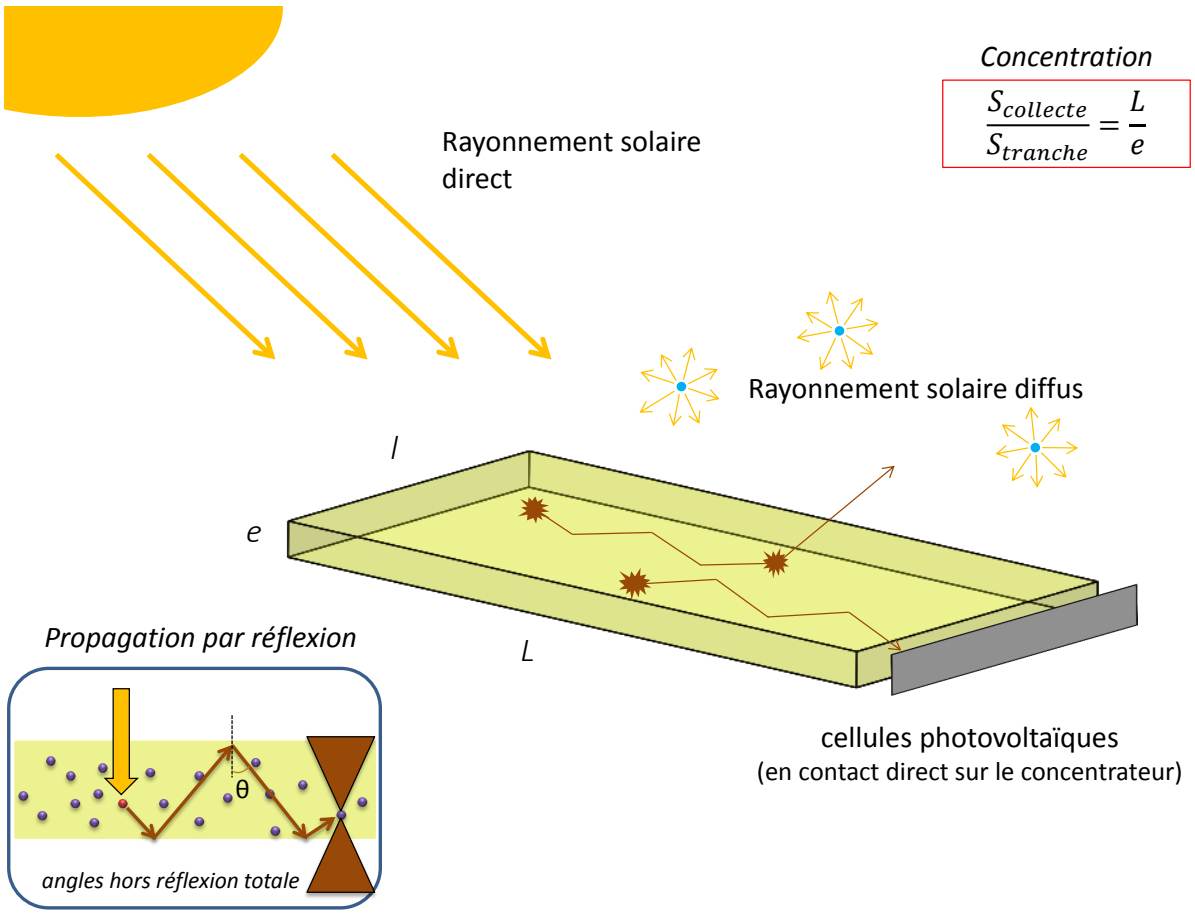


FIGURE 2.7 – *Fonctionnement d'un concentrateur solaire luminescent.*

4. Je me permet de retranscrire ici les premières lignes de la description proposée par Weber et Lambe : *We describe in this Letter a planar solar collector utilizing a luminescent medium to absorb radiation and total internal reflection to collect it. The medium strongly absorbs light in a portion of the solar spectrum and then emits it at longer wavelengths, where it is weakly reabsorbed. Collection is achieved since most of the light is emitted at angles more grazing to the surface than the critical angle for total internal reflection. This light is thus trapped in the collector and will propagate by successive reflections to the edges, where it can be coupled out. Absorption in the visible and trapped emission in the ir is often called the greenhouse effect ; therefore, we suggest the phrase luminescent greenhouse collector to refer to this device. The primary application for this type of collector would be for concentrating light onto a high efficiency, semiconductor solar cell, whose cost per unit area is 2 to 3 orders of magnitude greater than that of the collector.*

Cette idée comporte en principe de nombreux avantages [87] :
- le matériau envisagé sous la forme d'une plaque de polymère dopée permet une large surface de collecte à bas coût ;
- la surface réduite de cellules photovoltaïques permet l'utilisation de cellules plus efficaces même si plus onéreuses ;
- le LSC absorbe aussi bien la lumière directe que la lumière diffuse ce qui permet une collecte efficace sous ciel nuageux ou en environnement urbain ;
- l'obtention possible de plaques partiellement transparentes dans le spectre visible permet une utilisation en remplacement de surfaces habituellement vitrées [88],[89],[90] ;
- une ergonomie nettement plus importante que pour un panneau solaire traditionnel grâce à un poids global plus léger et à des possibilités de formes variées, notamment courbées et flexibles [91] ;

Malgré ces nombreux avantages un LSC reste un intermédiaire supplémentaire et donc une source de pertes de plus ce qui, associées à diverses limites techniques (durée de vie, efficacité...), limite encore aujourd'hui le passage de cette technologie vers l'étape industrielle. Comme l'exprime Debije et Verbunt dans leur article de revue [87], l'utilisation du LSC est à chercher en complément des technologies photovoltaïques classiques notamment lorsque celle-ci sont difficiles à entreprendre. Dans le contexte actuel d'une demande croissante de technologies durables dans le domaine de l'énergie la recherche sur les LSC reste particulièrement active [92] notamment grâce à des progrès significatifs dans la synthèse d'émetteurs efficaces comme les quantum dots [91],[93].

Le concentrateur luminescent pour l'illumination :

Pour notre utilisation, le point fondamental qui doit néanmoins être retenu est la possibilité offerte, grâce à la conversion de longueur d'onde entre absorption et émission du matériau luminescent, de sortir du cadre d'application de la loi de conversion de la luminance. Il n'est théoriquemment plus interdit d'augmenter l'éclairement d'une source lambertienne entre l'entrée et la sortie du concentrateur au-delà de l'éclairement E_0 reçu par une surface qui lui serait accolée.

Différentes équipes ont récemment appliqué cette propriété aux LED [94],[95] offrant tout un nouveau domaine d'utilisation aux concentrateurs luminescents. Yang, Samuel et Turnbull ont notamment imaginé à la fin des années 2000 utiliser cette technique dans le but d'un pompage de milieux amplificateurs organiques [71]. Ils ont ainsi proposé d'associer une LED de $1mm \times 1mm$ à un concentrateur en couche mince de SU-8 dopé de quelques microns d'épaisseur, pour pomper un laser à structure DFB (Distributed Feedback) [96] positionné près de l'une des tranches. Malgré un éclairement encore insuffisant pour dépasser le seuil laser ils ont posé les bases d'une architecture de pompage par LED assistée par concentrateur.

Malgré le nombre important d'études déjà réalisées sur la physique des LSC [97],[98],[99],[100], l'utilisation des concentrateurs luminescents pour augmenter l'émittance d'une source lambertienne nous impose de porter un regard neuf sur les paramètres essentiels de ce système prometteur. Ainsi, le concentrateur luminescent comme amplificateur de LED nous conduit à ne plus considérer le concentrateur comme un simple collecteur mais bien comme une nouvelle source d'illumination en tant que couple LED-concentrateur. Nous proposons ainsi de nous y référer sous l'appellation *concentrateur luminescent pour l'illumination (LCI)* dans la suite de notre étude afin d'insister sur les défis particuliers

qui en découlent.

Après avoir présenté les paramètres essentiels utilisés pour décrire la physique des concentrateurs luminescents, nous mettrons en avant comment l'extraction de la lumière, l'une des nouvelles problématiques spécifiques aux LCI, peut être aborder de manière simple par l'évaluation des rayons piégés dans l'objet concentrateur. Nous terminerons en étudiant l'influence des pertes associés aux luminophores en nous intéressant plus particulièrement à la problématique centrale de la réabsorption.

2.2 Introduction au concentrateur luminescent pour l'illumination

2.2.1 La physique des concentrateurs luminescents

Traditionnellement, le paramètre clé pour caractériser l'efficacité d'un concentrateur luminescent reste le facteur de concentration défini précédemment comme le rapport entre l'éclairement incident E_{in} sur la surface d'entrée S_{in} du concentrateur et l'éclairement de sortie E_{out} par une surface de sortie S_{out}. Il peut être développé à l'aide des termes de puissance incidente P_{in} et de sortie P_{out} comme suit :

$$C = \frac{P_{out}}{P_{in}} \frac{S_{in}}{S_{out}}. \tag{2.26}$$

Ce ratio est généralement écrit sous la forme :

$$C = \eta \times G. \tag{2.27}$$

Le facteur η correspond au rendement du concentrateur c'est-à-dire au rapport entre la puissance (plus couramment appelé flux en photométrie) de sortie et la puissance d'entrée, et G représente le facteur dit facteur de concentration géométrique correspondant au rapport des surfaces considérées.

L'optimisation d'un LC nécessite donc d'optimiser d'une part les paramètres physiques du matériau constituant le concentrateur et d'autre part sa géométrie. Dans le cadre d'une utilisation pour le photovoltaïque, les LSC prennent généralement la forme d'un pavé tel que représenté en figure 2.7. Cette forme a l'avantage d'être simple à réaliser et, si l'on envisage de placer des cellules solaires sur l'ensemble des tranches du concentrateur, a en réalité peu d'influence sur l'efficacité de concentration puisque l'ensemble de la lumière guidée sera toujours captée sur les tranches : seule des modifications sur l'épaisseur du concentrateur auront un impact. En revanche, si l'on s'intéresse au rayonnement ne sortant que par une seule des tranches comme dans le cadre de notre utilisation (de même que pour des LSC ne présentant des cellules que d'un seul côté), les modifications géométriques dans les trois dimensions de l'espace influenceront la propagation des rayons. Différents articles [101], [102], [103], rapportent les résultats d'études sur la géométrie des concentrateurs en tentant de sortir d'un pavé standard, mais il ressort que les gains atteignables sont

minimes. Ceci s'explique essentiellement par le fait que toute modification géométrique du concentrateur conduit naturellement à modifier le processus de réflexion du rayonnement émis par les luminophores, alors que de simples surfaces parallèles permettent de conserver les angles de réflexions et donc de maintenir les conditions de réflexion totale sur l'ensemble de la propagation.

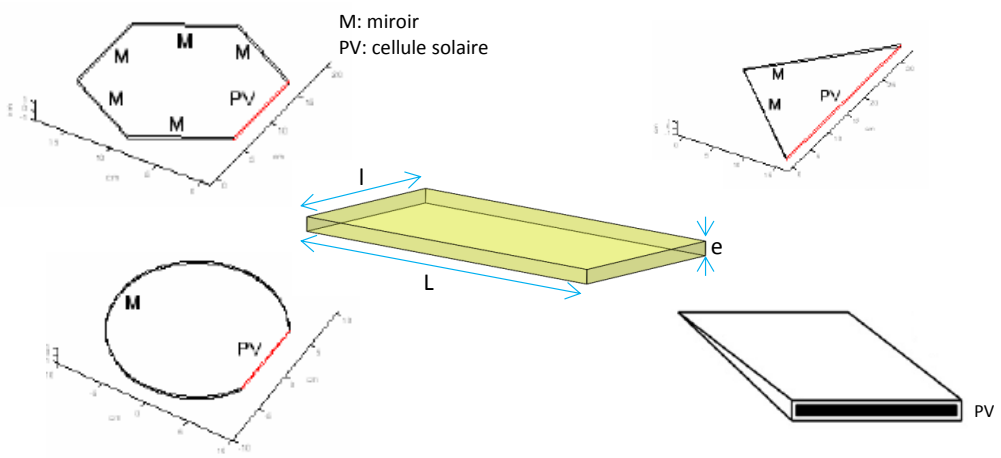


FIGURE 2.8 – *Quelques formes de concentrateurs luminescents étudiées dans la littérature [101], [103]. Privilégier une face de sortie rend le placement de miroirs (M) avantageux pour ne pas perdre inutilement le rayonnement sortant par les faces non recouvertes de cellules photovoltaïques (PV).*

Nous avons donc choisi de commencer par étudier des concentrateurs de forme pavé à la fois plus faciles à nous procurer et dont les mécanismes sont aussi plus simples à modéliser. Dans un pavé, la largeur l est commune aux surfaces d'entrée et de sortie du concentrateur (figure 2.7) et le facteur de concentration géométrique peut ainsi être simplifié suivant la formule :

$$G = \frac{L \times l}{e \times l} = \frac{L}{e} \tag{2.28}$$

Optimiser le facteur de concentration géométrique revient alors à prendre un concentrateur le plus long et le plus fin possible [5]. Comme nous l'exposerons par la suite, la longueur et l'épaisseur d'un concentrateur sont rapidement limitées d'une part par :

— Nos limites technologiques comme par exemple les techniques de croissance de monocristaux pour des concentrateurs cristallins ;
— La physique même des émetteurs (luminophores) au travers du phénomène de quenching qui consiste en une désexcitation non radiative entre des émetteurs trop proches les uns des autres (concentration trop élevée). Pour limiter ce phénomène, une épaisseur optimale est alors à trouver afin d'obtenir le meilleur compromis

5. Cette vision peut être remise en question en présence de réabsorption (nouvelle absorption d'un photon émis dans la plaque avant sa sortie par l'une des faces), ce processus affectant sensiblement la marche des rayons comme nous le verrons en détail plus tard. En effet, il peut alors être judicieux d'avoir un concentrateur plus large pour permettre à un photon devant s'échapper par une autre face que notre face d'extraction d'être potentiellement réabsorbé et réémis dans la bonne direction. Nous n'avons néanmoins pas eu le temps de vérifier cette assertion.

possible entre un maximum d'absorption du rayonnement incident et une concentration d'émetteurs suffisamment faible.

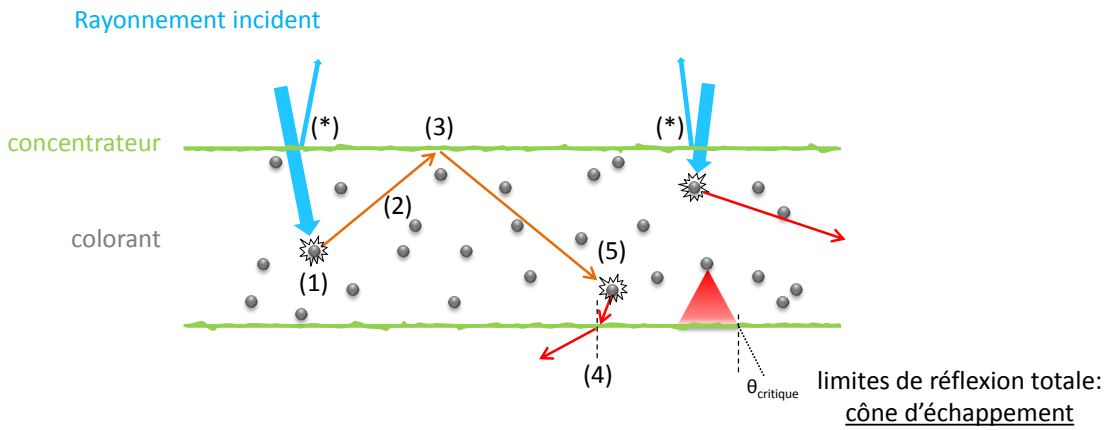


FIGURE 2.9 – *Représentation des pertes au cours de la propagation d'un faisceau émis dans le concentrateur. (1) Rendement quantique du dopant, (2) Pertes linéiques, (3) Diffusion par la rugosité éventuelle du matériau, (4) Pertes de Fresnel à la réflexion (absence de réflexion totale), (5) Réabsorption qui relance l'ensemble du processus de propagation. (*) Représente la réflexion partielle du rayonnement incident qui ne constitue pas des pertes intrinsèques au concentrateur à proprement parler mais impacte l'efficacité globale du système.*

D'autre part les pertes rencontrées par l'émission des luminophores au cours de leur propagation rendent inutiles l'utilisation de concentrateurs excessivement longs : un rayon émis proche d'une extrémité serait trop atténué en sortant du côté opposé. Ces pertes sont comprises dans le facteur η qui regroupe ainsi de multiples phénomènes liés d'une part à la matrice du luminophore (que nous appellerons aussi *matrice hôte*) tels que les pertes linéiques α (absorption, diffusion), la rugosité de la surface, la fraction de rayons guidés (imposée par la condition de réflexion totale) ; et d'autre part, des pertes associées à la présence des luminophores tel que leur rendement quantique ϕ_{PL} (efficacité de conversion du rayonnement absorbé en un rayonnement émis), et la réabsorption par les luminophores eux-mêmes du rayonnement qu'ils émettent (voir figure 2.9).

Nous commencerons par étudier les paramètres liés à la matrice hôte pour ensuite nous intéresser aux pertes associées à la physique des luminophores.

2.2.2 Qu'est-ce qu'une bonne matrice hôte ?

Généralement les LSC sont envisagés à partir de matériaux polymères. Ces derniers présentent deux avantages pratiques notables : un très faible coût de fabrication et une mise en forme à grande échelle facile. Ces concentrateurs sont en fait constitués de deux entités distinctes que sont la matrice polymère et le dopant qui absorbe le rayonnement incident et l'émet à l'intérieur de cette matrice. Ces deux éléments jouent *a priori* deux rôles différents que nous maintiendrons séparés pour améliorer la clarté de présentation

des notions qui suivront.

Le rôle de la matrice polymère est de fournir un support au colorant pour qu'il puisse être utilisé, mais aussi de guider l'émission de ce dernier jusqu'à une interface de sortie. La première condition de sélection d'un matériau en tant que matrice hôte est donc bien sûr que ce dernier soit en mesure d'accepter un dopant émetteur (à moins d'être émetteur lui même[6]). Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent les colorants peuvent se présenter sous forme de poudre qu'il est possible de dissoudre dans le polymère. Dans ce cadre la matrice n'a pas, *a priori*, de propriété émettrice et nous considérerons donc dans la suite qu'elle est faite d'un matériau inerte[7]. Elle reste néanmoins la source de pertes qui affectent sensiblement l'efficacité d'un LC et que nous nous proposons de séparer en deux catégories distinctes.

2.2.2.1 Les pertes de la matrice

Tout d'abord les pertes de surface qui se manifestent par une diffusion plus ou moins grande à l'interface air/concentrateur selon l'importance de la rugosité de surface du concentrateur (rugosité résultant par exemple d'un défaut de dépôt dans le cas d'un concentrateur organique). Soleimani *et al* propose d'aplanir une telle surface en déposant une couche supplémentaire d'un matériau dont l'indice de réfraction est identique à l'indice de réfraction du concentrateur luminescent [104]. Nous ferons l'hypothèse d'une absence totale de rugosité dans les études qui suivront essentiellement en raison de l'excellente qualité optique des concentrateurs réalisés, qualité vérifiée à l'aide d'observation au microscope à force atomique - AFM (voir figure 2.10), mais aussi suite à la difficulté que représente une quantification précise de ces pertes de surface.

Ensuite, les deuxièmes pertes potentiellement induites par le matériau seront regroupées sous le terme de pertes linéiques quantifiées par un coefficient d'absorption linéique α et défini par la relation :

$$T = e^{-\alpha z} \tag{2.29}$$

Où T représente la transmission résultante après une longueur z de milieu traversé par le rayonnement considéré.
Ces pertes comprennent les phénomènes associés à une absorption de la matrice à la longueur d'onde d'émission du dopant, ainsi qu'une éventuelle diffusion liée à des défauts de structure interne tels que des agrégats consécutifs à un dopage excessif.
En résumé, minimiser les deux types de pertes mentionnées jusqu'ici revient à rendre la matrice hôte la plus transparente possible à la longueur d'onde d'émission du dopant qui lui sera ajouté. De ce point de vue, les polymères transparents dans le visible, par exemple le PMMA, sont des matériaux intéressants avec des pertes linéiques de l'ordre de

6. Nous pouvons par exemple mentionner les semi-conducteurs organiques. Ces matériaux n'ont néanmoins pas été étudiés pendant ma thèse.

7. Il est en revanche important de noter que le matériau constituant la matrice hôte a un impact significatif sur les propriétés spectrales du colorant auquel il est associé

$\alpha = 2.10^{-4} cm^{-1}$ [47], [67]. Ils ont de plus l'avantage d'être très peu chers et réalisables sur de grandes surfaces. Nous pouvons aussi penser aux mono-cristaux tels que ceux utilisés dans les cavités lasers et dont la structure interne comporte très peu de défauts : un cristal de Nd:YAG présente par exemple un coefficient de pertes linéiques $\alpha = 1.10^{-3} cm^{-1}$ à $1064nm$ [105] (Voir Annexe A.2). Ces matériaux sont néanmoins plus chers et aux dimensions très limités (de l'ordre de la dizaine de centimètres carré).

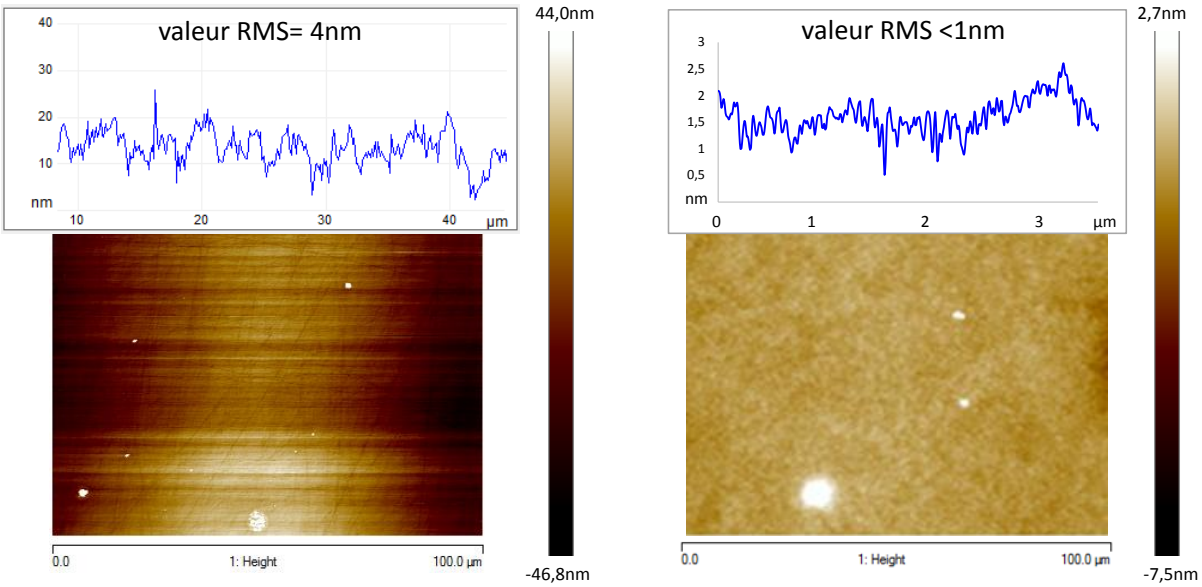


FIGURE *2.10 – A gauche, image AFM d'une surface polie d'un monocristal de YAG dopé cérium. A droite, image AFM de la surface supérieure d'un film de PMMA après spin-coating.*

2.2.2.2 Pertes liés au guidage

Par ailleurs, au-delà des pertes mentionnées précédemment, la matrice hôte impacte fondamentalement la propagation de l'émission du luminophore au travers du processus de réflexion totale à l'interface matrice/milieu d'immersion (ce dernier étant généralement de l'air). La différence d'indice entre les deux milieux permet de définir la condition de réflexion totale à l'interface et donc un cône d'échappement des rayons ne répondant pas à cette condition. Seuls les rayons qui sortent par la surface de travail nous sont utiles, les rayons qui s'échappent avant par d'autres faces seront donc considérés comme perdus. On peut noter que ces rayons perdus peuvent être récupérés avec des miroirs [106], [107] ce qui fera l'objet d'une étude à part entière à la fin de ce chapitre (*cf* 2.4.4).
Dans un premier temps, nous chercherons donc à calculer la proportion de rayons perdus par ces cônes d'échappement (rayon non-guidés) pour en déduire la proportion de rayons susceptibles d'atteindre la face de sortie du concentrateur. Cette étape nous donnera un premier outil pour appréhender l'influence de la matrice sur le fonctionnement global d'un LCI. Moyennant quelques hypothèses nous verrons qu'il est ensuite aisé de quantifier le pourcentage de rayons guidés à l'intérieur du concentrateur grâce à la condition de réflexion totale (équation 2.25) déduite de la relation de Snell-Descartes.

Hypothèses nécessaires :

Une hypothèse relativement forte qu'il convient de faire est de considérer que tous les rayons non totalement réfléchis sont perdus. En théorie, ces rayons subissent une réflexion partielle dite réflexion de Fresnel plus ou moins importante selon les angles incidents considérés [108],[109], il subsiste donc une part d'énergie réfléchie dans le concentrateur. Néanmoins si l'on considère plusieurs réflexions successives, le rayonnement partiellement réfléchi devient rapidement négligeable en raison de la rapide décroissance du coefficient de réflexion une fois dépassé l'angle critique de réflexion totale (figure 2.11). Si l'on note I_0 l'intensité initiale du signal et R le coefficient de Fresnel en intensité à un angle donné, l'intensité I_n après n réflexions devient :

$$I_n = I_0 R^n \tag{2.30}$$

En prenant l'exemple d'un concentrateur en verre, le coefficient de réflexion sous incidence normale s'élève à $R = 0,04$, seul 4% de l'intensité initiale est réfléchie. Cette valeur chute à $0,16\%$ après seulement deux réflexions : on comprend rapidement la légitimité de l'hypothèse établie. Cette hypothèse est d'autant plus acceptable qu'elle concerne des rayons très peu inclinés par rapport à la normale à la surface et qui subissent donc un nombre important de réflexions. Par ailleurs, un concentrateur luminescent étant d'autant plus efficace qu'il est fin, le nombre de réflexions subies par un rayon pour parvenir à l'interface de sortie est nécessairement important.

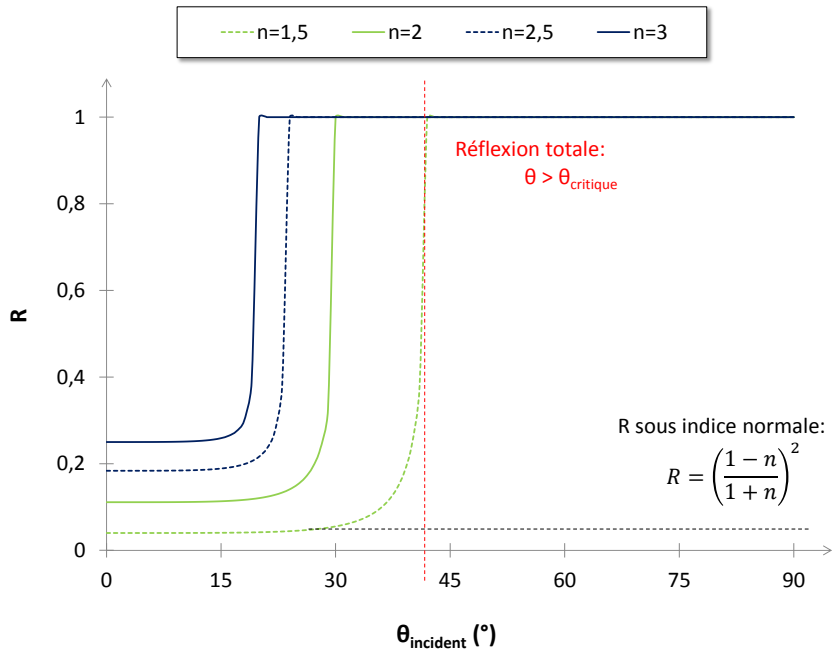


FIGURE *2.11 – Coefficient de reflexion de Fresnel R pour un rayonnement non polarisé en fonction de l'angle d'incidence θ. R est calculé pour différents indices de réfraction du matériau supposé immergé dans l'air ($n_{air} = 1$.)*

Ensuite, notre objectif n'étant ici que de considérer le phénomène de propagation des rayons dans la matrice, nous ferons l'hypothèse que cette matrice n'est affectée par aucune

perte supplémentaire.
Pour terminer, une hypothèse indispensable à la validité des résultats que nous présenterons dans la suite est de supposer que la propagation du rayonnement étudié résulte d'une émission isotrope : la probabilité d'émission d'un rayon dans une direction donnée est équivalente dans 4π stéradians.

Rayons guidés ou rayons piégés ?

Une spécificité notable de l'étude des LCI est le fait qu'à la différence des LSC, le rayonnement émis par les luminophores ne doit pas seulement être guidé jusqu'à l'une des tranches recouvertes de cellules photovoltaïques, mais il doit aussi sortir du concentrateur pour être utilisable. Il passera ainsi du concentrateur d'indice de réfraction n_{conc} vers un second milieu d'indice n_{mat} potentiellement différent, et subira donc au mieux une réflexion partielle à l'interface (selon les coefficients de Fresnel calculés précédemment), ou au pire une réflexion totale (problématique évoquée par De Boer *et al*[94],[110]). Les rayons guidés considérés étant totalement réfléchis lors de leur propagation, s'ils sont en plus totalement réfléchis sur la face de sortie, se retrouvent totalement piégés dans le concentrateur 2.12. Dans un LSC tapissé de cellules sur toutes ses tranches (un photon arrivant sur une tranche est forcément absorbé) la propagation du rayonnement est donc limitée à un confinement 2D entre les deux grandes surfaces du concentrateur, tandis que pour un LCI, le confinement des rayons à lieu dans les 3 dimensions de l'espace.
Avant d'étudier la configuration plus complexe des LCI, nous allons dans un premier temps retrouver la proportion de rayons guidés $\eta_{guidés}$ mentionnée dans les premiers papiers théoriques qui ont posé les bases de la modélisation de la propagation du rayonnement dans les LSC [100],[97].

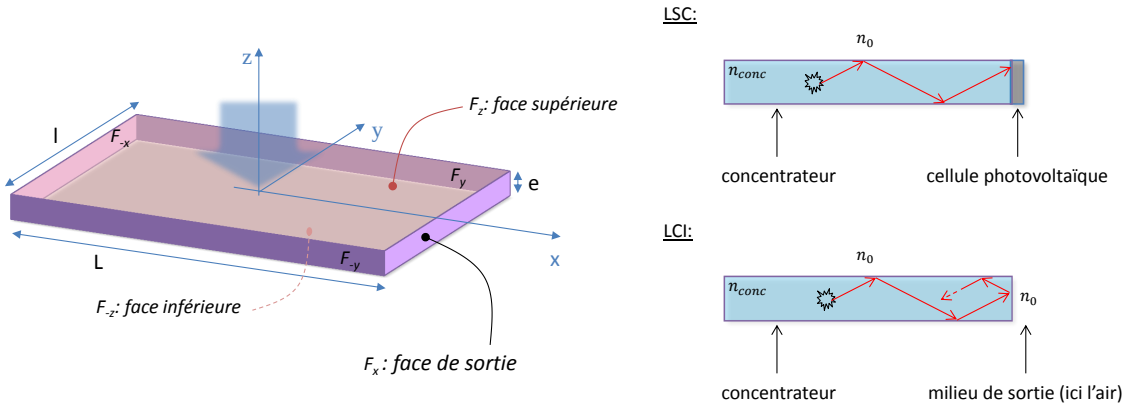


FIGURE *2.12 – Géométrie standard d'un concentrateur parallélépipédique et schématisation de la problématique des rayons piégés dans le cadre d'un concentrateur luminescent pour l'illumination.*

Point vocabulaire :
Dans la suite de ce manuscrit, nous appellerons rayons **piégés**, les rayons répondant à la condition de réflexion totale sur l'ensemble des faces du concentrateur, y compris la face de sortie.
Ils seront à différencier des rayons **guidés** qui constituent l'ensemble des rayons confinés en 2D par les faces supérieure et inférieure du concentrateur.

Calcul pour une géométrie 2D :

En considérant la géométrie proposée en figure 2.12, la proportion $\eta_{guidés}$ se calcule facilement à partir de l'évaluation du cône d'échappement des rayons sortant par une face (rayons ne respectant pas la condition de réflexion totale). On peut associer à ce cône délimité par θ_{crit} un angle solide $\Omega_{échappement}$ défini par :

$$\Omega_{échappement} = 2\pi(1 - \cos(\theta_{crit})) \tag{2.31}$$

L'angle solide d'une sphère valant $\Omega_{sphere} = 4\pi$, la proportion de rayons non-guidés $\eta_{non-guidés}$ (c'est-à-dire s'échappant par les deux grandes faces) correspond au rapport :

$$\eta_{non-guidés} = 2\frac{\Omega_{échappement}}{4\pi} \tag{2.32}$$

Finalement La proportion de rayons guidés $\eta_{guidés}$ est donnée par la relation :

$$\eta_{guidés} = 1 - 2\frac{\Omega_{échappement}}{4\pi} \tag{2.33}$$

C'est à dire, en reprenant 2.31 :

$$\eta_{guidés} = \cos(\theta_{crit}) \tag{2.34}$$

Finalement, pour un concentrateur immergé dans l'air :

$$\eta_{guidés} = \sqrt{1 - \frac{{n_{air}}^2}{{n_{conc}}^2}} \tag{2.35}$$

Nous pouvons noter la valeur de $\eta_{guidés\ PMMA} \approx 0,75$ obtenue pour une matrice de PMMA d'indice $n_{PMMA} = 1,49$: 75% des rayons émis sont confinés et donc récupérables dans une géométrie 2D. Cette valeur monte à $\eta_{guidés\ YAG} \approx 0,84$ pour une matrice cristalline de YAG d'indice $n_{YAG} = 1,84$ (indices de réfraction à $530nm$ [111]).

Intéressons-nous maintenant au confinement en 3D et calculons la proportion $\eta_{piégés}$ de rayons non plus seulement guidés mais piégés, afin de mettre en évidence l'influence de la prise en compte de la réflexion totale sur la face de sortie du concentrateur.

Calcul pour un confinement 3D :

Une méthode efficace pour résoudre le problème en 3D est de réfléchir sur l'orientation des rayons (c'est-à-dire l'angle définissant leur direction d'émission), et non sur la position des émetteurs dans le concentrateur. Bien que cette approche supprime une information concernant les coordonnées d'émission du rayon, nous allons voir qu'elle offrira une vision efficace des principes de base de la propagation des rayons dans un concentrateur puisque cette problématique repose essentiellement sur l'angle d'incidence des rayons sur une interface donnée.

Pour commencer, plaçons-nous dans l'espace des vecteurs d'onde $\vec{k}$ caractérisant l'orientation des rayons et posons :

$$k_0 = \frac{2\pi n_0}{\lambda} \tag{2.36}$$

Avec n_0 l'indice de réfraction du milieu d'immersion (ici l'air) et λ la longueur d'onde du rayonnement étudié.
Le vecteur d'onde $\vec{k}$ d'un rayonnement se propageant dans le concentrateur vaut donc :

$$\vec{k} = n_{conc}\vec{k_0} \tag{2.37}$$

Dans l'hypothèse d'une matrice constituée d'un matériau isotrope, l'indice de réfraction n_{conc} est identique et constant dans toutes les directions, l'ensemble des vecteurs $\vec{k}$ possibles définit alors une sphère [8] de rayon n_{conc} (dans l'espace normalisé k/k_0).
De plus, notant $\vec{u}$ la normale à la surface considérée, la condition de sortie par cette face se traduit par :

$$\|\vec{k}.\vec{u}\| \geq k_0\ n_{conc}\cos(\theta_{crit}) \tag{2.38}$$

Ou encore :

$$\|\vec{k}.\vec{u}\| \geq k_0\ n_{conc}\sqrt{1 - \frac{{n_0}^2}{{n_{conc}}^2}} \tag{2.39}$$

Pour qu'un rayon puisse sortir du concentrateur il faut donc qu'au moins une des faces réponde à cette condition, autrement dit, les rayons totalement piégés dans le concentrateur répondent aux trois conditions suivantes vérifiées simultanément :

$$\|\vec{k}.\vec{u_x}\| < k_0\sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_0}^2} \tag{2.40}$$
$$\|\vec{k}.\vec{u_y}\| < k_0\sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_0}^2} \tag{2.41}$$
$$\|\vec{k}.\vec{u_z}\| < k_0\sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_0}^2} \tag{2.42}$$

Pour chaque interface, la condition de sortie est donc représentée par une calotte sphérique définie par l'intersection entre la sphère de rayon n_{conc} dans l'espace des $(\vec{k}/k_0)$ et un cube de côté $2\sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_0}^2}$. Nous obtenons alors 6 calottes d'échappement pour les 6 faces d'un concentrateur de forme pavé comme représenté sur la figure 2.13.

Deux cas distincts correspondant au recouvrement ou non des calottes sont alors possibles. Quand les calottes ne se recouvrent pas, cela signifie qu'un rayon sortant ne peut sortir que par les faces correspondant à une et une seule direction, soit directement, soit après de multiples réflexions sur les autres faces [9].
Dans le cas d'un recouvrement, un rayon émis dans la direction du recouvrement pourra sortir par l'une ou l'autre des faces correspondant aux calottes d'échappement qui se superposent. Dans ce cas, la face de sortie dépend de l'ordre de succession des faces rencontrées lors du processus de réflexions multiples, elle est donc liée à la position de l'émetteur. Notre approche angulaire étant insuffisante dans ce cas, il est indispensable

8. En principe, ne considérer qu'un quart de sphère est suffisant mais nous représenterons généralement une sphère complète par commodité.

9. L'avantage d'une représentation dans l'espace des $\vec{k}/k_0$ est qu'elle s'applique à tout rayon de coordonnées initiales k_x, k_y, k_z), quel que soit le nombre de réflexions totales internes qu'il peut subir au cours de sa propagation.

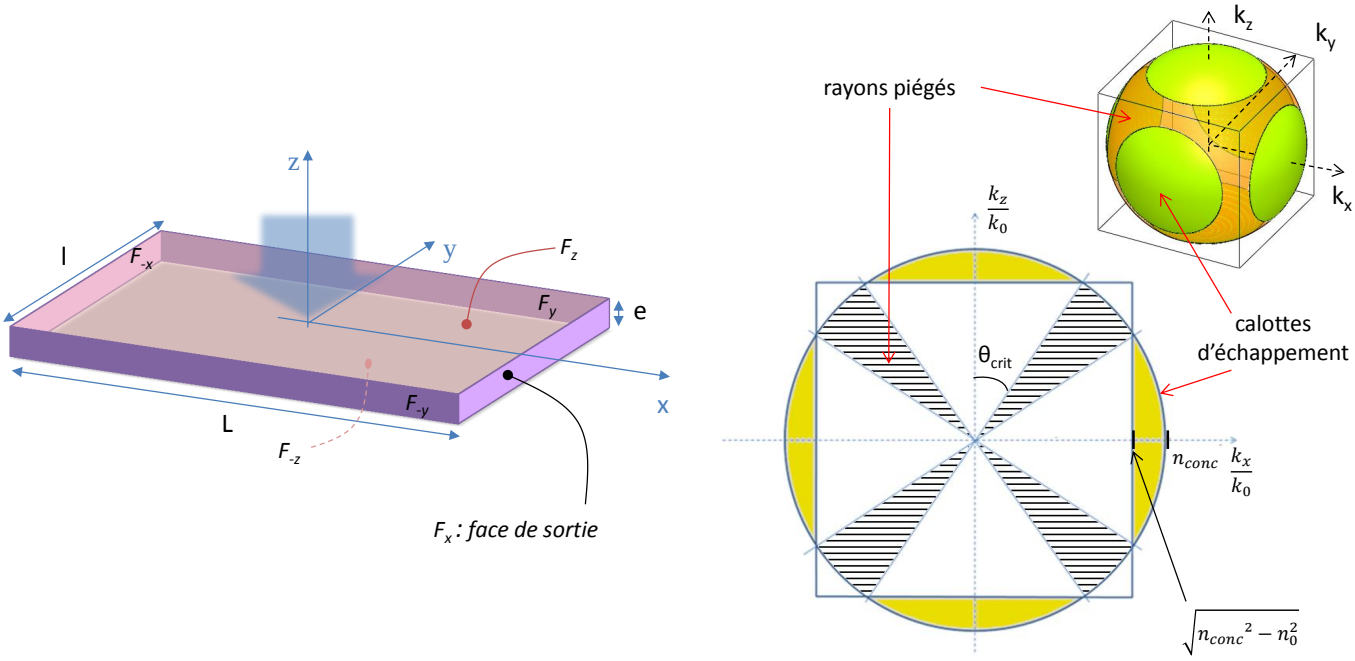


FIGURE 2.13 – *Représentation de l'espace des $\vec{k}$ des calottes d'échappement pour un concentrateur de forme pavé de taille $l \times L \times e$. La vue 2D représente une coupe de la sphère selon le plan $k_y = 0$ où sont distinguables en couleur jaune les coupes des calottes d'échappement et en hachure les directions associées aux rayons entièrement piégés.*

de vérifier que cette situation ne correspond pas à une configuration standard des LCI. Calculons à cet effet la limite entre le recouvrement ou non des calottes d'échappement. Cette limite est obtenue lorsque les calottes se rencontrent suivant la diagonale du carré de côté $2\sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_0}^2}$ (dans le plan de coupe $k_y = 0$ représenté en figure 2.13), c'est-à-dire lorsque le carré est totalement inscrit dans le cercle de rayon n_{conc}. En appliquant le théorème de Pythagore on a :

$$n_{conc}^2 = 2({n_{conc}}^2 - {n_0}^2) \tag{2.43}$$

Soit :

$$n_{conc} = \sqrt{2} \tag{2.44}$$

Les matériaux d'indice aussi faible étant peu nombreux [112] et peu propices à être utilisés en tant que concentrateur en raison du mauvais confinement optique, nous pouvons nous contenter, dans un cas pratique, de l'étude dans le cas de non recouvrement des calottes d'échappements entre elles [10]. L'approche angulaire que nous avons choisie est donc suffisante.
Par ailleurs, nous pouvons aussi remarquer que lorsque le cube de côté $2\sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_0}^2}$ est totalement inscrit dans la sphère de rayon n_{conc}, l'ensemble de la sphère est recouverte par les calottes d'échappement : il n'y a plus aucun rayon piégé.

10. Le calcul de l'angle solide d'échappement associé à des calottes qui se recouvrent est identique au calcul en l'absence de recouvrement si ce n'est que l'angle solide d'intersection entre les calottes doit être déduit de façon à ne pas être compté deux fois. Ce calcul requiert un effort mathématique un peu plus conséquent sans apport significatif, nous ne nous y attarderons pas ici.

Cette situation correspond à l'équation d'égalité entre la diagonale du cube et le diamètre de la sphère, c'est à dire :

$$2\sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_0}^2}\sqrt{3} = 2n_{conc} \tag{2.45}$$

La valeur limite de l'indice de réfraction est finalement :

$$n_{conc} = n_0\sqrt{\frac{3}{2}} \tag{2.46}$$

Ce cas ne concernant que les matériaux d'indice inférieur à $n \approx 1,22$, il n'est jamais rencontré en pratique.

Poursuivons maintenant notre calcul de la proportion de rayons sortant du concentrateur. On constate qu'elle correspond au rapport de la somme des angles solides des 6 calottes d'échappement [11] sur l'angle solide de l'espace complet (4π). En utilisant le terme $\Omega_{échappement}$ précédemment définit par la relation 2.31, la proportion de rayons piégés $\eta_{piégés}$ est donnée par la relation :

$$\eta_{piégés} = 1 - \frac{6\Omega_{échappement}}{4\pi} \tag{2.47}$$

Soit :

$$\eta_{piégés} = 1 - 3(1 - \cos(\theta_{crit})) \tag{2.48}$$

En l'absence de toutes autres pertes, la proportion de rayons totalement piégés dans un concentrateur immergé dans un milieu d'indice n_0 est donc :

$$\eta_{piégés} = 3\sqrt{1 - \frac{{n_0}^2}{{n_{conc}}^2}} - 2 \tag{2.49}$$

Pour un concentrateur en PMMA immergé dans l'air nous pouvons ainsi retenir que 24% des rayons émis sont piégés dans le concentrateur, cette valeur s'élevant à près de 52% pour une matrice cristalline de YAG. La problématique des rayons piégés introduite par le confinement en 3D du rayonnement dans un LCI est donc loin d'être négligeable.

Pour mettre en évidence ces résultats, nous pouvons comparer la proportion de rayons sortants par les 4 tranches du concentrateur dans le cas d'un confinement 2D (cas d'un LSC où tous les rayons atteignant les tranches sont absorbés) et d'un confinement 3D (cas d'un LCI où les rayons atteignant les tranches subissent une réflexion totale). Dans le cas 2D cela correspond à la proportion $\eta_{guidés}$ déjà calculée (2.49), et pour le confinement 3D, elle correspond à la proportion η_{4faces} de rayons guidés auxquels est appliqué en plus la condition de sortie. A partir des calculs précédents, on a :

$$\eta_{4faces} = 4\frac{\Omega_{échappement}}{4\pi} \tag{2.50}$$

11. La situation étant totalement symétrique dans l'espace des $\vec{k}$, le comportement des rayons est identique dans les 3 dimensions de l'espace. Autrement dit, en l'absence d'autres pertes, chaque face voit la même quantité de rayons s'échapper quelles que soit ses dimensions.

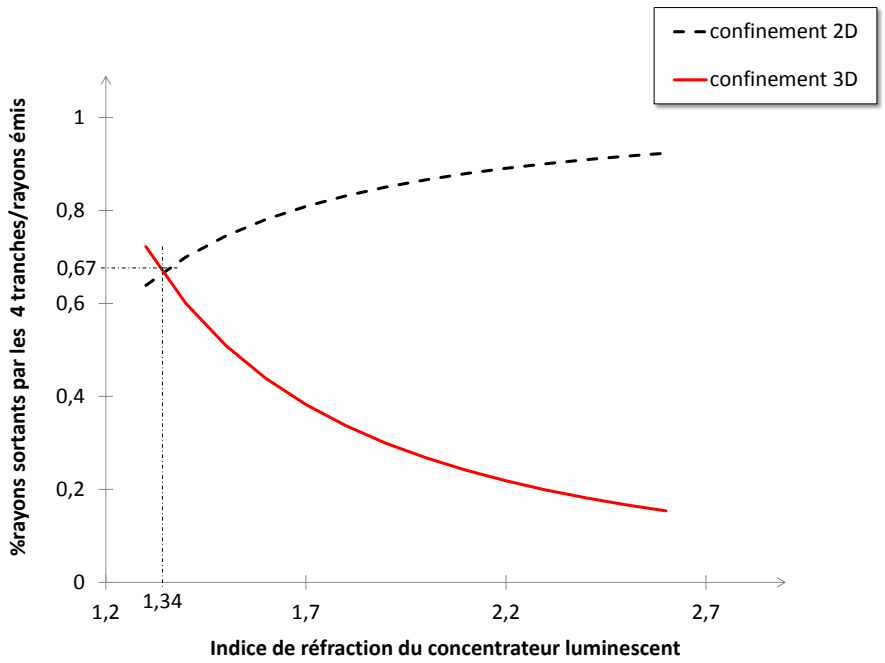


FIGURE *2.14 – Evolution, en fonction de l'indice de réfraction de la matrice, de la proportion de rayons guidés mise en regard de la proportion de rayons s'échappant par les 4 tranches du concentrateur.*

Pour un concentrateur en PMMA, 52% des rayons sortent par les tranches du concentrateur pour 75% de rayons guidés. Avec une matrice cristalline de YAG, seuls 32% des rayons peuvent sortir pour 84% de rayons confinés entre les faces supérieure et inférieur du concentrateur. Plus l'indice de réfraction du matériau est élevé plus le confinement est élevé (figure 2.14), on constate alors naturellement que ce qui était positif pour un LSC deviendra dramatique pour un LCI où nous sommes obligés de faire sortir le rayonnement du concentrateur.

Pour utiliser un concentrateur en tant que source d'illumination, nous venons de voir que la problématique de confinement des rayons devient critique. Nous allons donc maintenant étudier l'extraction des rayons par une face du concentrateur afin de récupérer ces rayons piégés.

2.2.2.3 Extraire les rayons confinés en 3D

L'utilisation que nous souhaitons faire des concentrateurs luminescents ne nécessitant qu'une seule face d'extraction, nous pouvons commencer par évaluer la proportion de rayons sortant par une seule face η_{1face} à partir du point précédent 2.50 :

$$\eta_{1face} = \frac{\Omega_{échappement}}{4\pi} \tag{2.51}$$

Soit en développant :

$$\eta_{1face} = 0,5(1 - \cos(\theta_{crit})) \tag{2.52}$$

Ou encore :

$$\eta_{1face} = \frac{1}{2}\,(1 - \sqrt{1 - \frac{{n_0}^2}{{n_{conc}}^2}}) \tag{2.53}$$

En effectuant le calcul numérique pour le PMMA et pour un monocristal de YAG, on obtient $\eta_{1face\ PMMA} = 0,13$ et $\eta_{1face\ YAG} = 0,08$. Autrement dit, pour une matrice de YAG sans pertes seuls 8% de l'ensemble des rayons émis par les luminophores nous seront accessibles.
Le problème étant ici la réflexion sur la face de sortie, l'idée la plus simple est de réduire la différence d'indice entre n_{conc} l'indice de réfraction du matériau constituant la matrice et l'indice du milieu d'arrivée. Disposer des cellules solaires sur les tranches ne supprimant pas totalement la réflexion de Fresnel, des équipes travaillant sur les LSC ont envisagées une solution par la mise en place de matériaux dit *d'adaptation d'indice (index matching)* entre un concentrateur et les cellules solaires qui l'entourent. Wuang a ainsi montré une nette amélioration de la transmission du rayonnement vers les cellules photovoltaïques dans ces architectures [113] [12]. Nous aurons l'occasion, pour notre part, de mettre en évidence l'apport d'un matériau d'adaptation d'indice lors de la mise en place expérimentale du pompage laser à l'aide d'un concentrateur.

"Vidange" par adaptation d'indice :

En adaptant parfaitement l'indice de réfraction du concentrateur à l'indice de réfraction du milieu de sortie ($n_{conc} = n_{mat}$), tous les rayons qui touchent la face de sortie sont intégralement transmis dans le milieu suivant. La conséquence immédiate qui en découle est une vidange de l'ensemble des rayons piégés qui se réfléchissaient indéfiniment dans le concentrateur auparavant [13]. En reprenant notre représentation dans l'espace des $(\vec{k}/k_0)$, cela revient à agrandir la calotte de sortie à la taille d'un demi-espace, autrement dit, le cube de côté $2\sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_0}^2}$ est transformé en un parallélépipède dont l'un des côtés est rétréci à une taille $\sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_0}^2}$.
A partir du calcul 2.53 de la proportion de rayons sortant par une face η_{1face}, ainsi que de la proportion de rayons piégés établie dans la relation 2.49, nous pouvons évaluer la proportion de rayons vidangés par adaptation d'indice $\eta_{vidange}$ de la manière suivante :

$$\eta_{vidange} = \eta_{1face} + \eta_{piégés} \tag{2.54}$$

Formule que nous pouvons aussi exprimer directement à l'aide des indices de réfractions, soit :

$$\eta_{vidange} = \frac{1}{2}\,(5\sqrt{1 - \frac{{n_0}^2}{{n_{conc}}^2}} - 3) \tag{2.55}$$

En remarquant que η_{1face} peut aussi s'écrire :

$$\eta_{1face} = \frac{1 - \eta_{piégés}}{6} \tag{2.56}$$

12. Le manuscrit de la thèse soutenue par Wuang comporte par ailleurs l'étude d'une très grande variété de dispositifs de LSC.

13. Pour être exact, les rayons orientés dans un plan exactement parallèle à la face de sortie sont en principe toujours piégés, mais ces rayons étant en réalités infiniment peu nombreux, ils peuvent être négligés.

Nous pouvons évaluer le ratio $\eta_{vidange}/\eta_{1face}$ qui vaut :

$$\frac{\eta_{vidange}}{\eta_{1face}} = 1 + \frac{6\eta_{piégés}}{1 - \eta_{piégés}} \tag{2.57}$$

En reprenant l'exemple du PMMA et du YAG, nous constatons qu'une vidange parfaite permet de récupérer $2,9$ fois plus de rayons pour un matériau d'indice $n_{PMMA} = 1,49$ et $7,5$ fois plus pour $n_{YAG} = 1,84$, l'apport d'une vidange totale ds rayons piégés est considérable.

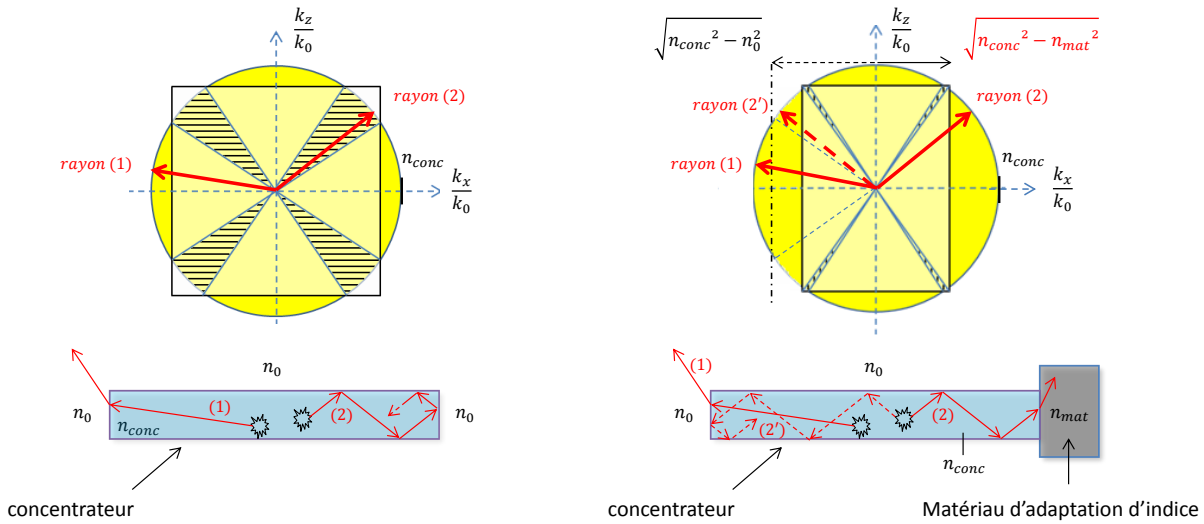


FIGURE *2.15 – Schéma, dans l'espace des $\vec{k}/k_0$, d'une vidange partielle du rayonnement à partir de deux rayons (1) et (2). Le rayon (2') est l'image par réflexion sur un plan (k_x, k_y) du rayon (2).*

Le cas d'une adaptation d'indice parfaite pouvant être la plupart du temps difficile à réaliser en pratique, il est intéressant de considérer l'influence d'une adaptation partielle de l'indice de réfraction sur la vidange des rayons piégés.
A partir de la représentation dans l'espace des $(\vec{k}/k_0)$ d'un concentrateur d'indice n_{conc} immergé dans un milieu d'indice n_0 (tel que $n_0 < n_{conc}$) présentée en figure 2.15, nous pouvons commencer par noter que l'introduction d'un matériau d'adaptation d'indice accolé à la face de sortie a pour conséquence directe d'agrandir la calotte d'échappement dans la direction correspondante (ici $(+k_x)$). En effet pour un matériau d'indice n_{mat} tel que $n_0 < n_{mat} < n_{conc}$, l'une des arrêtes du cube initialement de taille $2\sqrt{n_{conc}{}^2 - n_0{}^2}$ est rétrécie à la valeur $\sqrt{n_{conc}{}^2 - n_0{}^2} + \sqrt{n_{conc}{}^2 - n_{mat}{}^2}$. Le raisonnement est identique à celui appliqué à une vidange totale mais de plus faible ampleur.
Sur la figure 2.15, nous constatons que le rayon (2) initialement dans une direction appartenant au groupe angulaire des rayons piégés, se retrouve finalement dans la nouvelle calotte de sortie et est vidangé par le matériau d'adaptation d'indice. Par ailleurs, le rayon (2') image du rayon (2) par réflexion sur un plan (k_z, k_y) sera naturellement lui aussi vidangé lorsqu'il rencontrera la face de sortie après de multiples réflexions. Le rétrécissement de l'arrête du cube peut donc être considéré dans les deux sens, c'est-à-dire aussi selon $(-k_x)$.
La représentation schématique peut alors être ramené à l'intersection de la sphère de rayon n_{conc} avec un parallélépipède de dimension $(2\sqrt{n_{conc}{}^2 - n_0{}^2}, 2\sqrt{n_{conc}{}^2 - n_0{}^2}, 2\sqrt{n_{conc}{}^2 - n_{mat}{}^2})$.

En revanche pour le rayon (1) déjà orienté selon la calotte d'échappement en $(-k_x)$, l'ajout du matériau d'adaptation d'indice n'a aucune conséquence puisque ce rayon sort par l'interface correspondante opposée à la face de sortie utile.

En traçant l'évolution de $\eta_{piégés}$, η_{1face}, et $\eta_{vidange}$ en fonction de l'indice de réfraction de la matrice hôte (figure 2.16) on vérifie bien qu'en présence d'une vidange ($n_{mat} = n_{conc}$) les matériaux les plus performants sont ceux dont l'indice est le plus élevé possible.

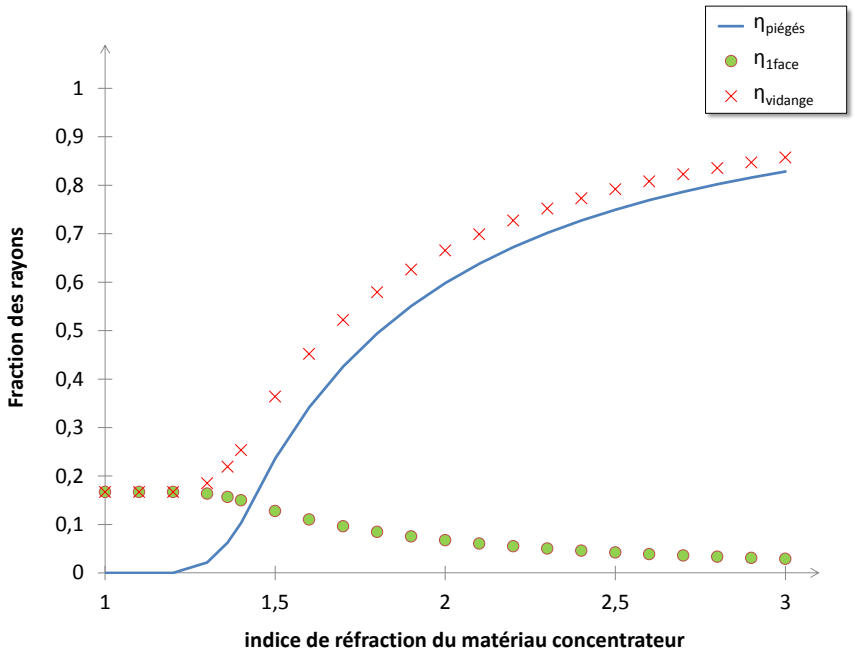


FIGURE *2.16 – Evolution de la proportion de rayons piégés, de la proportion de rayons sortant par une face (avec réflexion totale interne à l'interface concentrateur/air), et de la proportion de rayons vidangés (rayons sortant par une face + rayons piégés), en fonction de l'indice de réfraction de la matrice supposée immergée dans l'air.*

La proportion de rayons piégés augmentant rapidement avec l'indice de réfraction, l'écart entre η_{1face} et $\eta_{vidange}$ croît tout autant une fois la valeur limite $n_{conc} = \sqrt{3/2}$ dépassée. Dans le cadre d'une adaptation d'indice efficace en l'absence de pertes, l'essentiel des rayons récupérés en sortie de concentrateur appartient au rayonnement piégé. Nous nous sommes limités sur ce graphique à des indices inférieurs à 3 (les matériaux transparents dans le visible correspondant à des indices plus élevés étant inexistants), nous devons néanmoins nous attendre à voir la fraction de rayons piégés tendre vers 1 pour des valeurs théoriques extrêmes.
En reprenant les matériaux mentionnés au début de cette section, les cristaux sont des candidats optimaux puisqu'ils présentent des indices particulièrement élevés tel que les matrices de YAG déjà mentionnées dont l'indice de réfraction est voisin [14] de $n_{YAG} \approx 1,84$ à $530nm$. Les polymères possèdent en général des indices plus faibles voisins de $n = 1,5$

14. Le dopage futur de la matrice considérée entraîne une variation de l'indice de réfraction par rapport à l'indice de la matrice seule.

comme le PMMA dont l'indice vaut $n_{PMMA} \approx 1,49$ à $530nm$ ou encore le Polystyrène d'indice $n_{polystyrène} \approx 1,59$ à $530nm$, ce qui permet un confinement intéressant mais nettement moins efficace que pour une matrice cristalline. Nous pouvons aussi mentionné les semi-conducteurs organiques qui sont des matériaux prometteurs grâce à des indices de réfractions d'environ $n = 1,7$ [114] et une absorption totale du rayonnement d'excitation sur quelques centaines de nanomètres.

Conséquences de l'ajout d'un substrat sous le concentrateur :

Pour notre analyse des rayons piégés dans la matrice nous pouvons évoquer quel serait l'influence d'un substrat que l'on accolerait à l'une des faces du concentrateur. Cette situation se rencontre généralement pour des LSC en couche mince qui, n'étant pas auto-supportés en raison de leur trop faible épaisseur, doivent être déposés sur des substrats comme une vitre en verre [89]. Deux cas sont ici à dissocier, le premier étant celui d'un substrat maintenu par des surfaces de contact négligeables (par exemple une vitre fixée par ses extrémités) et pouvant donc être considéré comme immergé dans l'air, et le second cas étant celui d'un substrat posé sur une couche tout ou partiellement absorbante (voir figure 2.17).

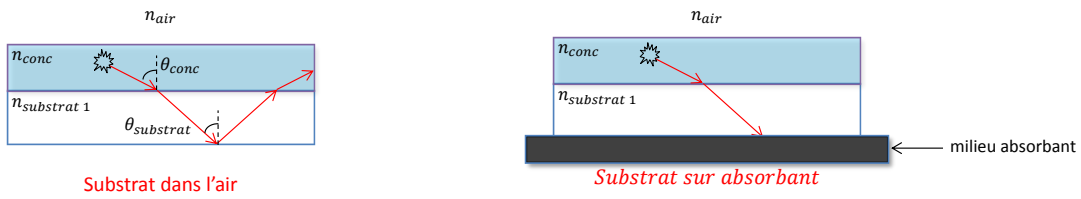


FIGURE *2.17 – A gauche, schéma d'un concentrateur déposé sur un substrat (ici d'indice plus faible), le tout étant immergé dans l'air. A droite, schéma d'un concentrateur déposé sur un substrat supporté par un milieu absorbant.*

Dans le premier cas, le substrat n'a aucun impact sur la proportion de rayons piégés puisque si l'on applique la relation de Snell-Descartes aux deux interfaces on obtient :
Interface concentrateur/substrat :

$$n_{conc} \sin(\theta_{conc}) = n_{substrat} \sin(\theta_{substrat}) \tag{2.58}$$

Interface substrat/air :

$$n_{air} \sin(\theta_{air}) = n_{substrat} \sin(\theta_{substrat}) \tag{2.59}$$

Et finalement :

$$n_{air} \sin(\theta_{air}) = n_{conc} \sin(\theta_{conc}) \tag{2.60}$$

Cette configuration présente néanmoins un véritable intérêt vis à vis des autres pertes que nous allons introduire par la suite, en effet, le substrat peut jouer le rôle de milieu de propagation sans perte pour le rayonnement émis dans la couche qu'il supporte [115].

Un compromis doit néanmoins être fait sur le choix l'épaisseur du substrat puisque plus celui-ci est épais, plus les rayons peuvent se propager loin à l'intérieur, mais plus la face de sortie est aussi agrandie et donc le facteur de concentration réduit (ce dernier point est critique dans le cadre du pompage laser où la concentration doit être suffisante pour permettre de dépasser le seuil laser). Dans le cas où le substrat participe au guidage des rayons, nous noterons qu'il est possible d'envisager les deux cas possibles d'un substrat de plus haut indice ou de plus bas indice.

La deuxième situation d'un substrat déposé sur un milieu que nous supposerons totalement absorbant pour simplifier la discussion, est un cas général de vidange des rayons piégés évoquée précédemment mais selon une face qui n'est pas la face de sortie désirée : ces rayons sont considérés comme perdus.
Le changement d'indice imposé par le substrat entraine, dans l'espace des $(\vec{k}/k_0)$, une modification des dimensions du cube de côté $2\sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_0}^2}$ qui devient $\sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_0}^2} + \sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_{substrat}}^2}$. Pour un substrat d'indice plus faible cela revient à déplacer la base de la calotte d'échappement dans la direction de la face du concentrateur concernée, soit $(-k_z)$ sur la représentation proposée en figure 2.18. Du fait du processus de réflexion il est nécessaire de considérer aussi l'image de cette calotte selon $(+k_z)$, le côté du cube est donc finalement rétréci à une valeur $2\sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_{substrat}}^2}$: les deux cônes d'échappements sont agrandis par la présence du substrat.

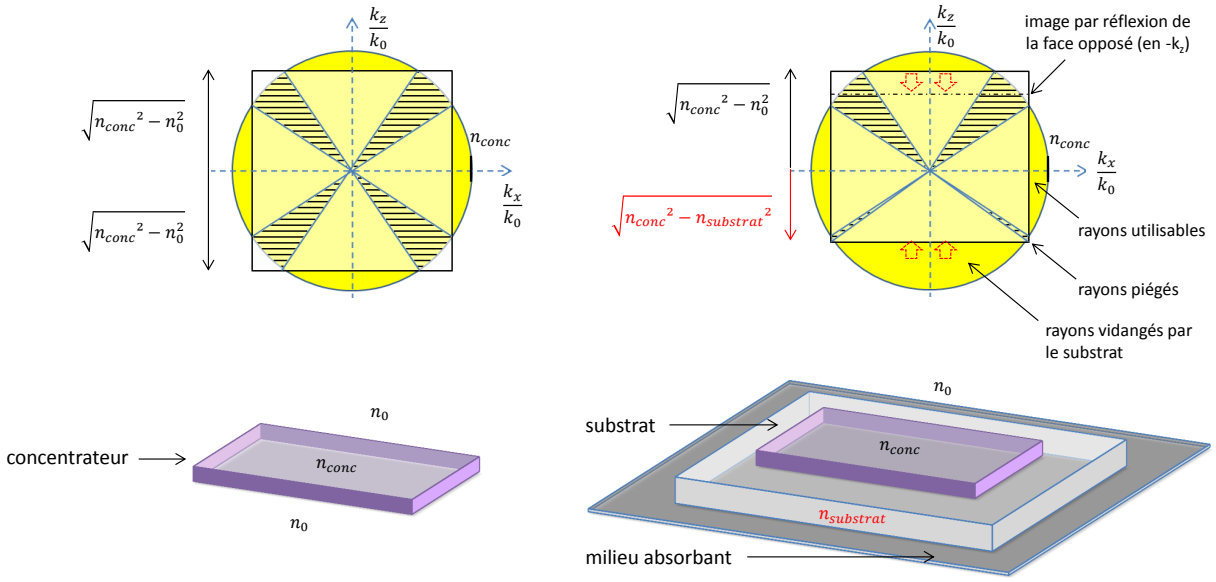


FIGURE *2.18 – Représentation de l'influence d'un substrat d'indice de réfraction $n_{substrat}$ inférieur à l'indice du concentrateur n_{conc} sur la dimension des calottes d'échappement dans l'espace des $\vec{k}$.*

Il est intéressant de noter que dans le cas d'un concentrateur ne présentant pas de recouvrement des calottes d'échappement, si l'indice du substrat est suffisamment différent de l'indice du concentrateur (c'est-à-dire proche de l'indice du milieu d'immersion n_0), la modification des calottes n'entrainera toujours pas de recouvrement et donc aucune modification de la quantité de rayons sortant dans les directions perpendiculaires

correspondant aux *rayons utilisables* en figure 2.18 : le substrat ne vidange que des rayons appartenant aux rayons piégés qui ne sortaient pas auparavant.
En revanche un substrat d'indice trop proche de l'indice de réfraction du concentrateur entraînera un recouvrement des calottes les unes avec les autres et donc une modification sensible de la proportion de rayons guidés que l'on souhaite récupérer : le substrat vidange des rayons utiles (voir figure 2.19).
Ceci est d'autant plus vrai que la face concernée est grande et donc susceptible d'être rencontrée par un rayon avant d'atteindre la face de sortie utile.

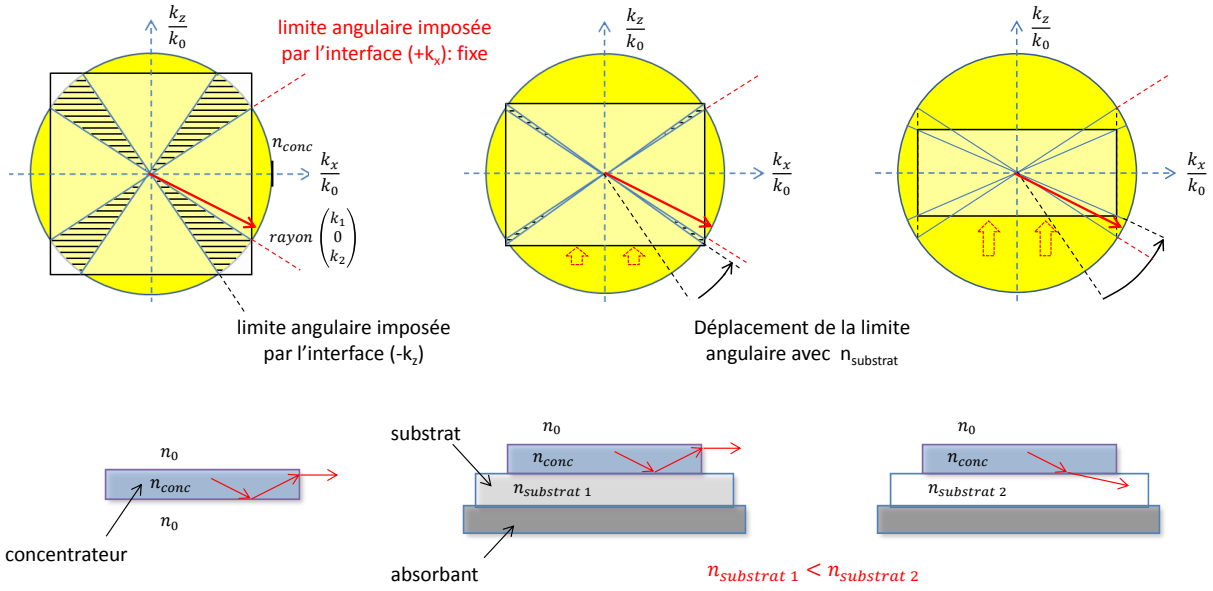


FIGURE *2.19 – Représentation de la modification des calottes d'échappement induite par l'introduction d'un substrat à partir d'une situation initiale ne présentant de recouvrement. La vidange de rayons utiles suite à l'agrandissement des calottes par un substrat d'indice trop élevé est mis en évidence sur le plan droite.*

En considérant l'évolution de la proportion de rayons vidangés en figure 2.16 étudiée dans le paragraphe précédent, nous devons nous attendre à ce que la présence d'un substrat absorbant soit particulièrement néfaste à l'obtention d'un LCI efficace.

Bilan sur la propagation des rayons dans la matrice hôte :

Pour terminer cette section nous allons analyser l'influence du dernier paramètre dépendant des propriétés de guidage du matériau concentrateur : la réflexion des rayons incidents issus des LED sur la face d'entrée du concentrateur.
L'indice du matériau devient ici délétère puisque plus ce dernier est élevé plus le facteur de réflexion sera important (2.11). En notant $T_{air/conc}$ la transmission des rayons incidents à travers l'interface d'entrée, l'ensemble des grandeurs calculées précédemment peuvent être ré-évaluées en prenant en compte ce facteur. Les proportions calculées correspondent alors à des ratios établis par rapport à la quantité de rayons incidents et non plus seulement la quantité de rayons émis dans le concentrateur. En notant $N_{sortants}$ et $N_{incidents}$ respectivement le nombre de photons sortants et le nombre de photons incidents, la proportion

de photons sortants par une face devient :

$$\frac{N_{sortants}}{N_{incidents}} = T_{air/conc} \times \eta_{1face} \tag{2.61}$$

De la même façon nous pouvons établir un ratio que nous noterons η_{opt} correspondant au cas d'un concentrateur vidangé par sa face de sortie :

$$\eta_{opt} = T_{air/conc} \times \eta_{vidange} \tag{2.62}$$

Que l'on peut aussi exprimer à partir des indices de réfractions selon la relation suivante :

$$\eta_{opt} = \frac{1}{2}\ (1 - \frac{(n_0 - n_{conc})^2}{(n_0 + n_{conc})^2})(5\sqrt{1 - \frac{{n_0}^2}{{n_{conc}}^2}} - 3) \tag{2.63}$$

Ce ratio correspond à la proportion de rayons accessibles lorsque l'on prend en compte uniquement les processus de réflexions inhérent au phénomène de concentration lui même : nous pouvons le considérer comme un rendement (en rayons) optimal du couple source-concentrateur. En traçant l'évolution de η_{opt} en fonction de n_{conc} pour un rayonnement d'excitation sous incidence normale (figure 2.20) nous pouvons constater la présence d'un maximum $\eta_{opt\ max} = 0,65$ pour $n_{conc} = 2,6$. Cet indice correspond à un optimum au-delà duquel l'apport du confinement accrus des rayons émis dans le concentrateur est contrebalancé par l'augmentation de la réflexion du rayonnement incident en entrée du concentrateur. Bien que cette courbe mette en évidence l'importance de la transmission de l'interface d'entrée dans le bilan global de l'efficacité d'une matrice de concentration, l'indice de réfraction optimum est particulièrement élevé et nous permet donc de considérer, dans un cas pratique, que les matériaux transparents d'indice le plus élevé possible sont le plus adapté à une utilisation en tant que concentrateur luminescent pour l'illumination.

Il est possible de gérer la réflexion du rayonnement incident à l'aide de dispositifs sélectifs en longueur d'onde [116], [117] basés sur des propriétés de diffraction ou encore des traitements de surfaces dichroïques. Ces systèmes sont particulièrement intéressants dans le cas des LCI puisque le spectre de la source d'excitation (comme nos LED) est beaucoup moins large que le spectre solaire. On notera néanmoins que la sélectivité en longueur d'onde de ces dispositifs n'est effective que pour une incidence angulaire restreinte ce qui limite leur efficacité dans le cadre d'une utilisation avec des sources lambertiennes. La mise en place de ses traitements est plus ou moins facile à réaliser selon la nature du matériau (l'application d'un traitement dichroïque paraît par exemple peu évidente sur des concentrateurs organiques) ce qui limite aussi le champ de leur utilisation.

Nous pouvons terminer en remarquant qu'à partir du graphique précédent (figure 2.20) nous pouvons finalement calculer le facteur de concentration optimal accessible avec une matrice donnée en l'absence de toute autre source de pertes (formule 2.27). C'est un facteur de concentration dit photonique dans la mesure où seul le nombre de rayons récupérés importe, aucune grandeur énergétique n'est prise en compte. En notant C_{opt} le maximum accessible pour un indice de réfraction donné, on retiendra la relation suivante :

$$C_{opt} = G \times \eta_{opt} \tag{2.64}$$

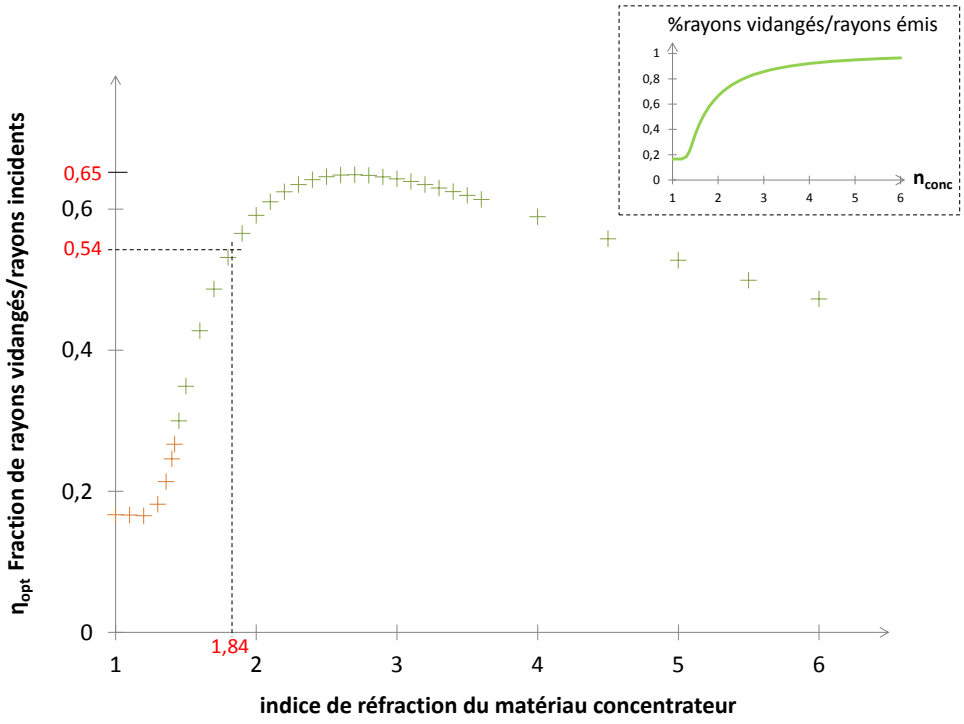


FIGURE *2.20 – Evolution de la proportion η_{opt} de rayons vidangés par rapport au rayons incidents en fonction de l'indice de réfraction de la matrice supposée immergée dans l'air et éclairée sous incidence normale. L'évolution de $\eta_{vidange}$ (correpondant au ratio des rayons vidangés sur le rayonnement émis dans le concentrateur) est rappelé en taille réduite.*

Dans le cas d'une matrice de YAG (cas que nous aurons l'occasion d'étudier en pratique) d'indice $n_{YAG} = 1,84$, la transmission air/concentrateur est $T_{air/conc} = 91\%$, ce qui donne un coefficient $\eta_{opt} = 54\%$. Pour un barreau de longueur $L = 100mm$ et d'épaisseur $e = 1mm$, le facteur de concentration géométrique vaut 100 ce qui nous donne un facteur de concentration $C_{opt\ YAG} = 54$.
Cette valeur est là encore nettement plus élevée que celle obtenue en l'absence de vidange : $C_{YAG} = 7,3$.
.

L'ensemble des considérations énoncées dans cette section ne sont valides que dans la limite d'un matériau sans pertes [15]. Bien qu'elles nous permettent d'estimer un majorant des performances accessibles avec un matériau concentrateur au travers du coefficient η_{opt} que nous avons établi, nous verrons que considérer les propriétés physiques du dopant impacte significativement le rendement final du concentrateur. Nous pouvons ainsi terminer en remarquant que pour un concentrateur parfait, c'est-à-dire sans pertes et où tous les rayons émis seraient vidangés par la seule face de sortie (des miroirs seraient placés sur toutes les autres faces à l'exception de la surface d'entrée qui serait un dichroïque parfait), le facteur de concentration limite serait le facteur de concentration géométrique G.
Dans la section suivante, nous étudierons l'influence des différents phénomènes photophysiques associés aux luminophores utilisés. Nous nous intéresserons tout particulièrement au processus dit de réabsorption qui, nous le verrons, est le principal facteur de

15. On remarquera que les pertes linéiques n'ont pas un impact important sur le phénomène de propagation et ne modifient donc que très peu les études théoriques précédentes.

divergence vis à vis des résultats analytiques obtenus lors de l'étude des rayons piégés. Ceci nous permettra d'obtenir une estimation analytique efficace des performances d'un concentrateur. Nous pourrons alors passer du facteur de concentration photonique évalué précédemment, au facteur de concentration énergétique prenant notamment en compte l'énergie du rayonnement émis par le luminophore (autrement dit son spectre). Nous conclurons notre réflexion par une analyse de cas pratiques à partir de dopants parmi les plus efficaces rapportés dans la littérature, pour finalement constater que leur hiérarchisation les uns par rapport aux autres est entièrement dépendante de la géométrie du LCI considéré.

2.2.3 Qu'est-ce qu'un bon luminophore ?

2.2.3.1 La limite thermodynamique

Le dopant, grâce au processus d'absorption/réémission du rayonnement, est l'élément physique responsable du dépassement de la limite fondamentale imposée par la loi de conservation de la luminance. C'est en fait le décalage spectral entre l'absorption du rayonnement incident et l'émission du nouveau rayonnement par les luminophores qui permet de dépasser cette barrière théorique, mais il en fixe aussi la limite : la limite thermodynamique.
Pour un concentrateur parfait, c'est-à-dire absolument sans pertes (la réflexion partielle du rayonnement incident est donc aussi négligée) et avec 100% de confinement du rayonnement émis [16], il existe un facteur de concentration ultime C_{ult} fixé par la deuxième loi de la Thermodynamique. Quelle que soit la géométrie du concentrateur, quelles que soient ses dimensions, il est impossible de dépasser ce facteur de concentration qui ne dépend que des propriétés thermodynamiques de l'émetteur : son spectre d'absorption, son spectre d'émission, sa température et sa brillance. Différents articles [118], [76], [119] publiés dès les années 80 exposent le formalisme fondamentale décrivant cette limite imposée par la thermodynamique, nous mentionnerons pour notre part la simplification proposée par Yablonovitch pour un concentrateur planaire [118], qui s'exprime selon la relation suivante :

$$C_{ult} = \left(\frac{\lambda_{inc}}{\lambda_{émis}}\right)^3 e^{\frac{hc\left(\frac{1}{\lambda_{inc}} - \frac{1}{\lambda_{émis}}\right)}{k_B T_0}} \tag{2.65}$$

Nous rappelons qu'à partir de cette section, les facteurs de concentration considérés ne sont plus des facteurs de concentration photoniques mais des facteurs de concentration énergétiques.
Outre les constantes générales que sont la constante de Planck h, la vitesse de la lumière c, et la constante de Boltzmann k_B, cette relation ne fait intervenir que les 3 variables que sont la température T_0 du concentrateur et les longueurs d'onde λ_{inc} et $\lambda_{émis}$, respectivement la longueur d'onde d'absorption du rayonnement incident et la longueur d'onde d'émission du dopant [17] qui correspondent aussi à l'énergie incidente et à l'énergie émise.

16. Ces deux conditions reviennent à disposer un filtre en longueur d'onde parfait sur la face d'entrée du concentrateur et des miroirs parfaits sur les autres faces à l'exception de la face de sortie qui subit une vidange complète.

17. En pratique, les luminophores possèdent des spectres relativement larges (jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres pour les colorants organiques[120]), pour appliquer la simplification il convient alors de

Si nous prenons l'exemple d'un colorant relativement bien connu tel que la coumarin 540A (C153) dont les maxima des spectres associés à un film de PMMA dopé se situent autour de $\lambda_{abs} = 417nm$ et $\lambda_{em} = 495nm$, nous obtenons un facteur extrême de $C_{ult} = 7.10^7$ (on constatera qu'utiliser les longueurs d'ondes moyennes des spectres plutôt que les maxima augmente encore cette valeur de deux ordres de grandeurs). Nous remarquerons par ailleurs que selon la simplification précédente, plus l'écart énergétique est important entre les photons absorbés et émis (ce qui correspond à un Stokes-Shift plus grand), plus le facteur de concentration ultime atteignable est élevé. Il sera intéressant de constater que dans un cas réel, l'accroissement du Stokes-shift ne sera pas nécessairement synonyme de performances optimales.

Comme nous le constaterons dans notre étude pratique, ces valeurs sont très éloignées des valeurs accessibles expérimentalement même avec d'excellents matériaux concentrateurs [121]. Cet écart s'explique en partie par la difficulté de réalisation d'un dispositif de matrice optimale, mais aussi par les pertes introduites par les luminophores, parmi lesquelles tout particulièrement la réabsorption.

2.2.3.2 Les pertes associées aux luminophores

Comme nous venons de le voir, la présence du luminophore est associée à un processus d'absorption-émission nécessaire au dépassement de la loi de conservation de la luminance. Ce phénomène est la source de multiples pertes qui affectent largement le rendement global du concentrateur luminescent. Avant de nous pencher sur les pertes et leur influence sur le rendement d'un LC, nous pouvons noter que pour être efficace, un concentrateur doit avant tout absorber un maximum de rayonnement incident, qu'il soit solaire ou issu d'une source artificielle.
Ce point nous donne l'occasion d'évoquer une différence importante entre les concentrateurs luminescents utilisés pour une application solaire et les LC utilisés en tant que sources d'illumination. En effet, dans le cas d'un LCI il n'est *a priori* pas nécessaire d'absorber le rayonnement sur un spectre large, quelque dizaines de nanomètres suffisent par exemple avec nos LED. La gamme de dopants accessibles est ainsi plus grande, et il nous est notamment possible d'utiliser des colorants lasers qui possèdent des spectres plus fins mais au bénéfice d'un rendement d'émission parfois plus élevé. Comme nous le verrons par la suite, absorber un maximum de rayonnement incident demande aussi d'avoir soit un dopage en luminophores suffisant, soit de traverser une épaisseur de concentrateur suffisamment grande. En pratique cette condition est la source de contraintes difficiles à contourner, notamment si l'on pense aux phénomènes de quenching liés à un dopage trop important (désexcitation par transfert entre émetteurs trop proches les uns des autres, formation d'agrégats non émissifs). Nous décrirons l'efficacité d'absorption d'un système donné par la proportion η_{abs} de rayonnement absorbé sur une distance d parcourue dans le concentrateur. Nous pouvons l'exprimer à partir du coefficient d'absorption α_{abs} du luminophore à la longueur d'onde du rayonnement incident λ_{inc}, selon la loi de Beer-Lambert :

$$1 - \eta_{abs} = e^{-\alpha_{abs}(\lambda_{inc})d} \tag{2.66}$$

ramener les spectres à une seule longueur d'onde le plus proprement possible, l'évolution en exponentielle étant extrêmement rapide. Yablonovitch mentionne pour sa part le maximum des spectres ce qui semble cohérent pour des spectres gaussiens.

Une fois les caractéristiques d'absorption considérées, un autre paramètre auquel nous pouvons nous intéresser est le défaut quantique q correspondant à la perte d'énergie entre le rayonnement absorbé et le rayonnement émis par un luminophore. Il est défini par le ratio suivant :

$$q = \frac{\lambda_{abs}}{\lambda_{em}} \tag{2.67}$$

Avec λ_{em} la longueur du maximum d'émission et λ_{abs} la longueur du maximum d'absorption.
Plus le Stokes-shift est important (décalage entre les maxima des spectres) plus le défaut quantique augmente lui aussi. Bien que le défaut quantique ne constitue pas une perte au sens photonique du terme (le nombre de photons est conservé), il affecte sensiblement le rendement énergétique du concentrateur et devra donc être considéré dans le cadre d'une utilisation pour l'illumination (et particulièrement dans l'optique du pompage laser).

Une autre source de pertes particulièrement importante est le rendement quantique ϕ_{PL} qui traduit l'efficacité de la conversion du rayonnement absorbé en un rayonnement nouvellement émis. Ce coefficient varie très largement selon les espèces considérées mais aussi selon le milieu dans lequel elles sont incorporées [122]. Le PM597 et la C540A que nous avons utilisés dans le chapitre précédent en sont un bon exemple puisque l'on rapporte pour des dissolutions dans l'éthanol $\phi_{PL\ P597} \approx 0.43$ [43] et $\phi_{PL\ C540A} \approx 0.26$ [48], alors que dans des matrices polymères $\phi_{PL\ P597} \approx 0.72$ [44] et $\phi_{PL\ C540A} \approx 0.98$ [49] (nous avons mesuré pour notre part $\phi_{PL\ C540A} \approx 0.88$ dans un film de PMMA). Ces résultats s'expliquent essentiellement par la rigidité du milieu qui limite la désexcitation vibrationnelle de la molécule.

Pour terminer, la dernière source de pertes qu'il nous reste à considérer est le phénomène dit de réabsorption. Ce dernier est une conséquence du recouvrement entre le spectre d'absorption et d'émission de nos émetteurs et décrit ainsi la probabilité plus ou moins élevée pour un rayon d'être absorbé/réémis plusieurs fois au cours de sa propagation. Les nombreux articles traitant de la physique des LSC [97], [123], [93], mettent en avant la réabsorption comme source principale de pertes, ce qui suscite des efforts continu pour en limiter les conséquences [124], [125]. Ceci s'explique par la particularité de ce processus de faire intervenir de nouveau, lors de son exécution, l'ensemble des pertes précédemment citées comme nous pouvons le voir sur le diagramme simplifié 2.21. Outre le fait que chaque réabsorption nécessite de prendre en compte le rendement quantique de fluorescence, elle entraîne aussi une redistribution angulaire du rayon nouvellement émis.

Influence de la réabsorption sur les rayons piégés

La plupart des émetteurs usuels peuvent être modélisés en tant qu'émetteurs isotropes auxquels on peut attribuer une probabilité identique d'orientation de l'émission dans un espace complet de 4π stéradians [18]. En effet, bien qu'étant des dipôles émetteurs [19], si l'on

18. On rappelle que cette assertion constituait l'une des hypothèses nécessaires aux calcul des rayons piégés de la section précédente.

19. Dans le modèle classique du rayonnement dipolaire, le diagramme d'émission favorise une émission polarisée dans la direction perpendiculairement à la direction d'oscillation (moment dipolaire).

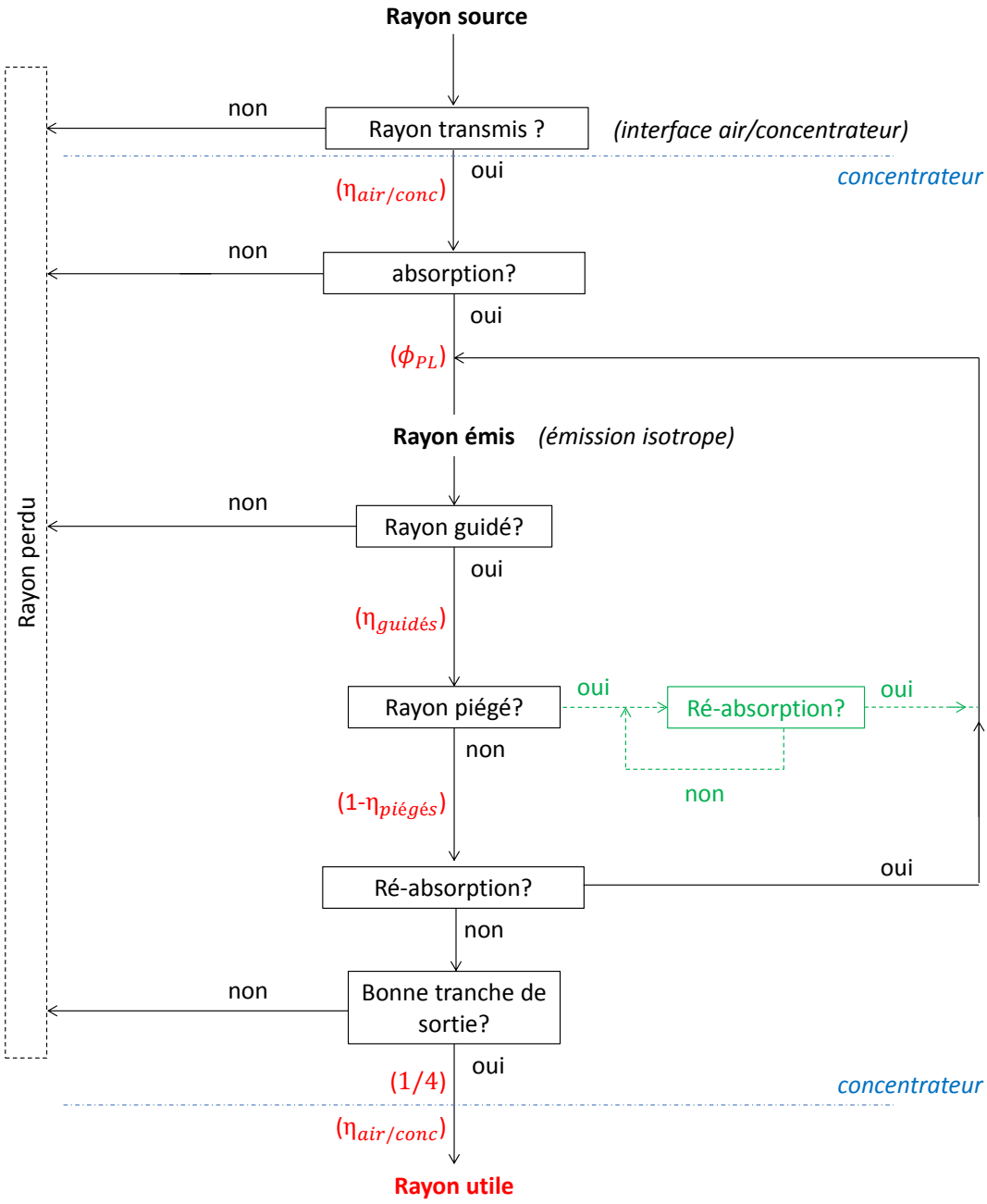


FIGURE 2.21 – *Diagramme logique d'évolution d'un rayon depuis la source d'excitation jusqu'à la sortie du concentrateur luminescent. Est représenté en tirets le cheminement en cas d'absence de vidange.*

considère que les luminophores sont orientés aléatoirement durant leur incorporation dans la matrice concentrateur l'émission est statistiquement isotrope dans le concentrateur luminescent [20]. Si l'on considère maintenant la problématique des rayons guidés/piégés présentée précédemment, on constate que chaque phénomène de réabsorption remet en jeu la probabilité d'un rayon de sortir par les cônes d'échappement. L'épaisseur du concentrateur étant nécessairement faible par rapport à sa longueur, un rayon se trouvant dans un cône d'échappement de l'une des grandes faces a comparativement très peu de chance d'être

20. Différentes équipes étudient des concentrateurs constitués d'émetteurs orientés notamment à l'aide de cristaux liquides [126].

absorbé/réémis sur l'épaisseur de concentrateur et peut être considéré comme perdu. A l'inverse, la probabilité qu'un rayon guidé soit réabsorbé au moins une fois durant son parcours est nettement plus élevée, autrement dit, la réabsorption favorise considérablement la fuite des rayons par les grandes faces du concentrateur.

La réabsorption, en permettant aux rayons confinés de sortir de la matrice, peut être considérée comme un phénomène particulièrement délétère lorsque l'on étudie un concentrateur vidangé. Il est néanmoins intéressant de remarquer que dans le cas d'un LCI, et en l'absence de dispositif de vidange des rayons, nous pouvons attribuer une contribution positive à la réabsorption puisqu'elle permet aux rayons piégés de sortir. Sur le diagramme logique 2.21, la portion verte symbolisant le chemin possible d'un rayon en l'absence de vidange présente une boucle dont le résultat est un retour à la situation initiale sans aucune modification : le rayon est indéfiniment piégé en l'absence de réabsorption, il finira par être perdu au travers des pertes linéiques α dans la matrice hôte. Nous pouvons ajouter à ce sujet que la réabsorption peut rallonger significativement la distance parcourue par un rayon dans le concentrateur et alors augmenter l'influence des pertes linéiques sur la concentration finale du LC.

De plus, nous pouvons remarquer que d'un point de vue modélisation, la réabsorption introduit un aspect itératif (qui correspond à la boucle issue de la condition *réabsorption* sur le diagramme 2.21) qui rend impossible le calcul analytique de la puissance extraite en sortie de LC sans des hypothèses simplificatrices fortes.
Pour répondre à la question *Qu'est-ce qu'un bon dopant ?* de manière plus précise qu'en évoquant seulement une maximisation du rendement quantique et une minimisation du recouvrement spectral (la vérification simultanée des deux conditions étant rarement présente chez les dopants actuellement disponibles), il nous faut mettre en œuvre des outils calculatoires plus puissants.

2.2.4 Simulation numérique et modélisation analytique

2.2.4.1 Simulation numérique par tracé de rayons

Une méthode particulièrement efficace de résolution est la simulation par tracé de rayons. Elle consiste à calculer numériquement la propagation de rayons générés aléatoirement dans le concentrateur. Reposant sur le principe des simulations dites de Monte-Carlo, différents logiciels commerciaux (TracePro®, LightTools®) offrent une mise en place pratique de simulations selon les configurations souhaitées. En partenariat avec le groupe Laser du laboratoire Charles Fabry (projet ANR ELDELVEIS), nous avons choisi d'utiliser LightTools® (version classique augmentée d'un module physique) afin de simuler différents LCI qui seront présentés dans la suite de ce chapitre. Les simulations par tracé de rayons sont particulièrement efficaces et précises pour peu que les paramètres indispensables soient eux-mêmes bien connus ou précisément mesurés (Annexe D). Sans développer plus avant la mise en place de ces simulations ici, nous pouvons retenir les quelques grandeurs indispensables à nos simulations ([127],[128]) qui sont d'une part les paramètres relatifs à la matrice :

— l'indice de réfraction. Bien que LightTools prenne en compte la dispersion, nous nous sommes contentés d'un indice moyen afin d'optimiser le temps de calcul des simulations. Cette approximation est valable dans la mesure ou les variations d'indice pour les matériaux utilisés sont faibles dans le visible, et où il nous est difficile d'avoir une connaissance précise de l'indice de réfraction d'un matériau dopé,
— les pertes linéiques,
— la géométrie du concentrateur.

Et d'autre part les paramètres se rapportant aux caractéristiques du luminophore :
— les spectres d'émission et d'absorption du luminophore étudié. Ces spectres doivent absolument être mesurés dans le milieu auquel ils sont incorporés, la forme et la position des spectres étant largement impactées par le milieu environnant (par un exemple dans un film de PMMA pour la simulation d'un concentrateur en PMMA),
— le libre parcours moyen l_{mean} directement lié au taux de dopage en luminophore du concentrateur par la relation suivante (voir Annexe D) :

$$l_{mean} = -\frac{e}{ln(T_{min})} \tag{2.68}$$

Avec "e" l'épaisseur du concentrateur et T_{min} la transmission au maximum d'absorption.
— le rendement quantique de fluorescence.

Nous pouvons aussi ajouter qu'un paramètre essentiel de ce type de simulation est bien sûr le nombre de rayons lancés. Le processus étant aléatoire, une simulation sur un nombre trop faible de rayons conduira à une incertitude significative et à des résultats inutilisables. Toutes les simulations présentées dans ce manuscrit sont basées sur un nombre de rayons suffisant pour avoir une incertitude inférieure à 5%. Il est important de noter qu'augmenter le nombre de rayons lancés pour la simulation augmente aussi le temps de calcul, un compromis doit donc être fait entre une précision suffisante et un temps de simulation raisonnable.

Nous avons commencé par utiliser ces simulations afin de mettre en évidence l'influence des deux pertes majeures que sont le rendement quantique de fluorescence ϕ_{PL} et la réabsorption. La réabsorption étant un terme quantifiable par de nombreux paramètres tels que le Stokes-shift, ou encore l'intégrale de recouvrement des spectres, nous avons choisi pour faciliter la perception du phénomène d'utiliser des spectres théoriques parfaitement définis (gaussiennes de largeur à mi-hauteur $FWHM = 50nm$ [21]) dont nous faisons varier le Stokes-shift en décalant progressivement le spectre de fluorescence vers le rouge tout en fixant le maximum du spectre d'absorption à $\lambda_{abs\ max} = 450nm$. Le libre parcours-moyen est calculé de façon à assurer une absorption de 90% du signal d'excitation qui provient d'un éclairage directif sous incidence normale par rapport à la face d'entrée du concentrateur (le choix d'une excitation sous incidence normale permet de simplifier la simulation afin de pouvoir rapidement vérifier la pertinence des résultats obtenus). Le concentrateur est supposé sans pertes ($\alpha = 0$), immergé dans l'air, vidangé intégralement sur sa face de sortie [22], et sa géométrie reprend les dimensions de LCI que nous utiliserons

21. Le choix d'une largeur de $50nm$ permet de nous rapprocher de spectres réels de colorants.
22. Le choix de la vidange est ici un choix pratique dans la mesure ou le temps de simulation est

dans notre étude expérimentale : un pavé de $100 \times 9 \times 1mm$ et d'indice de réfraction $n_{conc} = 1,84$.

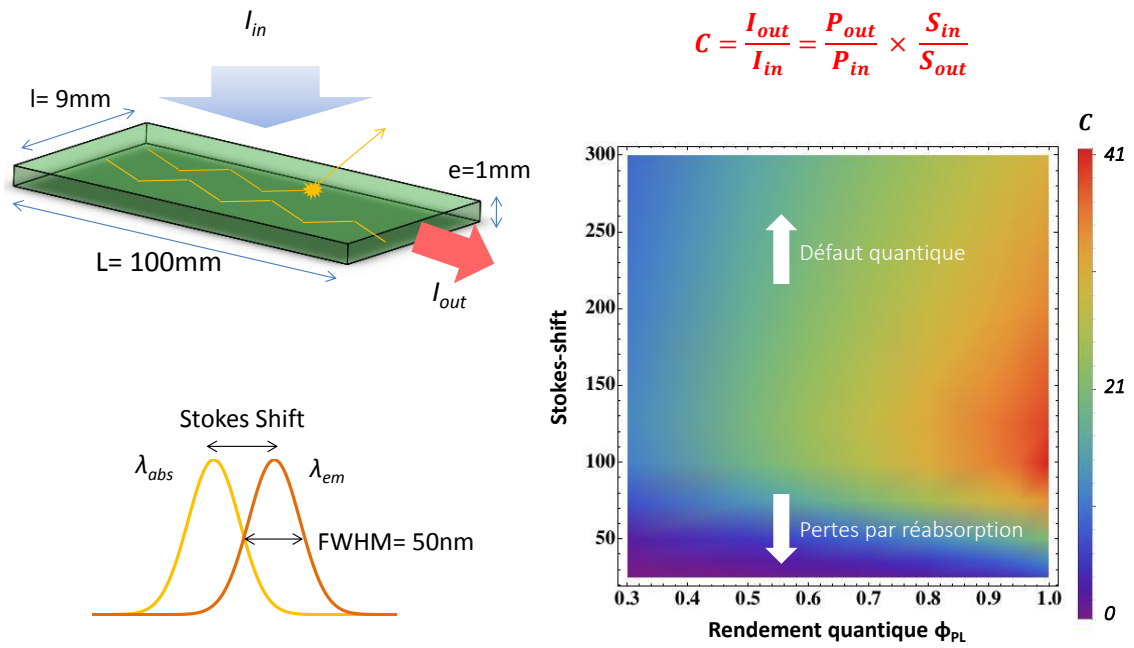


FIGURE 2.22 – *Evolution du facteur de concentration C en fonction du rendement quantique de fluorescence et du Stokes-shift entre des spectres de $FWHM = 50nm$, pour un concentrateur sans pertes (à l'exception de la réabsorption) dont la géométrie est présentée à gauche.*

Le graphique 2.22 exposé ici, présente l'évolution du facteur de concentration normalisé C en fonction du Stokes-shift $\Delta\lambda$ et du rendement quantique de fluorescence. Ces simulations ont été effectuées pour 100000 *rayons* lancés soit une incertitude inférieure à $\approx 3\%$ sur les puissances collectées.
Un facteur de concentration maximum est obtenu pour $\Delta\lambda = 125nm$ (et un rendement quantique $\phi_{PL} = 1$) et s'élève à $C_{125nm} = 38,5$. Il est intéressant de comparer cette valeur dans un premier temps au facteur de concentration géométrique G qui vaut ici $G = 100/1$ ainsi qu'au facteur C_{1face} que nous obtiendrions sans réabsorption. En notant q le défaut quantique tel que $q = 450/550$, $T_{air/conc} \approx 0,91$ la transmission des face d'entrée et de sortie pour $n_{conc} = 1,84$, et $\eta_{abs} \approx 0,9$ la proportion de rayonnement incident absorbée sur un passage à travers l'épaisseur du concentrateur, on obtient approximativement :

$$C_{1face} \approx G \times q\ {T_{air/conc}}^2 \eta_{abs} \eta_{1face} \tag{2.69}$$

Relation que l'on peut aussi noter :

$$C_{1face} \approx \frac{L}{e} \times q\ {T_{air/conc}}^2 \eta_{abs} \times 0,5(1 - \cos(\theta_{crit})) \tag{2.70}$$

approximativement divisé par 10 avec une adaptation d'indice parfaite. En effet, le temps de calcul est essentiellement impacté par le nombre de réflexions des rayons propagés, et il s'élève à plus d'une dizaine de minutes en présence de rayons piégés.

A partir du terme η_{1face} obtenu lors de l'étude de la matrice hôte nous trouvons un facteur de concentration $C_{1face} \approx 5$ logiquement nettement inférieur à la valeur simulée, cette dernière comportant une vidange du rayonnement. Si maintenant nous calculons la valeur théorique $C_{vidange}$ associée à cette même matrice de YAG, à partir de la relation 2.55, on obtient :

$$C_{vidange} \approx G \times q\ T_{air/conc}\eta_{abs}\eta_{vidange} \tag{2.71}$$

Ou encore :

$$C_{vidange} \approx G \times q\ T_{air/conc}\eta_{abs}(\frac{1+5\eta_{piégés}}{6}) \tag{2.72}$$

On obtient alors $C_{vidange} = 41$ pour notre matrice d'indice $n_{conc} = 1,84$. Cette valeur est relativement proche de la valeur simulée $C_{125nm} = 38,5$, ce qui s'explique par la proportion importante de rayons piégés vidangés pour un indice de réfraction aussi élevé, proportion peu redistribuée grâce à une faible réabsorption ($\Delta\lambda = 125nm$). La réabsorption reste néanmoins responsable de cette valeur légèrement inférieure à l'approche analytique basée sur le calcul des rayons piégés.

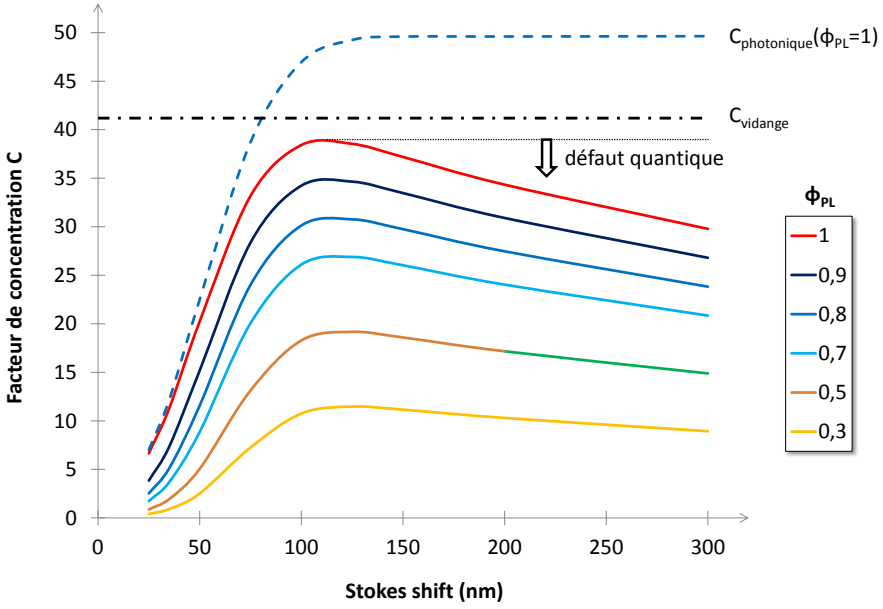


FIGURE 2.23 – *Evolution du facteur de concentration C en fonction du Stokes-shift pour différente valeur de rendement quantique ϕ_{PL} ($G = 100$). Le facteur de concentration limite $C_{vidange}$ calculé à partir de l'analyse des rayons piégés, ainsi que l'évolution du facteur de concentration photonique pour $\phi_{PL} = 1$ (en tirets) sont également proposés comme outil de comparaison.*

Au-delà de la valeur du facteur de concentration simulée, le point particulièrement intéressant du graphique obtenu en figure 2.22, est l'existence même d'un optimum qui correspond certes à un rendement quantique de fluorescence unitaire ($\phi_{PL} = 1$) mais pas à un maximum de Stokes-shift. En effet, bien qu'il soit important d'avoir un recouvrement

spectral le plus faible possible pour limiter au maximum la fuite des rayons par les grandes faces de la matrice, plus l'écart spectral est grand plus la différence d'énergie entre les photons absorbés et les photons émis est importante. En observant plus spécifiquement l'évolution du facteur de concentration simulé pour des rendements quantiques fixés (voir figure 2.23), nous constatons l'influence marquée du défaut quantique responsable de la chute de C au-delà de $\Delta\lambda = 125nm$. Cela est d'autant plus évident lorsque l'on compare la courbe associé à $\phi_{PL} = 1$ à son homologue en unité photonique (courbe en tirets), c'est à dire en supprimant le défaut quantique. Le facteur de concentration photonique, une fois le Stokes-shift suffisamment important, sature sans plus retomber : le recouvrement spectral ne diminue plus sensiblement, le nombre de photons captés ne change donc pas.

Pour terminer sur ces premiers résultats par tracé de rayons, nous pouvons souligner que comme nous nous y attendions en tentant de répondre à l'interrogation *Qu'est-ce qu'un bon dopant ?*, l'interaction entre la réabsorption et le rendement quantique rend difficile la hiérarchisation de luminophores ayant des paramètres opposés. Un dopant au rendement quantique élevé mais avec un recouvrement spectral moyen peut par exemple être aussi performant qu'un dopant de rendement quantique moyen mais avec très peu de réabsorption.
Les simulations par tracé de rayons apparaissent comme une solution précise pour tester différents émetteurs, néanmoins, elles nécessitent d'une part de posséder (ou d'écrire) un programme permettant d'effectuer la simulation, et d'autre part d'avoir le temps et la puissance de calcul suffisante pour effectuer ces calculs avec une précision suffisante.
Pour répondre à cette problématique, nous allons mettre en avant une approche analytique permettant une estimation rapide des facteurs de concentration, pour ensuite l'utiliser afin de comparer différents luminophores et déduire lesquels sont les plus adaptés à notre application.

2.2.4.2 Modèle analytique

Différentes méthodes permettent d'évaluer la réabsorption dans un dispositif pour pouvoir ensuite l'appréhender dans un calcul analytique de modélisation de la propagation d'un rayonnement dans un concentrateur. Heeg *et al* [129] proposent par exemple d'utiliser un modèle de marche aléatoire [130] pour évaluer le nombre d'évènements de réabsorption permettant en moyenne à un photon d'atteindre le bout d'une structure à partir du calcul de l'intégrale de recouvrement entre le spectre d'absorption et le spectre d'émission des luminophores. Nous allons privilégier une méthode publiée récemment par Klimov *et al* [93] qui se base sur un calcul des pertes par réabsorption présenté par Weber et Lambe [86].

Klimov *et al* ont choisi d'établir un modèle approché du calcul de $\eta_{wg}^{(1)}$ qui représente la proportion de photons guidés atteignant la sortie du concentrateur en ayant subi des pertes par réabsorption. Cette proportion concerne uniquement les premiers photons émis suite à l'absorption du rayonnement d'excitation et nous nous y réfèrerons en tant que photons de première génération ce qui est symbolisé par l'indice $^{(1)}$ du coefficient. La proportion de photons collectés par rapport au nombre de photons émis correspond alors au produit $\eta_{wg}^{(1)}\eta_{guidés}$ où $\eta_{guidés}$ représente la proportion de rayons guidés dans le concentrateur. On

rappelle que la proportion de rayons guidés est donnée par la relation 2.35 : $\eta_{guidés} = \sqrt{1 - \frac{{n_{air}}^2}{{n_{conc}}^2}}$).
C'est cette proportion qui avait été évaluée par Werber et Lambe et dont les résultats sont proposés en figure 2.24), résultats correspondant à la relation suivante :

$$\eta_{wg}^{(1)}\eta_{guidés} = K\int_0^L dy \int_0^{\pi/2} d\phi \int_{\theta_{crit}}^{\pi/2} \sin(\theta)d\theta(e^{-\frac{\alpha_{em}(L-y)}{\sin(\theta)\sin(\phi)}} + e^{-\frac{\alpha_{em}(L+y)}{\sin(\theta)\sin(\phi)}})K_r(\theta,\phi) \quad (2.73)$$

Avec K une constante, $K_r(\theta,\phi)$ un terme comprenant les coefficients de réflexions de Fresnel, θ et ϕ les angles polaires associés aux axes (x,y,z) de la figure 2.24, et $\alpha_e m$ le coefficient d'absorption à la longueur d'onde d'émission. Il est important de noter que cette évaluation ne prend pas en compte les photons réémis mais seulement les photons guidés ayant pu atteindre la face de sortie sans être ré-absorbés.

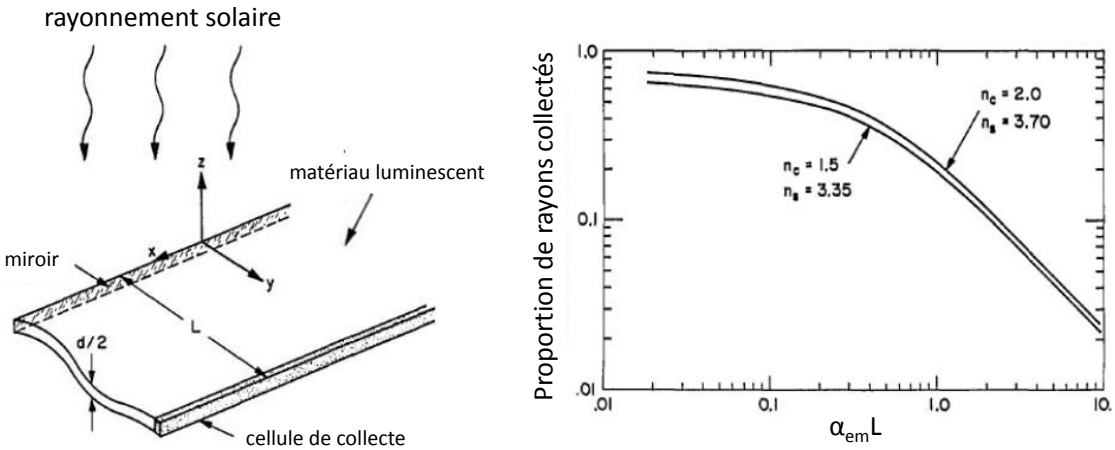


FIGURE *2.24 – A gauche est représentée la configuration étudiée par Weber en 1976 et reprise par Klimov qui se caractérise par la présence d'un miroir parfait sur la face opposée à la tranche de sortie et d'une vidange partielle sur cette dernière à l'aide d'un matériau d'adaptation d'indice n_{mat} entre le concentrateur et une cellule de collecte. La dimension (x) est supposée infinie.*
A droite sont présentés les courbes d'évolution de la proportion de rayons collectés sur la tranche de sortie pour deux couples d'indice n_{conc},n_{mat}. (illustration traduite de l'article de Weber et Lambe [86])

En considérant une architecture similaire à celle étudiée par Weber (voi figure 2.24) aux différences près que la face opposée à la face de sortie est aussi une face de collecte vidangée et que les faces latérales sont parfaitement réfléchissantes, Klimov *et al* ont approximé la formule précédente 2.73 par la relation suivante :

$$\eta_{wg}^{(1)} = \frac{1}{1 + \beta\alpha_{em}L} \quad (2.74)$$

Ici α_{em} correspond au coefficient d'absorption à la longueur d'onde d'émission considérée du luminophore (pour un spectre intrinsèque non filtré par la réabsorption). Un spectre

réel n'étant pas décrit par un Dirac mais par une courbe relativement large, il est nécessaire d'appliquer cette relation à chaque longueur d'onde afin d'évaluer un facteur de concentration pour chaque longueur d'onde. C'est ensuite la moyenne pondérée par le spectre d'émission des valeurs obtenues qui permet de calculer le facteur de concentration final du concentrateur étudié.
L représente la longueur du concentrateur, et β un paramètre d'ajustement par rapport au modèle de 1976. Klimov précise bien le caractère empirique du paramètre β qui, pour une valeur $\beta = 1,4$ semble parfaitement adapté pour des longueurs de concentrateur allant jusqu'à $L = 100cm$, mais qui doit être modifié à $\beta = 1,8$ pour de plus grandes longueurs (il serait en fait plus propre de prendre pour critère le produit "$\alpha_{em}L$" qui physiquement, peut être vu comme l'importance de la réabsorption). $L < 100cm$ étant amplement suffisant pour les concentrateurs que nous étudierons nous utiliserons la valeur de $\beta = 1,4$ dans la suite.
Nous sommes maintenant en mesure d'évaluer la proportion $\eta_{coll}^{(1)}$ représentant la proportion de photons collectés par rapport aux photons absorbés pour une première génération de photon émis dans le concentrateur. $\eta_{coll}^{(1)}$ représente en fait le rendement quantique interne du concentrateur luminescent. En prenant en compte les paramètres $\eta_{guidés}$ et ϕ_{PL} étudiés précédemment, il peut s'écrire :

$$\eta_{coll}^{(1)} = \eta_{wg}^{(1)}\ \phi_{PL}\eta_{guidés} \tag{2.75}$$

De la même manière, nous pouvons considérer la deuxième génération de photons en appliquant $\eta_{coll}^{(1)}$ à la proportion $1 - \eta_{wg}^{(1)}$ correspondant aux photons de la première génération réémis suite à un premier évènement de réabsorption (ces photons n'ont donc pas pu atteindre la face de sortie la première fois) :

$$\eta_{coll}^{(2)} = (1 - \eta_{wg}^{(1)})\ \phi_{PL}\eta_{guidés}\eta_{coll}^{(1)} \tag{2.76}$$

Finalement, la quantité totale de photons collectés correspond à la somme des photons collectés pour les différentes générations, et nous obtenons alors :

$$\eta_{coll} = \eta_{coll}^{(1)}\frac{1}{1 - \phi_{PL}\eta_{guidés}(1 - \eta_{wg}^{(1)})} \tag{2.77}$$

En remplaçant $\eta_{wg}^{(1)}$ par la fonction approchée 2.74, et en prenant en compte le défaut quantique q, la proportion du rayonnement incident transmis $T_{air/conc} = 1 - R$ (avec R le coefficient de réflexion) et la proportion $\eta_{abs} = 1 - e^{-\alpha_{em}e}$ absorbée sur l'épaisseur e du concentrateur, nous pouvons calculer le facteur de concentration photonique du concentrateur luminescent :

$$C = qT_{air/conc}\eta_{abs}\eta_{coll}G \tag{2.78}$$

Où "G" est le facteur de concentration géométrique qui vaut ici $G = L/2e$, le facteur 2 provenant du fait que nous ne nous intéresserons ici qu'au rayonnement extrait par une seule face.
En développant les termes calculés précédemment, la relation devient :

$$C = \frac{T_{air/conc}\ \eta_{abs}\ \phi_{PL}\ \eta_{guidés}}{1 + \beta\alpha_{em}L(1 - \phi_{PL}\eta_{guidés})}\frac{L}{2e} \tag{2.79}$$

Soit en développant :

$$C = \frac{(1-R)(1-e^{-\alpha_{abs}e})\phi_{PL}\ \eta_{guidés}}{1+\beta\alpha_{em}L(1-\phi_{PL}\eta_{guidés})}\frac{L}{2e} \tag{2.80}$$

Nous pouvons réécrire cette relation en faisant ressortir les indices de réfraction impliqués :

$$C = \frac{(1-R)(1-e^{-\alpha_{abs}e})\phi_{PL}\ \sqrt{1-\frac{{n_{air}}^2}{{n_{conc}}^2}}}{1+\beta\alpha_{em}L(1-\phi_{PL}\sqrt{1-\frac{{n_{air}}^2}{{n_{conc}}^2}})}\frac{L}{2e} \tag{2.81}$$

Il est intéressant de faire tendre le coefficient α_{em} vers 0 pour observer ce que devient l'expression du facteur de concentration en cas d'absence de réabsorption :

$$C_{no\ reabs} = (1-R)(1-e^{-\alpha_{abs}e})\phi_{PL}\ \eta_{guidés}\frac{L}{2e} \tag{2.82}$$

C est alors proportionnel à L/e : augmenter la longueur du concentrateur est particulièrement intéressant (tant que $\alpha_{em}L << 1$).
A l'inverse, si l'on fait tendre la longueur $\alpha_{em}L >> 1$, ce qui est synonyme soit d'une forte réabsorption soit d'une longueur de concentrateur particulièrement grande, on constate que le facteur de concentration sature à une valeur C_{sat} :

$$C_{sat} = \frac{(1-R)(1-e^{-\alpha_{abs}e})\phi_{PL}\ \eta_{guidés}}{\beta\alpha_{em}(1-\phi_{PL}\eta_{guidés})}\frac{1}{2e} \tag{2.83}$$

Au-delà d'une certaine longueur de concentrateur, rallonger ce dernier n'a plus d'impact : le rayonnement émis trop loin de la sortie du concentrateur s'échappe suite à la redistribution angulaire engendrée par le phénomène de réabsorption. Cette évaluation est relativement approximative dans la mesure où elle repose significativement sur le facteur β qui est à ajuster avec la longueur du concentrateur luminescent. Il est possible qu'il faille réévaluer ce coefficient d'ajustement dans le cas d'un grand nombre d'évènements de réabsorption. C'est une des limites de cette approche analytique.
Dans la section précédente, nous avions évoqué le facteur de concentration idéal d'un concentrateur sans pertes entièrement recouvert de surfaces réfléchissantes qui correspondait alors au facteur de concentration géométrique G ($\eta_{guidés} = 1$, $T_{air/conc} = 1$). Nous pouvons ici ré-évaluer un facteur de concentration limite prenant cette fois en compte les pertes liées à l'introduction du luminophore. A partir du facteur C précédent et en supposant en plus une absorption totale sur l'épaisseur du concentrateur ($\eta_{abs} = 1$), nous obtenons :

$$C_{sat\ ideal} = \frac{\phi_{PL}}{\beta\alpha_{em}L(1-\phi_{PL})}\frac{L}{2e} \tag{2.84}$$

2.2.4.3 Evaluation et comparaison de dopants efficaces

Munis de cet outil analytique il nous est maintenant possible d'évaluer les facteurs de concentration obtenus pour différents dopants et ainsi voir lesquels sont les plus performants. Afin de choisir des luminophores pertinents à étudier, nous avons décidé d'en sélectionner quelques-uns à partir de publications marquantes aussi bien dans le milieu

des LSC que dans le domaine laser. Sans être parfaits, ils présentent soit des caractéristiques spectrales intéressantes, soit un rendement quantique élevé. De plus, les LED que nous avons sélectionnées appartenant à la gamme $[400,\ 450]nm$ (gamme d'émission des LED les plus performantes aujourd'hui), nous avons restreint notre choix aux matériaux absorbant efficacement sur cette gamme.
Nous avons ainsi calculé les performances de l'ads233YE (Super Yellow) utilisé par Yang *et al* [25] pour la réalisation du premier laser organique pompé par LED, le BBEH-PPV également utilisé pour un laser pompé par LED [31], le BsBcz :CBP qui est caractérisé par un rendement quantique de $0,96$ exceptionnellement élevé pour un semi-conducteur organique et est utilisé dans la recherche sur le pompage électrique de lasers organiques [131], des quantum dots de silicium (Si Qd) [91], la coumarin C540A dans un film de PMMA [132], et un monocristal de YAG dopé Cérium (Ce:YAG) [94] utilisé justement pour réaliser une source de forte brillance à partir de LED. Les trois premières espèces précédemment citées ne sont pas des dopants à proprement parler mais des semi-conducteurs organiques : la matrice est donc elle-même émettrice. Ces derniers sont généralement utilisés en couches minces de quelques centaines de nanomètres en raison de leur très forte absorption. Ces échelles peuvent nécessiter de considérer des phénomènes d'interférence (domaine de l'optique guidée). Nous ferons néanmoins l'hypothèse que le comportement de ces LC reste du ressort de l'optique géométrique.

Emetteur	L_{reabs} (mm)	ϕ_{PL} (%)	α_{abs} (cm^{-1})	e (µm)	λ_{abs} (nm)	K= L_{reabs}/e
ads233YE	$1,21.10^{-1}$	80	$1,00.10^{4}$	1,00	450	**121**
BBEH-PPV	$1,16.10^{-2}$	84	$2,03.10^{4}$	$4,92.10^{-1}$	450	**24**
BSBCZ:CBP 6%	$5,19.10^{-3}$	96	$1,70.10^{4}$	$5,88.10^{-1}$	405	**9**
BSBCZ:CBP 20%	$1,56.10^{-3}$	86	$5,67.10^{4}$	$1,76.10^{-1}$	405	**9**
Si QD (PLMA)	$2,55.10^{2}$	46	4,50	$2,22.10^{3}$	450	**115**
C540A 2% (PMMA)	1,30	88	$5,39.10^{2}$	$1,86.10^{1}$	450	**70**
C540A 0.58% (PMMA)	4,04	88	$1,80.10^{2}$	$5,56.10^{1}$	450	**73**
Ce:YAG	$3,38.10^{1}$	95	$1,40.10^{1}$	$7,14.10^{2}$	450	**47**

FIGURE *2.25 – Tableau récapitulatif des données nécessaires à l'application du modèle de Klimov. Les données sont issues ou déduite des publications référencées précédemment à l'exception de la C540A et du monocristal de YAG dopé Cérium que nous avons nous même étudiés. L'épaisseur "e" est calculée de manière à absorber 90% du signal aux dopages utilisés dans les publications.*

Le tableau 2.25 récapitule les performances de ces émetteurs rapportées dans la littérature et mesurées dans notre laboratoire pour la coumarin 540A et le Ce:YAG. La grandeur L_{reabs} correspond à une distance moyenne de parcours des photons avant d'être réabsorbés et est évaluée à partir du spectre de fluorescence (normalisé) du luminophore $S_{em}(\lambda)$, du spectre d'absorption $\alpha_{abs}(\lambda)$ (cm^{-1}) selon la relation suivante :

$$L_{reabs} = \frac{\int_\lambda S_{em}(\lambda)d\lambda}{\int_\lambda \alpha_{abs}(\lambda)S_{em}(\lambda)d\lambda} \tag{2.85}$$

Sans être un critère absolu en soi[23], L_{reabs} donne une idée des ordres de grandeurs géométriques envisageables selon les luminophores utilisés.
Le coefficient α_{abs} correspond au coefficient d'absorption à $\lambda_{abs} = 450nm$ (et $\lambda_{abs} = 405nm$ uniquement pour le BsBcz :CBP) pour les dopages mentionnés dans les publications associées. la valeur $\lambda_{abs} = 450nm$ nous servira de longueur d'onde de référence pour l'ensemble des expérimentations dont les résultats seront rapportés dans la suite de ce manuscrit. Sans être nécessairement un optimum, cette longueur d'onde correspond à une absorption efficace pour tous les matériaux listés plus haut à l'exception du BsBcz :CBP pour lequel les calculs seront effectué avec $\lambda_{abs} = 405nm$. Une fois la valeur de α_{abs} déterminée, nous sommes en mesure d'en déduire une épaisseur e de concentrateur telle que 90% du rayonnement soit absorbé à λ_{abs}. Une absorption de 100% conduit à ce que les luminophores proches de la face inférieur du concentrateur ne contribuent pas à l'absorption initiale du signal incident mais seulement aux évènements de réabsorption ce qui n'est pas particulièrement intéressant. Nous pouvons finalement définir un paramètre sans dimensions K qui serait le facteur de concentration géométrique obtenu en prenant comme longueur la grandeur L_{reabs}, autrement dit :

$$K = \frac{L_{reabs}}{e} \tag{2.86}$$

Comme nous pouvons le voir, les différentes classes d'émetteurs considérées (semi-conducteur organique, quantum dots, colorants organiques, terres rares) ont chacune des propriétés relativement différentes. Les semi-conducteurs se distinguent par exemple par des coefficients d'absorption très élevés permettant une absorption sur environ $1\mu m$ d'épaisseur, mais cette absorption élevée est aussi la cause d'une réabsorption importante $L_{reabs} < 10^{-1}mm$ qui limite la longueur de concentrateur utile. A l'inverse, certains quantum dots présentent des rendements quantiques de fluorescence relativement faibles (46% pour celui utilisé ici), mais des recouvrements spectraux réduits permettant de limiter considérablement la réabsorption. Ils constituent actuellement une piste de recherche importante du fait de leur développement encore récent mais aux résultats prometteurs : la possibilité d'avoir des spectres d'absorption et d'émission littéralement séparés est un avantage qui peut compenser même des rendements de fluorescences relativement faibles. Un papier publié récemment rapporte un rendement quantique de fluorescence de 70% [89], ce qui laisse envisager la possibilité de luminophores efficaces.

En considérant que les dopages proposés sont des dopages typiques permettant un bon rendement des émetteurs[24], nous pouvons constater que chaque classe d'émetteurs correspond à une gamme d'épaisseur optimale d'application. En plaçant ces différents éléments sur un diagramme 2.26 en fonction de ϕ_{PL} et L_{reabs}, nous obtenons une figure de mérite des différents émetteurs, les plus efficaces étant ceux situés en haut à droite, synonyme d'un rendement quantique élevé et d'un recouvrement spectral faible.
Il apparaît que le Cérium (Ce), en tant que dopant d'une matrice YAG, est un excellent candidat puisqu'il combine à la fois un très bon rendement quantique ($\phi_{PL} > 0,9$) et un recouvrement spectral faible ($L_{reabs} > 10mm$). C'est ainsi le matériau que nous avons choisi d'utiliser (des mono-cristaux $Ce{:}YAG$) pour les études expérimentales présentées

23. Cette définition ne tient pas compte du décalage spectral vers le rouge qui résulte de la réabsorption. Les longueurs d'onde rouges étant peu ré-absorbées, cela peut conduire à des libres parcours moyens nettement plus élevés.
24. Je n'ai pas les informations nécessaires pour l'affirmer en ce qui concerne les quantum dots.

dans ce chapitre. Nous retrouvons par ailleurs les qualités et défauts des quantum dots et des semi-conducteurs organiques et constatons que la coumarin C540A a des performances intermédiaires entre ces deux classes d'émetteurs. Bien que ce graphique soit visuellement très pratique, il ne permet de discriminer que les luminophores sans mettre en avant certains des paramètres essentiels concernant la matrice hôte à laquelle il est incorporé : l'épaisseur e et l'indice de réfraction n_{conc}.

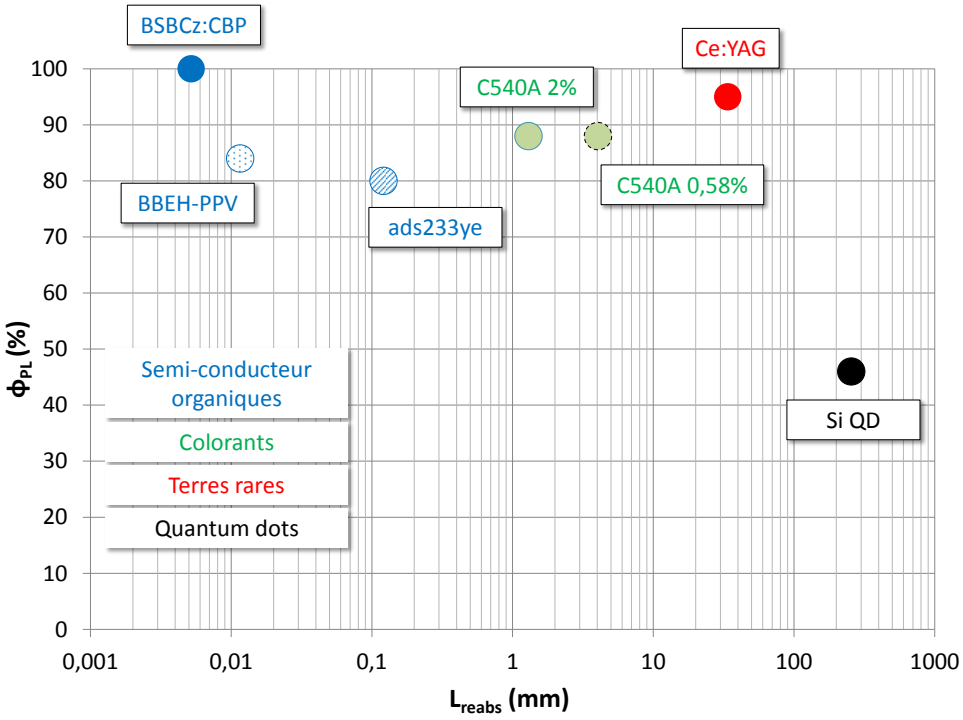


FIGURE 2.26 – *Figure de mérite de différents émetteurs positionnés en fonction de leur rendement quantique ϕ_{PL} et de leur recouvrement spectral caractérisé par L_{reabs} (évalué pour la longueur d'onde du maxium d'émission).*

Comme nous l'avons déjà remarqué, l'épaisseur est en réalité elle-même fixée par les propriétés des luminophores, ce qui permet donc d'établir l'ensemble de la géométrie du concentrateur et d'avoir un aperçu du facteur de concentration géométrique G accessible. En revanche, pour ce qui concerne la performance globale du LC, il est nécessaire de tenir compte de l'indice de réfraction n_{conc} (c'est-à-dire du confinement des rayons dans la matrice) ce qui est possible en calculant le facteur de concentration C du couple matrice/émetteurs.
En figure 2.27 ont été calculés les facteurs de concentration pour les différents émetteurs en fonction de la longueur L du concentrateur. Chaque émetteur affiche bien la saturation du facteur de concentration vers une valeur C_{sat} anticipée lors de l'étude du modèle proposé par Klimov *et al.* Celle-ci est en accord avec le paramètre L_{reabs} et donc bien lié à la réabsorption. La différence de résultats entre le semi-conducteur Super-Yellow et les quantum dots en est une bonne illustration. Bien que possédant des facteurs de concentration géométriques équivalents $G_{moy} \approx 100$, l'écart considérable entre leur recouvrement spectral est bien visible puisque la saturation de C a lieu près de trois ordres de grandeur

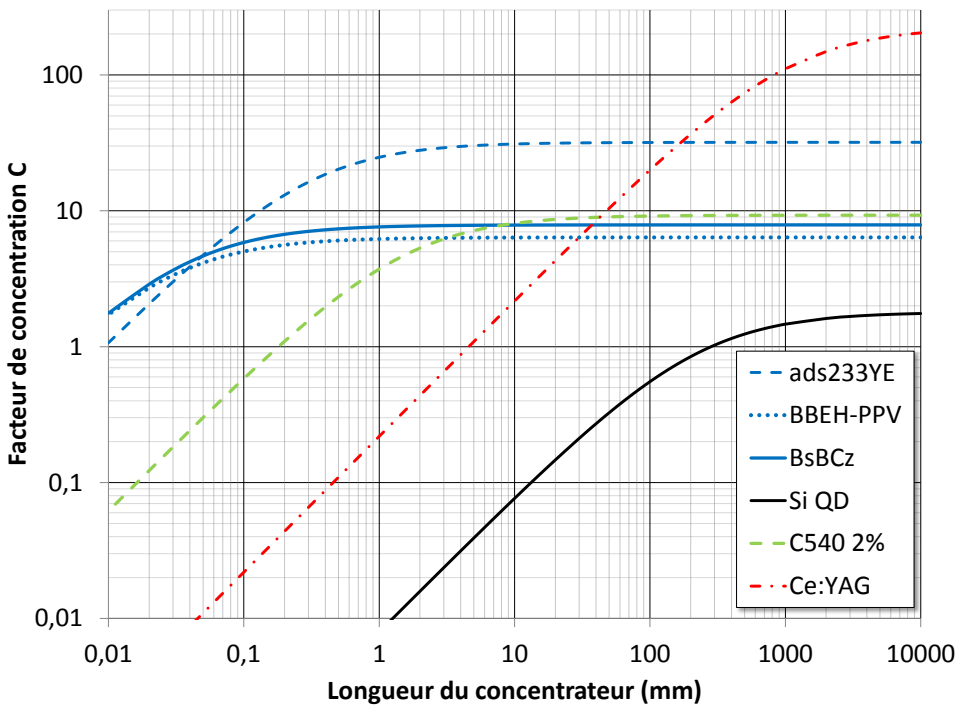


FIGURE 2.27 – *Evolution du facteur de concentration C en fonction de la longueur L de concentrateur. C est calculé à partir du modèle de Klimov en utilisant les données répertoriés dans le tableau récapitulatif 2.25.*

plus tôt pour le Super-Yellow que pour le quantum dots. De la même façon, l'écart entre leur rendement quantique ($\phi_{PL\ ads233YE} \approx 2\phi_{PL\ Qd}$) est clairement visible au travers de la valeur du facteur de concentration une fois la saturation atteinte. Nous remarquerons néanmoins que si l'on s'intéresse à l'évolution du $Ce{:}YAG$ et du quantum dots, il apparaît que malgré un recouvrement nettement plus faible $L_{moy\ Qd} \approx 10L_{moy\ Ce{:}YAG}$, la saturation du facteur de concentration a lieu à peu près pour le même ordre de grandeur de longueur de concentrateur $L \approx 1m$. Ceci reflète en partie l'importance de l'indice n_{conc} de la matrice hôte et donc de la qualité du confinement ($n_{PLMA} \approx 1,49$ et $n_{YAG} \approx 1,84$).

Pour terminer, nous pouvons visualiser plus précisément la contribution des deux paramètres G et η dont le produit défini le facteur de concentration C. Nous avons tracé à cet effet l'évolution de C, du facteur géométrique G, et du ratio de puissance η, en fonction de L (figure 2.28) pour des concentrateurs luminescents que nous aurons l'occasion d'étudier expérimentalement dans la suite de ce manuscrit : un concentrateur à partir d'un film de PMMA dopé à la coumarin C540A, et un concentrateur à base d'un monocristal de $Ce{:}YAG$.

Sur la courbe reproduisant l'évolution des facteurs associés au $Ce{:}YAG$ dont la saturation est relativement tardive autour de $L \approx 10m$ (on rappelle que $L_{reabs} \approx 34mm$), on retrouve clairement la contribution du facteur géométrique dans la pente du facteur de concentration avant saturation.
Sur la courbe reproduisant l'évolution des facteurs associés au PMMA dopé C540A qui présente cette fois une saturation précoce autour de $L \approx 10mm$ (on se rappellera de la

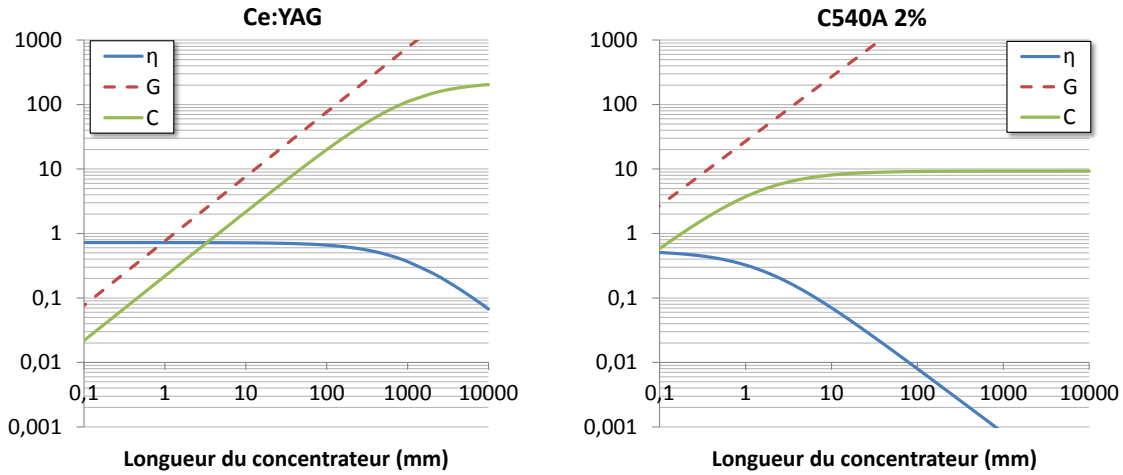


FIGURE *2.28 – A gauche est tracé l'évolution de $G(L)$, $\eta(L)$, et $C(L)$, pour un monocristal de YAG dopé Cérium.*
A droite sont tracées les évolutions de $G(L)$, $\eta(L)$, et $C(L)$, pour un film de PMMA dopé à 2% en C540A.

longueur caractéristique $L_{reabs} \approx 4mm$), on visualise la contribution du rendement en puissance η au travers de l'incurvation de la courbe (c'est-à-dire de l'apparition de la saturation).
La comparaison des facteurs de concentration de ces deux courbes montre aussi la gamme d'utilisation de ces deux matériaux. Le monocristal de YAG dopé Cérium bien que présentant un facteur de concentration dont la valeur de saturation soit 1 ordre de grandeur plus grand que celle obtenue avec la coumarin, est moins efficace que le PMMA dopé C540A pour un concentrateur de quelques millimètres de long.

Cette introduction à la physique des concentrateurs luminescents nous a permis de percevoir la complexité des phénomènes rentrant en jeu dans le processus de concentration dont l'avantage essentiel, pour nous, est l'augmentation de l'éclairement fourni par les sources lambertiennes que sont nos LED.
La multiplicité des paramètres à considérer à la fois pour caractériser la matrice du concentrateur (à travers la problématique des rayons piégés), mais aussi pour anticiper l'influence des luminophores que l'on incorpore (essentiellement caractérisés par leur rendement quantique de fluorescence et leur recouvrement spectral), nous oblige à utiliser un outil calculatoire puissant que sont les simulations par tracé de rayons.
Nous avons néanmoins vu que le modèle analytique proposé par Klimov *et al* nous permet d'appréhender beaucoup plus simplement l'influence des différentes sources de pertes, nous offrant ainsi un moyen pratique de hiérarchiser les différents matériaux concentrateurs selon l'utilisation que l'on souhaite en faire.
Nous pouvons finalement retenir les quatre paramètres fondamentaux pour l'obtention d'un concentrateur luminescent efficace que sont :

— le rendement quantique de fluorescence ϕ_{PL} ;
— le recouvrement spectral caractérisé par la longueur de réabsorption L_{reabs}, et qui détermine le nombre d'évènements de réabsorption subis par un photons avant de sortir du concentrateur ;
— l'absorption du luminophore utilisé. Cette dernière fixe l'ordre de grandeur de

l'épaisseur à choisir et, combinée à L_{reabs}, détermine le dimensionnement du concentrateur.

— l'indice de réfraction du matériau utilisé en tant que matrice de guidage. Ce paramètre est crucial en l'absence de dispositifs réfléchissants pour récupérer les rayons perdus par les faces qui ne sont pas la face de sortie (d'autant plus en présence d'une réabsorption importante). Nous avons néanmoins vu que dans le cadre d'une utilisation des LC pour de l'illumination (en tant que LCI), un guidage efficace implique aussi une proportion significative de rayons totalement piégés dans le concentrateur. Il est alors indispensable d'optimiser les LCI pour en améliorer l'extraction.

Nous allons maintenant utiliser l'ensemble de ces notions pour étudier les performances d'un LCI monocristallin en Ce:YAG, d'abord sous la forme standard d'un pavé poli sur l'ensemble de ses faces, pour ensuite sortir de ce cas classique afin d'améliorer l'extraction du rayonnement émis dans le concentrateur pour favoriser une application à l'illumination. Nous terminerons par une étude simulée de l'influence de l'ajout de dispositifs réfléchissant sur les différentes configurations de LCI qui auront été explorées auparavant.

2.3 Application à un LCI en Ce :YAG

2.3.1 Un matériau optimal : le monocristal de YAG dopé Cérium

Dans la section précédente, nous avons comparé différents matériaux à l'aide de l'approche analytique proposée par Klimov. A partir de la figure de mérite 2.26, les caractéristiques photo-physique du Cérium comme dopant d'une matrice de YAG sont apparues comme étant parmi les plus appropriées à une utilisation en tant que concentrateur luminescent grâce à un rendement quantique de fluorescence élevé ($\phi_{PL} \approx 0,9$ sous forme de poudre cristalline [133] et $\phi_{PL} \approx 0,88$ [25] sous forme de cristal d'après une publication récente [134]) et à un recouvrement spectral minimum. De plus, le caractère cristallin de la matrice de YAG offre un indice de réfraction $n_{YAG} \approx 1,84$ sensiblement plus élevé que pour les polymères habituellement utilisés pour réaliser des LSC. Bien que cela augmente la proportion de rayons piégés suite à l'amélioration du confinement, nous pouvons espérer récupérer ces rayons grâce à une vidange efficace et finalement obtenir un LCI performant.

Par ailleurs, notre objectif étant d'utiliser le concentrateur luminescent comme *augmentateur de brillance* de nos LED, il est indispensable que le recouvrement entre le spectre d'émission à $405nm$ ou $445nm$ des LED à notre disposition et le spectre d'absorption du Cérium (dans une matrice de YAG) soit important. Ceci est d'autant plus vrai que les dopages maximums proposés par les fournisseurs sont de l'ordre de $0,2\%.at$ à $0,3\%.at$ ce qui permet tout juste 98% d'absorption du rayonnement incident sur $1mm$ (à $\approx 450nm$). Comme nous pouvons le voir sur le graphique en figure 2.29, pour une

25. Nous n'avons pas effectué de mesures du rendement quantique sur nos propres concentrateurs et avons choisi une valeur de $0,95$ qui offrait une meilleur correspondance avec nos simulations par tracé de rayons (voir 2.3.2.3).

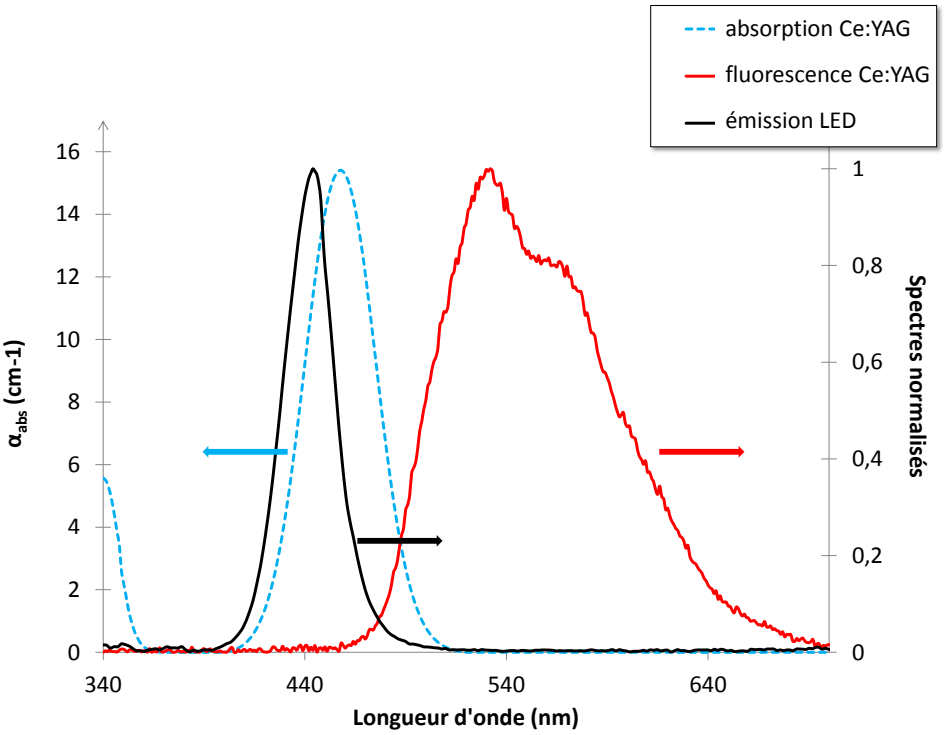


FIGURE *2.29 – Spectres normalisés de fluorescence d'un monocristal de YAG dopé Cérium et de l'émission d'une LED (445nm), accompagnés de l'absorption $\alpha(cm^{-1})$ mesuré à partir d'un monocristal dopé entre $0,2\%$ et $0,3\%$. Ces spectres sont des mesures expérimentales.*

.

LED à $445nm$ cette condition est bien vérifiée ce qui conforte notre choix du $Ce{:}YAG$. Cette correspondance n'est en fait pas une surprise puisque le $Ce{:}YAG$ est le premier phosphore à avoir été utilisé pour obtenir un spectre blanc à partir d'un spectre bleu provenant initialement de l'excitation d'un tube cathodique [135], et plus tard de l'émission de LED bleues [136]. Schimizu *et al*, de l'entreprise Nichia, réalisèrent ainsi les premières LED blanches grâce à la conversion de longueur d'onde permise par l'ajout du phosphore qu'est le $Ce{:}YAG$ [6].

Pour ces différentes raisons et sous l'impulsion des conseils et informations de Romain Gaumé (University of Central Florida) nous avons donc choisi de travailler spécifiquement sur l'étude de LCI à base de monocristaux $Ce{:}YAG$. Je tiens à appuyer mes remerciement pour Romain Gaumé qui nous a non seulement conseillé ce cristal mais aussi transmis de nombreuses informations sur la physique des cristaux (et aussi des céramiques en général).

Nous avons ainsi choisi de travailler avec deux mono-cristaux [26] de $Ce{:}YAG$ que nous nous sommes procurés chez l'entreprise Saint-Gobain. Ces mono-cristaux dont une photo est présentée en figure 2.30 se présentaient initialement sous la forme de pavés de dimensions $1mm \times 9mm \times 100mm$ polis sur leurs 6 faces. Ce choix de dimensions reposait d'une part, pour ce qui est de l'épaisseur, sur notre volonté d'absorber un maximum de

26. Cette étude ayant été faite en collaboration avec le laboratoire Charles Fabry, nous avons initialement travaillé avec un seul de ces barreaux au LPL.

rayonnement à la longueur d'onde d'émission de nos LED au dopage maximum proposé par notre fournisseur, et d'autre part, sur l'objectif d'avoir un facteur de concentration le plus grand possible ce qui passe par une longueur L de concentrateur la plus grande possible.
Avant d'utiliser ces monocristaux pour nos expérimentations, nous avons commencé par mesurer les différents paramètres qui caractérisent la matrice de YAG et son dopant le Cérium, paramètres dont nous avons vu l'importance dans la section précédente.

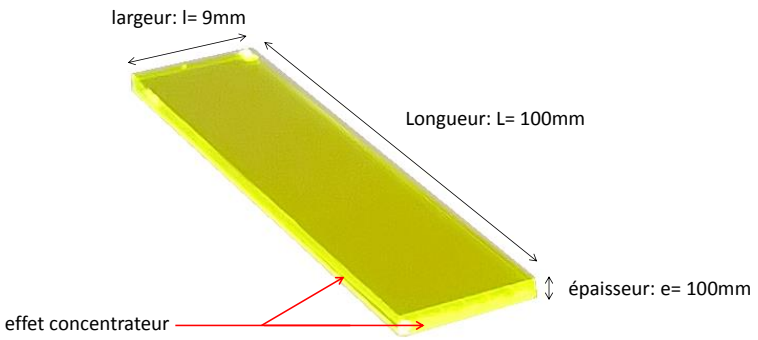


FIGURE *2.30 – Mono-cristal de YAG dopé Cérium de forme pavé et poli sur ces 6 faces. Aucun traitement supplémentaire (anti-reflet, dichroïque...) n'a été rajouté.*

Les dimensions des monocristaux nous permettent d'ores et déjà d'évaluer le facteur de concentration G du concentrateur, qui s'élève à $G = 100$ d'après la relation 2.28.
Ensuite il est indispensable de vérifier la proportion de rayonnement absorbée sur l'épaisseur $e = 1mm$ des concentrateurs. En effet, comme nous l'avons mentionné plus haut, le taux dopage proposé par Saint-Gobain n'étant pas maîtrisé parfaitement lors de la croissance cristalline, des variations sont attendues d'un monocristal à l'autre. Nous avons effectué à cet effet des mesures de transmission sur l'épaisseur du cristal à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 100UV-Vis (anciennement fourni par l'entreprise Varian). Les transmissions obtenues et corrigées de la réflexion de Fresnel sont les suivantes :

	barreau 1	**barreau 2**
Transmission (%)à 450nm	2,9	1,7

Ces valeurs (d'une précision de $\Delta = \pm 0,2\%$) montrent effectivement un écart de plus de 1% entre les deux barreaux signe d'une différence de dopage. La différence de rayonnement absorbé reste néanmoins raisonnable et nous choisirons, pour les études théoriques, d'utiliser la valeur de 98% d'absorption (soit $\eta_{abs} = 0,98$).
L'évaluation de la réflexion de Fresnel a été réalisée par le biais d'une mesure par réflexion. Un éclairage sous incidence proche de la normale a été mis en forme pour l'occasion par collimation d'une diode laser à $450nm$ dont la puissance a été mesurée avant et après réflexion. Nous avons obtenu un coefficient R de réflexion en puissance de $R = 8,7\% \pm 0,5\%$ correspondant bien au coefficient attendu d'après l'indice de réfraction référencé pour un cristal de YAG $n_{YAG} = 1,8497$ à $450nm$ (soit $8,89\%$ de réflexion) [111]. La variation d'indice sur la gamme $[450,\ 700]nm$ étant relativement faible ($n_{700} - n_{450} = 0,024$ soit $1,3\%$ de variation) nous avons choisi, pour les simulations, de prendre une valeur constante à

$n_{simu} = 1,84$. Ce choix reposait aussi sur une volonté d'optimiser au maximum les temps de calcul.

Pour continuer, nous avons mesuré le coefficient de pertes linéiques α associé à la matrice de YAG. La mesure a été effectuée par propagation d'un faisceau continu à $532nm$ sur la longueur $L = 10cm$ de long de notre barreau de $Ce{:}YAG$. Les intensités d'entrée I_0 et de sortie I_1 ont été mesurées à l'aide d'une photodiode [27], ce qui nous a permis d'évaluer la transmission intrinsèque T_{passif} (à $532nm$) de notre concentrateur grâce à la relation suivante :

$$I_1 = I_0(1-R)^2 T_{passif} \tag{2.87}$$

C'est à dire, en notant T la transmission globale tel que $T = I_1/I_0$:

$$T_{inerte} = \frac{T}{(1-R)^2} \tag{2.88}$$

Nous pouvons ainsi en déduire le coefficient de pertes linéiques α d'après la loi de Beer-Lambert :

$$T_{inerte} = e^{-\alpha L} \tag{2.89}$$

Le coefficient de pertes linéiques s'élève finalement à $\alpha = 3,7.10^{-2}cm^{-1}$. En supposant que le dopant ait un impact négligeable sur ce coefficient à $532nm$, notre valeur est près d'un ordre de grandeur au-dessus des valeurs commerciales actuellement proposées par les fournisseurs de cristaux lasers pour des cristaux de YAG dopés à l'aide d'autres terres rares. Les catalogues proposent par exemple un coefficient $\alpha_{YAG} \approx 3.10^{-3}cm^{-1}$ pour du YAG dopé néodyme ou vanadate (valeurs identiques) [105]. Cet écart provient en fait de l'absorption résiduelle par la queue du spectre d'absorption qui, bien que très faible, devient non négligeable sur les $100mm$ de propagation. En utilisant la mesure de $\alpha_{abs}(\lambda)$ dont la courbe est exposée plus haut 2.29, nous pouvons reprendre la relation 2.87 pour y introduire un coefficient T_{abs} correspondant à l'absorption du faisceau à $532nm$ par le Cérium :

$$I_1 = I_0(1-R)^2 T_{abs} T_{passif} \tag{2.90}$$

La nouvelle valeur de la transmission du YAG en tant que matrice inerte est alors $T_{passif} = 97\%$, soit un coefficient de pertes linéiques $\alpha = 3.10^{-3}cm^{-1}$ en accord avec les valeurs commerciales.

Les deux paramètres essentiels qu'il nous reste maintenant à connaître sont le rendement quantique et le recouvrement spectral. Ce dernier ne consiste finalement qu'en la mesure des spectres d'absorption et d'émission, mesure dont les résultats ont déjà été présenté en figure 2.29. On relève une longueur d'onde moyenne de fluorescence $\lambda_{moy\ fluo} = 580nm$ et un maximum autour $\lambda_{max\ fluo} = 530nm$. En prenant en compte l'écart à la longueur d'onde du rayonnement incident sur le concentrateur, $\lambda_{moy\ source} \approx 450nm$, nous serons

27. En raison d'un très léger défaut de parallélisme entre les faces d'entrée et de sortie, ainsi que du diamètre du faisceau laser mis en forme tout juste adapté une propagation sur $L = 100mm$, nous n'avons pas pu réaliser une mesure par réflexion qui aurait été plus précise.

en mesure d'évaluer le facteur de concentration correspondant à l'aide du modèle de Klimov. On soulignera qu'un soin particulier a été accordé à la mesure du spectre d'émission pour limiter au maximum un potentiel filtrage spectral lié à la réabsorption (mesure sur une épaisseur minimale de matériau et comparaison du spectre du signal mesuré avec le spectre de fluorescence du matériau).

Pour ce qui est du rendement quantique de fluorescence, nous n'avons pas pu mesurer sa valeur qui est pourtant cruciale dans le comportement du concentrateur : il aurait fallu sacrifier un morceau de cristal pour réaliser une mesure en sphère intégrante. Nous avons supposé dans un premier temps un rendement quantique de fluorescence de 95%, plus élevé que que la valeur de 88% rapportée pour des poudres de Ce:YAG [133]. Ce paramètre sera éventuellement ajustable dans nos simulations après comparaison avec les mesures expérimentales.

Les résultats des mesures effectuées sur nos monocristaux confirment nos attentes sur le Ce:YAG en tant que matériau concentrateur. La seule restriction est liée à une absorption relativement faible à la longueur d'onde d'excitation (comparativement aux semi-conducteurs organiques par exemple) ce qui nous oblige à travailler avec une épaisseur minimale $e = 1mm$, mais n'est en réalité pas rédhibitoire pour notre application dans la mesure ou nous n'avons pas de contraintes d'utilisation spécifiques portant sur l'épaisseur. De plus, cette épaisseur plus élevée est compensée par la très faible réabsorption du Cérium (figure 2.25) ainsi que la pureté de la matrice cristalline de YAG ce qui autorise théoriquement des longueurs de concentrateur importantes.
Grâce à ces résultats, nous sommes aussi en mesure d'évaluer par la simulation les performances de notre concentrateur de Ce:YAG. Après avoir mis en place un montage expérimental de mesure du facteur de concentration C, nous pourrons ainsi vérifier nos prévisions simulées pour ensuite utiliser ces modèles afin d'anticiper des configurations plus originales.

2.3.2 Performances d'un concentrateur pavé

2.3.2.1 Montage expérimental de mesure du facteur de concentration

Le montage expérimental que nous avons réalisé pour mesurer le facteur de concentration C de notre concentrateur Ce:YAG repose sur une méthode déjà décrite par Tummeltshammer *et al* utilisant une sphère intégrante comme détecteur [123]. Une photo de notre montage est proposée en figure 2.31 et permet de visualiser les quelques éléments nécessaires à la mesure du ratio entre l'éclairement incident E_{in} et l'éclairement de sortie E_{out}. Bien que le montage soit relativement simple, la précision de cette mesure repose essentiellement sur quelques détails sur lesquels nous pouvons nous attarder.

Pour commencer, une attention particulière doit être apportée au positionnement du barreau. Celui-ci est maintenu dans la sphère grâce à un masque opaque dont l'ouverture correspond à la surface de sortie du cristal ($S_{out} = l \times e$), et par un pilier métallique sur lequel il repose. Ce dispositif de maintien que l'on pourra trouver sommaire, est lié à une

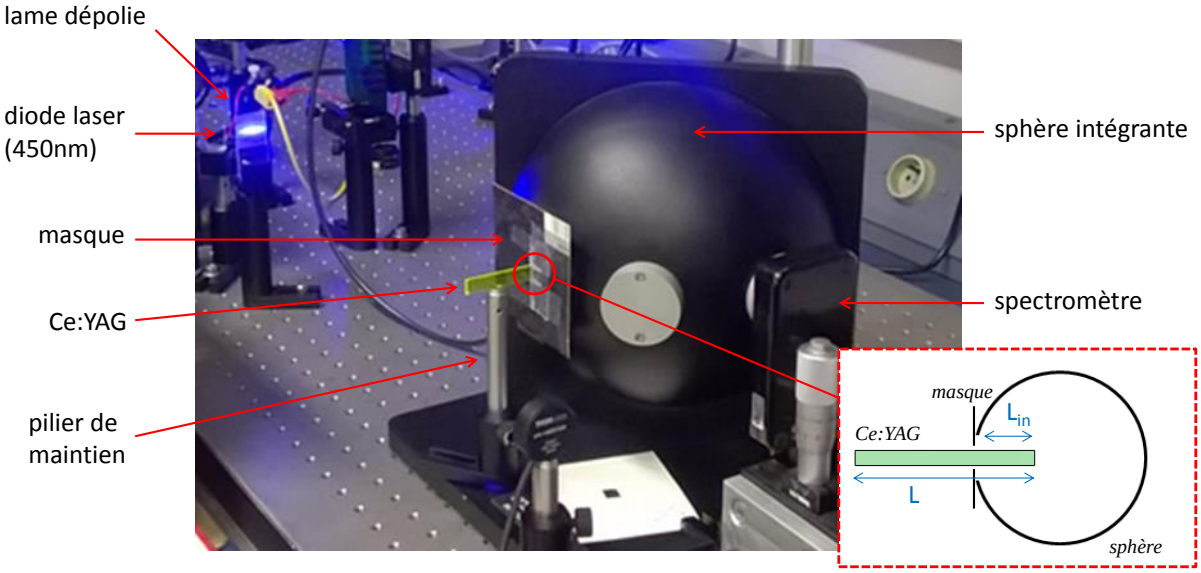


FIGURE *2.31 – Photo du montage expérimental de mesure du facteur de concentration d'un barreau de YAG dopé Cérium à l'aide d'une sphère intégrante.*

volonté de minimiser les surfaces de contact entre le concentrateur et ses supports pour éviter une possible vidange du rayonnement lors de sa propagation de leur part.
La sphère n'étant *a priori* pas spécialement conçue pour ce type de mesure, il est nécessaire d'insérer une longueur de barreau L_{in} suffisante à travers le masque. En effet, l'épaisseur de la paroi de la sphère étant de presque $5mm$, cette longueur constitue un minimum d'insertion pour être sûr que l'ensemble du rayonnement émis par la face de sortie le soit bien dans la partie utile de la sphère intégrante. Par ailleurs ces quelques millimètres ont une influence négligeable sur la proportion de rayonnement sortant par les surfaces autres que la surface de sortie, celles-ci ne bénéficiant pas d'une concentration efficace du rayonnement du fait de leur grande dimension : la densité de puissance du rayonnement sortant par ces faces est donc faible.

Il est ensuite important de s'assurer du bon alignement du barreau par rapport à l'entrée de la sphère et surtout par rapport à l'orientation du faisceau d'excitation de la diode laser afin d'avoir une densité de puissance incidente homogène sur tout le concentrateur (un faisceau divergent peut voir son diamètre significativement augmenter sur $10cm$).

Pour finir, nous nous sommes aussi attachés à avoir un faisceau d'excitation le plus homogène possible sur l'ensemble de la surface d'entrée ($S_{in} = (L - L_{in}) \times l$) du concentrateur. Nous avons pour cela disposé une succession de deux lames dépolies et profité de la divergence naturelle de la diode laser (dont la surface d'émission est rectangulaire) pour mettre en forme notre faisceau d'excitation. Son homogénéité a ensuite été vérifiée à l'aide d'un puissance-mètre translaté selon L et dont l'ouverture $S_{détecteur}$ était contrôlée par un diaphragme. Sur $20cm$ de translation on a reporté les puissances P suivantes :

Translation (cm)	0	5	10	15	20
P **(mW)**	0,81	0,93	0,91	0,95	0,88

Soit une variation maximale d'environ $\approx 15\%$ sur $20cm$,que l'on peut réduire à moins de 5% en alignant correctement le barreau de $L = 10cm$ sur la plage $[5,\ 15]cm$. Nous noterons que la précision du puissance-mètre est environ de $\pm 0,05mW$ soit environ $\pm 5\%$ de variation. Ce détail peut devenir limitant en cas de mesure de faibles puissances, comme par exemple la mesure de la puissance de sortie d'un concentrateur très long.
Cette mesure de la puissance incidente P_{in} nous permet aussi d'obtenir l'éclairementE_{in} sur la surface d'entrée du concentrateur dont la valeur est nécessaire au calcul du facteur de concentration :

$$E_{in} = \frac{P_{in}}{S_{det}} \tag{2.91}$$

Une fois ces quelques précautions prises, le facteur de concentration s'obtient facilement à partir de la puissance P_{out} mesurée à la sphère intégrante (préalablement calibrée) en sortie de concentrateur, et de la surface de sortie S_{out} du concentreur grâce au rapport suivant :

$$C = \frac{P_{out}}{P_{in}} \frac{S_{det}}{S_{out}} \tag{2.92}$$

2.3.2.2 Résultats

Pour un barreau de $L = 10cm$ avec un éclairement incident $E_{in} = 0,7mW.cm^{-2}$ et une puissance de sortie $P_{out} = 0,61mW$, le facteur de concentration mesuré s'élève à :

$$C = 9,7$$

Le facteur de concentration géométrique étant ici d'une valeur $G = 100$, le rendement en puissance η du concentrateur est seulement de $9,7\%$.

Commençons par comparer cette mesure au facteur de concentration photonique C_{1face} que l'on obtiendrait avec un concentrateur de YAG parfait (pertes linéiques nulles, $\phi_{PL} = 1$, pas de réabsorption). A partir des notations présentées dans la section précédente et en prenant en compte le défaut quantique associé à l'écart entre la longueur d'onde moyenne d'excitation ($\lambda_{in} = 450nm$) et d'émission du Cérium ($\lambda_{em} = 580$), soit $q \approx 0,78$, on peut l'exprimer de la manière suivante :

$$C_{1face} = G \times \eta_{1face} q \tag{2.93}$$

Nous avons évalué dans la section précédente la proportion η_{1face} de rayons sortants par une face pour une matrice de YAG telle que $\eta_{1face} = 0,08$. De plus pour une longueur L_b de barreau excité ($L_b = L - L_{in}$ avec $L_{in} = 0,7mm$ ici), le facteur de concentration géométrique prend pour valeur $G = 93$. Le facteur de concentration associé vaut donc :

$$C_{1face} = 5,8$$

Cette valeur calculée pour un système parfait (en l'absence de vidange) est inférieure à la valeur expérimentale. Ce résultat contre intuitif est en fait l'expression d'une conséquence directe de la réabsorption qui malgré toutes les pertes qu'elle entraîne, permet aussi aux rayons piégés de sortir grâce à une réémission isotrope.
Nous pouvons, par curiosité, ajouter les pertes à l'exception de la réabsorption afin d'affiner la valeur C_{1face} calculée. Tout d'abord, nous pouvons calculer la proportion de rayonnement incident absorbé η_{abs}. En considérant le coefficient de réflexion $R = 8,7\%$ mesuré ainsi que les 98% d'absorption sur $e = 1mm$, on obtient le coefficient suivant : $\eta_{abs} = 0,89$. Nous pouvons aussi ajouter la contribution du rendement quantique $\phi_{PL} = 0,95$ ainsi que la transmission de la face de sortie $T_{air/conc} = 0,91$. Le facteur de concentration associé à un concentrateur en l'absence de réabsorption et de pertes linéiques [28] (et en l'absence de vidange), vaut alors :

$$C_{1face\ pertes} = 4,44$$

Cette valeur près de deux fois plus faible que la valeur expérimentale montre que la redistribution des rayons engendrée par la réabsorption permet de sortir deux fois plus de puissance. Essayons de prendre en compte la réabsorption de manière simple pour retrouver notre mesure de C expérimentale. Nous allons pour cela supposer que la réabsorption ne s'applique qu'au rayonnement piégé (hypothèse d'une réabsorption faible qui ne perturbe pas le rayonnement qui sort directement par les cônes d'échappement), et qu'elle permet de plus à l'intégralité du rayonnement piégé d'être redistribué et donc de sortir après n évènement de réabsorption.
La première grandeur à prendre en compte est bien sûr la proportion de rayonnement piégé par rapport au rayonnement émis, $\eta_{piégés}$ qui s'élève à près de 52% pour une matrice d'indice $n_{conc} = 1,8$. Il nous faut ensuite considérer les pertes "énergétiques", que sont d'une part le rendement quantique de fluorescence $\phi_{PL} = 95\%$, et d'autre part le défaut quantique q_{reabs} lié à la conversion de longueur d'onde sera supposé égal à 1 et donc négligé. En effet, le rayonnement réabsorbé étant par définition un rayonnement anciennement émis, sa longueur d'onde est proche de celle du rayonnement réémis (toutes deux appartiennent au spectre d'émission). Nous pouvons alors évaluer la proportion η_{reabs1} de puissance extraite par toutes les faces confondues suite au premier évènement de réabsorption par rapport à la puissance émise grâce à la relation suivante :

$$\eta_{reabs1} \approx \eta_{piégés} \times \phi_{PL} \times (1 - \eta_{piégés}) \tag{2.94}$$

On rappelle que ce premier évènement de réabsorption ne s'applique qu'au 52% de rayonnement piégé.
De même, la proportion de photons qui s'échappent après le deuxième évènement de réabsorption correspond à la redistribution d'une proportion de rayons encore piégés après la première réabsorption, soit $(\eta_{piégés})^2$. Il est nécessaire de leur appliquer une fois encore le rendement quantique de fluorescence pour pouvoir évaluer la proportion de puissance extraite η_{reabs2} qui s'exprime alors :

$$\eta_{reabs2} \approx (\eta_{piégés}\phi_{PL})^2(1 - \eta_{piégés}) \tag{2.95}$$

28. Les pertes linéiques étant très faible nous ne les prenons pas en compte. Leur calcul nécessite d'évaluer la longueur moyenne parcourue par les rayons en intégrant l'ensemble des distances possibles pour des angles d'émission θ appartenant au cône de confinement (pour une émission isotrope).

Finalement la proportion $\eta_{reabs\ tot}$ de la puissance totale extraite par réabsorption correspond à la somme de ces puissances extraites, c'est à dire à la somme géométrique de raison $k = \eta_{piégés}\phi_{PL}$ suivante :

$$\eta_{reabs\ tot} \approx (1 - \eta_{piégés})k(1 + k + k^2 + ... + k^n) \tag{2.96}$$

Somme qui peut être approximée, pour un nombre infini de réabsorption, par la relation classique :

$$\eta_{reabs\ tot} \approx (1 - \eta_{piégés})k\frac{1}{1-k} \tag{2.97}$$

On obtient alors $\eta_{reabs\ tot} \approx 45\%$, dont 1/6 sort par chaque face soit $7,5\%$ de la puissance initialement émise après l'absorption du rayonnement incident. En ajoutant cette valeur aux 8% extraits dès la première émission, on constate que la puissance extraite est multipliée par $1,9$ grâce à la réabsorption. Le facteur de concentration $C_{1face\ pertes}$ évalué plus tôt en est ainsi modifié d'autant ce qui conduit au facteur de concentration $C_{1face\ reabs}$ (où seules les pertes linéiques ont été négligées) défini par la relation suivante :

$$C_{1face\ reabs} = 1,9 \times C_{1face\ pertes} \tag{2.98}$$

En prenant en compte la réabsorption de façon très simplifiée comme vecteur d'extraction du rayonnement piégé, on calcule un facteur de concentration de $8,4$ nettement plus proche de notre valeur expérimentale. Bien que notre calcul soit approximatif, cette correspondance tend à montrer que pour des dimensions aussi faibles que les notre, et pour un matériau qui présente aussi peu de recouvrement spectral que le Ce:YAG, le phénomène de réabsorption s'exprime essentiellement sur le rayonnement piégé et n'affecte que très peu le rayonnement qui sort directement. En l'absence de vidange, la réabsorption est donc un phénomène avantageux dans le cadre d'une application du concentrateur luminescent en tant que LCI.

Nous pouvons appliquer le même raisonnement à une vidange totale des rayons piégés en remplaçant le facteur η_{1face} par $\eta_{vidange}$ qui vaut ici : $\eta_{vidange} = 0,60$.
En lui appliquant, comme précédemment les différentes pertes à l'exception de la réabsorption (qui n'intervient pas d'après l'analyse précédente), et des pertes linéiques, ce coefficient devient :

$$C_{vidange\ pertes} = 36,6$$

Cette valeur est près de trois fois supérieure à la valeur expérimentale d'un LCI non vidangé. Cet écart montre naturellement que tout en permettant aux rayons piégés de sortir, la réabsorption ne peut pas remplacer un dispositif d'extraction efficace.

Comme nous venons de le voir, bien que la réabsorption soit relativement faible dans le cas du Ce:YAG, son influence est loin d'être négligeable. Une autre preuve de son impact est à observer sur le spectre du rayonnement émis en sortie de concentrateur comme nous pouvons le constater sur la figure 2.32. Le spectre obtenu en sortie de concentrateur présente un très net filtrage spectral entre $480nm$ et $520nm$ tandis que la queue du spectre initial est augmentée. Cela conduit non seulement à un décalage du spectre mais aussi à une modification globale de sa forme.

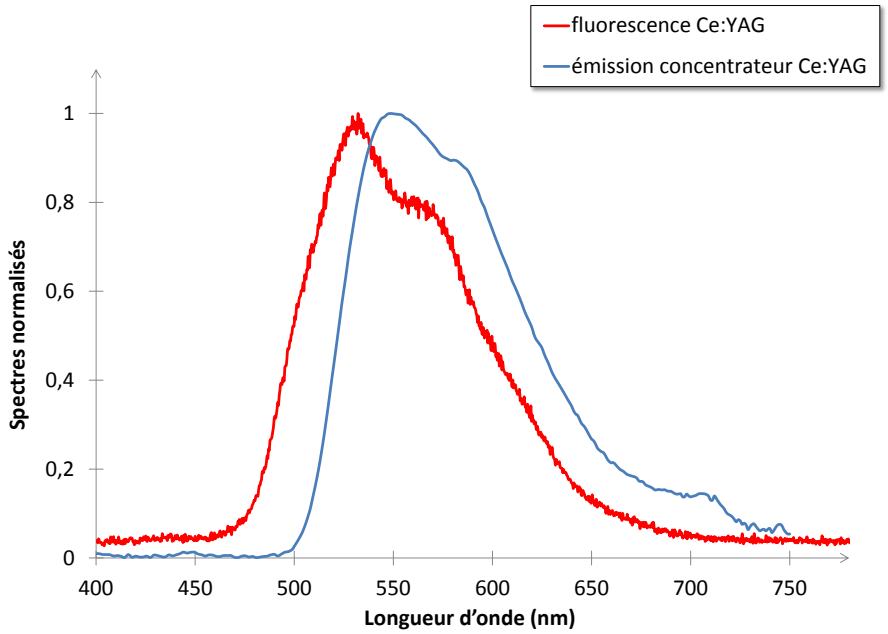


FIGURE *2.32 – Spectre de fluorescence du Cérium dans une matrice de YAG comparé au spectre mesuré en sortie d'un concentrateur luminescent de 5cm de long du même matériau.*

2.3.2.3 Etude en longueur et prévisions simulées

Résultats expérimentaux

Comme nous l'avons déjà mentionné, les barreaux fournis par Saint-Gobain, étaient limités à une dizaine de centimètres de long. Afin d'analyser l'évolution du rendement du concentrateur avec sa longueur il a été nécessaire de mettre au point des expériences se rapprochant le plus possible d'un concentrateur de longueur variable. Comme représenté en figure 2.33 nous avons envisagé trois solutions différentes à partir de nos deux barreaux initiaux.

La première consiste à faire varier la longueur L excitée en translatant un masque opaque le long du LCI. On notera que la translation est réalisée depuis l'extrémité opposée à la face de sortie de façon à ce que les rayons sortants parcourent à peu près la même distance de cristal qu'ils ne le feraient pour un concentrateur plus court.

La deuxième méthode repose sur le positionnement d'un miroir en bout de cristal de façon à artificiellement multiplier la longueur du concentrateur par deux. On réfléchit en effet les rayons qui devraient sortir dans la direction opposée à la face de sortie tout comme s'ils provenaient d'émetteurs situés deux fois plus loin.

Pour la troisième méthode, nous accolons tout simplement un second barreau au bout du premier de façon à obtenir un concentrateur deux fois plus long. L'ajout d'un liquide (ou d'une colle) d'indice égale à l'indice de réfraction du LCI est possible pour éviter une réflexion de Fresnel à la jonction des deux barreaux.

Bien que ces méthodes soient pratiques et relativement simples à mettre en place, il est notable que chacune diffère légèrement du cas recherché d'un concentrateur de longueur variable. Nous pouvons par exemple remarquer que masquer partiellement le concentrateur permet certes de réduire la longueur excitée mais ne rapproche pas pour autant la face de

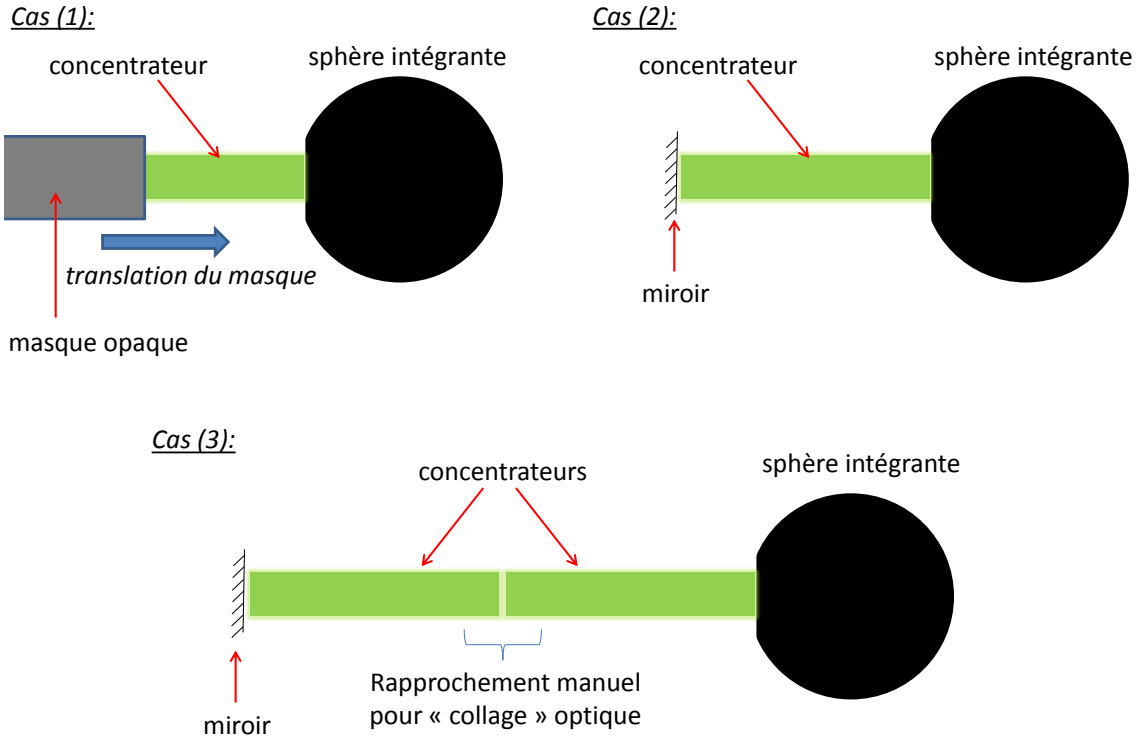


FIGURE *2.33 – (1)Montage de la mesure de $C = f(L)$ en diminuant la longueur excitée par un masquage progressive du barreau. (2)Multiplication par deux de la longueur du barreau par positionnement d'un miroir sur la face opposée à la face de sortie du concentrateur. (3)Multiplication par deux de la longueur de concentrateur excité par accolement d'un second barreau. La longueur peut encore être multipliée par deux en positionnement un miroir au bout de l'ensemble.*

sortie de celle qui lui est opposée.
Les résultats obtenus par les méthodes (2) et (3) sont récapitulés dans le tableau suivant :

	1 barreau	1 barreau + miroir	2 barreaux	2 barreaux + miroir
C	9,7	13	15,9	20,6

Nous constatons que la configuration à deux concentrateurs accolés permet effectivement d'obtenir un facteur de concentration plus élevé que le facteur de concentration initial, mais la valeur reste plus faible que le facteur de concentration d'un seul barreau multiplié par deux. On s'attendait à un facteur de concentration diminué du fait de l'impact des pertes linéiques et de la réabsorption mais la chute de presque 20% est ici trop importante : une jonction imparfaite entre les deux barreau en est certainement à l'origine.
De la même manière nous remarquons que l'ajout d'un miroir ne permet pas non plus de doubler le facteur de concentration. Ceci est due d'une part aux pertes de Fresnel à l'interface d'air entre le miroir et le concentrateur, d'autre part, l'orientation du miroir n'est sans doute pas parfaite et modifie légèrement la direction de réflexion des rayons renvoyés dans le barreau.

Comparaison aux résultats théoriques

Les biais expérimentaux sont donc nombreux et permettent difficilement d'obtenir une analyse propre de l'apport d'un accroissement de la longueur du concentrateur. Il serait ici intéressant de pouvoir utiliser un de nos outils de modélisation pour anticiper les valeurs que l'on obtiendrait en utilisant effectivement des concentrateurs de longueurs variables. Nous avons ainsi appliqué le modèle analytique détaillé précédemment (Klimov *et al*) à notre concentrateur $Ce{:}YAG$ d'indice $n_{YAG} = 1,84$ immergé dans l'air et d'épaisseur $e = 1mm$, en utilisant les paramètres requis suivant : $\beta = 1,4$ et $\phi_{PL} = 0,95$.
Ce modèle étant adapté à une configuration légèrement différente de la nôtre (vidange par les extrémités et présence de miroirs sur les faces latérales), nous avons dû appliquer un coefficient multiplicatif $k = 1/2,8$. Cette valeur est basée sur une étude de l'influence de l'ajout de miroirs réalisée à l'aide de simulations par tracé de rayons dont les résultats sont présentés à la fin de ce chapitre (*cf section 2.4.4*).

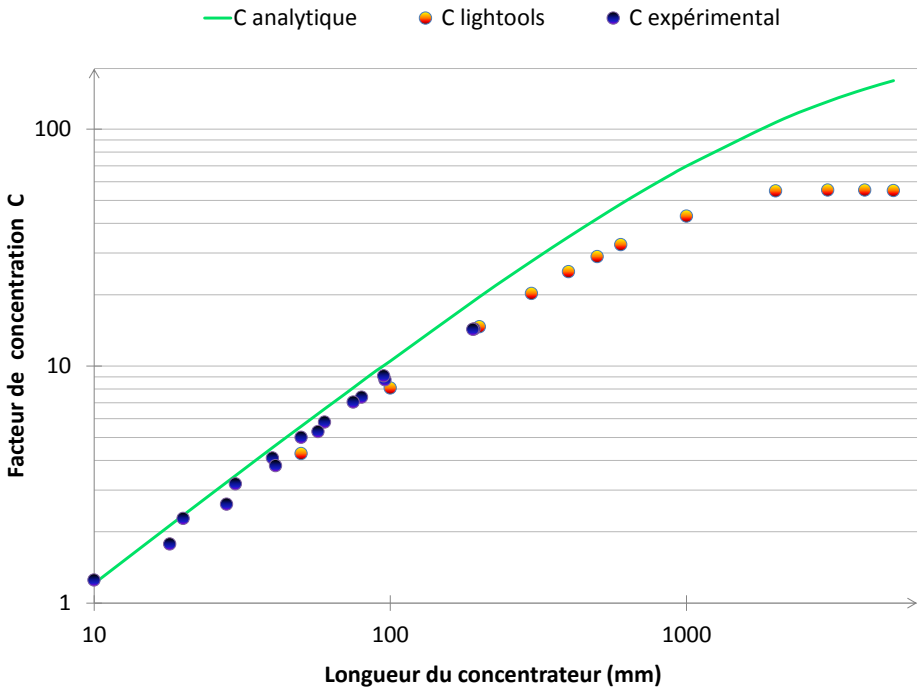


FIGURE *2.34 – Courbes d'évolution du facteur de concentration C avec la longueur L du concentrateur évaluées, à l'aide du modèle analytique proposé par Klimov en trait continu, simulées par tracé de rayons en orange, et mesurées expérimentalement sur les mono-cristaux de YAG dopé Cérium en bleu .*

Nous avons aussi réalisé des simulations par tracé de rayons afin de comparer à la fois les valeurs expérimentales aux valeurs simulés, mais aussi les différents modèles entre eux. Les paramètres utilisés pour les simulations par tracé de rayons sont les suivants :

$l_{mean}(mm)$	ϕ_{PL}	$\alpha(cm^{-1})$
0,029	0,95	0

On rappelle que l_{mean} est relié à la transmission (et donc l'absorption) du concentrateur par la relation : $l_{mean}(mm) = -e/ln(T_{min})$. Avec "e" l'épaisseur du concentrateur et T_{min} la transmission à longueur d'onde du maximum d'absorption.

Les résultats obtenus sont proposés en figure 2.34, accompagnés des résultats expérimentaux mesurés grâce aux méthodes de mesures (1) et (3) présentées précédemment. Comme nous pouvons le voir, l'adéquation entre la simulation par tracé de rayons et les valeurs expérimentales est particulièrement bonne. Le modèle analytique (affecté du facteur k) semble correspondre relativement bien aux deux autres série de données sur la plage de longueur $[10,\ 100]mm$, mais il diverge significativement au-delà. En effet ce modèle ne prend pas en compte les pertes linéiques ce qui explique des valeurs plus élevées, particulièrement pour les longueurs extrêmes de concentrateur.
Le facteur de concentration n'étant pas linéaire avec le coefficient α_{em} du modèle de Klimov (α_{em} coefficient d'absorption à la longueur d'onde d'émission), nous avons évalué le facteur de concentration $C(\lambda_{em})$ pour chaque longueur d'onde afin d'effectuer ensuite une pondération de ces valeurs par le spectre d'émission $S_{(\lambda_{em})}$ du $Ce{:}YAG$, soit :

$$C = \frac{\int C(\lambda_{em})S_{(}\lambda_{em})d\lambda_{em}}{\int S_{(}\lambda_{em})d\lambda_{em}} \tag{2.99}$$

Ce calcul, plus fastidieux, nous évite un choix hasardeux entre la longueur d'onde moyenne d'émission ou la longueur d'onde du maximum du spectre de fluorescence.

Influence des pertes et du rendement quantique de fluorescence
Le modèle analytique ne prenant pas en compte les pertes linéiques de la matrice, il serait intéressant d'observer les conséquences de l'ajout de ces pertes (à travers le coefficient $\alpha 3.10^{-3} cm^{-1}$), de même que les conséquences d'une légère variation du rendement quantique ϕ_{PL} qui reste une inconnue pour nous. Nous allons pour cela analyser en figure 2.35 l'influence des paramètres ϕ_{PL} et α sur l'allure des courbes $C = f(L)$ réalisées à partir de simulations par tracé de rayons. Cela nous permettra aussi de vérifier la pertinence du choix des paramètres utilisés pour nos simulations, particulièrement en ce qui concerne le rendement quantique de fluorescence.

Comme précédemment, on observe que sur de courtes distances les coefficients n'ont qu'une influence limitée particulièrement en ce qui concerne l'impact des pertes linéiques. En revanche, les valeurs de saturations autour de $L = 3m$ présente un écart significatif selon les paramètres choisis. Le ratio $C(\phi_{PL} = 1)/C(\phi_{PL} = 0,95)$ étant d'environ 91% aussi bien pour la configuration sans pertes que pour la configurations avec pertes, c'est à dire relativement proche du ratio des rendements quantique eux même, nous pouvons en déduire la présence d'un nombre limité d'évènement de réabsorption affectant les rayons parvenant jusqu'à la face de sortie. Ce constat est cohérent avec le faible recouvrement spectral du $Ce{:}YAG$ que l'on a observé plus haut sur les spectres mesurés (figure 2.29.
De façon tout aussi cohérente nous observons une influence significative du coefficient de pertes linéiques pour les grandes longueurs. Dans la mesure où un rayonnement ayant déjà subi un évènement de réabsorption a une faible probabilité de l'être une deuxième fois (la probabilité d'être réémis vers le bleu plus fortement réabsorbé étant plus faible),

l'influence de la réabsorption évolue peu avec la longueur une fois l'ordre de grandeur de la distance moyenne de réabsorption atteint. Pour sa part, le coefficient de pertes linéiques à un impact toujours croissant avec la longueur et devient donc le paramètre critique pour des longueurs extrêmes.

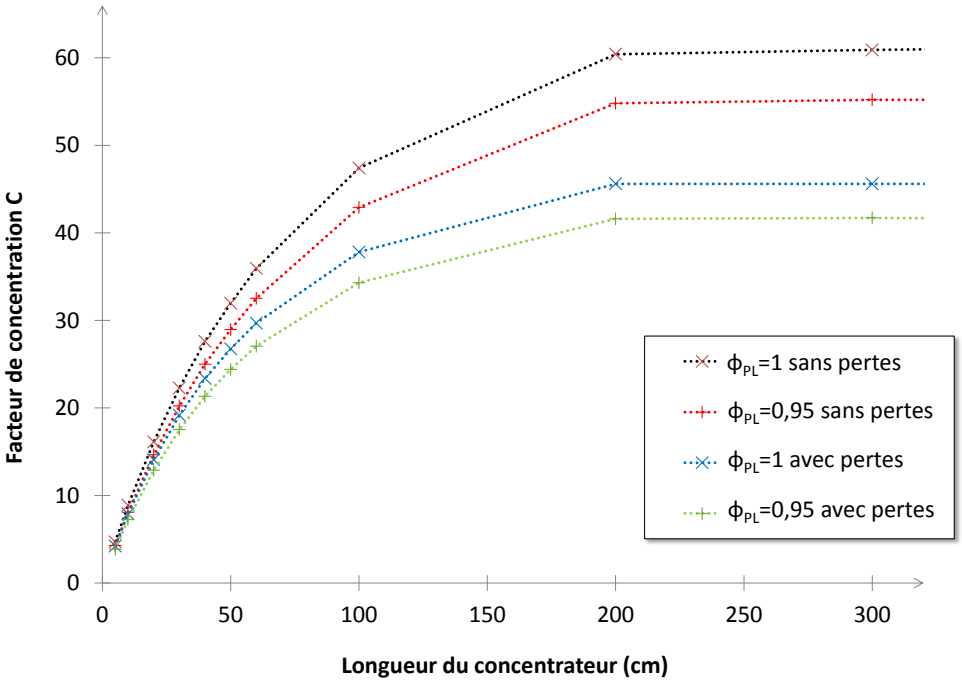


FIGURE *2.35 – Courbes simulées par tracé de rayon de l'évolution du facteur de concentration C avec la longueur L du concentrateur en YAG dopé Cérium pour différents couples de paramètres (ϕ_{PL}, α). La valeur non nul de α choisi correspond à celle évaluée expérimentalement avec nos cristaux, c'est à dire $\alpha = 3.10^{-3} cm^{-1}$*

Pour terminer, comparons les valeurs simulées du facteur de concentration pour $L = 100mm$ avec la valeur expérimentale obtenu plus haut, afin de vérifier le choix de nos paramètres de simulation :

$\phi_{PL} = 1,\ \alpha = 0$	8,9
$\phi_{PL} = 1,\ \alpha = 1,32.10^{-3} cm^{-1}$	7,9
$\phi_{PL} = 0,95,\ \alpha = 0$	8,1
$\phi_{PL} = 0,95,\ \alpha = 1,32.10^{-3} cm^{-1}$	7,2
$Cmesuré$	9,7

De façon tout à fait anormale, la valeur expérimentale est supérieure aux valeurs simulées quel que soit le choix de paramètres. Elle est notamment environ 9% plus élevée que la configuration d'un concentrateur sans pertes $\phi_{PL} = 1$ $\alpha = 0$. Bien que cette écart soit dans l'ordre de grandeur de précision de nos mesures ($\approx$ 10%), ce résultat reste relativement déstabilisant. Comme nous le verrons dans la section suivante, une explication possible à cet écart est l'existence d'un défaut de parallélisme de la face de sortie. Si celle-ci n'est pas

parfaitement à 90° des autres faces, elle devient une voie possible d'extraction des rayons piégés. A cela peut aussi s'ajouter une extraction par les arrêtes qui sont pour certaines légèrement abîmées, on pourra par exemple constater sur la photo 2.30 que certains coins présentent des impacts liés aux manipulations successives. Par ailleurs, les simulations par tracé de rayons (LightTools®)ne prennent pas en compte les phénomènes de diffractions par les coins. Les rayons piégés pouvant diffractés par les coins même en l'absence de défauts, la proportion de rayons piégés est probablement plus faible en pratique que dans nos simulations.

2.3.2.4 Performances du couple LED-LCI

Pour terminer cette première partie de notre sur le concentrateur luminescent en Ce:YAG, nous allons maintenant étudier l'association du concentrateur Ce:YAG avec nos LED.
L'utilisation des concentrateurs luminescents en tant que dispositifs d'illumination est indissociable de la source d'excitation auxquels ils sont associés. Au-delà de la conversion de longueur d'onde, l'essentiel de la plus-value apportée par l'utilisation d'un LC réside en effet dans sa capacité à augmenter la brillance de la source d'excitation initiale, capacité qui n'a un intérêt que pour les sources où l'usage d'un système optique classique est inutile, autrement dit, les sources lambertiennes.

Une nouvelle définition du facteur de concentration :
Dans le cadre de cette association, nous allons voir qu'il est nécessaire de redéfinir le facteur de concentration associé au LCI comme cela a déjà été présenté dans la thèse d'Adrien Barbet [9]. La définition initiale du rapport d'éclairement entre entrée et sortie était cohérente dans le cadre d'un éclairement homogène de la face d'entrée d'un LSC par le soleil, mais une telle définition ne s'intéresse finalement qu'au rayonnement incident collecté et non à la source d'où provient ce rayonnement. Si l'on considère l'exemple pratique suivant, on constate que cette définition conduit à des conclusions pour le moins étranges :
Prenons une seule de nos LED éclairant notre concentrateur dont la surface d'entrée est $S_{in} = 100mm \times 9mm$ et la surface de sortie $S_{out} = 1mm \times 9mm$. Le facteur de concentration géométrique est ici $G = 100$, et l'éclairement E_{in} sur la face d'entrée du concentrateur correspond au rapport :

$$E_{in} = \frac{P_{LED}}{S_{in}} \tag{2.100}$$

Avec P_{LED} la puissance émise par la LED.
Si l'on s'intéresse maintenant à la LED elle-même accolée au concentrateur luminescent. Sa surface d'émission $S_{LED} = 1mm \times 1mm$ correspond aussi à la surface éclairée du concentrateur, et l'éclairement associé est alors $E_{LED} = P_{LED}/S_{LED}$, c'est à dire un éclairement 900 fois plus élevé que l'éclairement E_{in} calculé pour la définition traditionnelle du facteur de concentration. En remarquant que l'éclairement E_{out} sur la face de sortie

du concentrateur reste lui inchangé, on constate que les deux facteurs de concentration obtenus sont reliés par la relation :

$$C = 900C_{LED} \tag{2.101}$$

Avec $C = E_{out}/E_{in}$ le facteur de concentration traditionnel et $C_{LED} = E_{LED}/E_{in}$ le facteur de concentration défini à partir de l'éclairement d'une LED.
Ces deux définitions conduisent à deux résultats totalement différents pour un même concentrateur qui n'est pas plus efficace dans un cas que dans l'autre. Il paraît en fait erroné de considérer la concentration réalisée par l'entièreté du LC quand seule une très faible portion est en réalité effective. Dans le cas d'un éclairement partiel d'un concentrateur, seule la surface effectivement éclairée du concentrateur doit être prise en compte pour éviter tout résultat absurde : un concentrateur deux fois plus long qu'un autre et éclairé par une même LED ne conduit pas à une densité de puissance deux fois plus importante.

De plus, dans le cas des LCI, ce n'est pas seulement la capacité de concentration du concentrateur luminescent qui nous intéresse mais plutôt l'amélioration de la source initiale par l'ajout du concentrateur, autrement dit de répondre à la question : *De combien augmente-t-on l'émittance d'une LED par l'ajout d'un concentrateur luminescent ?*. Il est donc nécessaire de ne pas considérer uniquement le concentrateur (sa surface éclairée et sa surface de sortie), mais d'inclure aussi la source elle-même à la définition d'une nouvelle grandeur caractérisant le dispositif source-concentrateur dans son ensemble. Nous pouvons pour cela définir un nouveau facteur de concentration C_{source} de la manière suivante :

$$C_{source} = \frac{D_{out}}{D_{source}} \tag{2.102}$$

Avec D_{source} la densité de puissance de la source d'excitation et D_{out} la densité de puissance disponible sur la surface de sortie du LCI.
Ce nouveau facteur de concentration est un rendement en densité de puissance de l'ensemble du système LED-concentrateur.

Mesure expérimentale de l'association LED-concentrateur :

Nous avons caractérisé le facteur de concentration obtenu pour un LCI éclairé par LED à l'aide, une fois encore, de notre sphère intégrante (figure 2.36). Les expérimentations ont été menées par nos soins dans les locaux de notre partenaire, EFFILUX, qui a réalisé et fourni le module d'éclairage par LED présenté à droite de notre photo.
Ce module était composé de 280 LED réparties sur 8 lignes et 35 colonnes. Ces LED sont identiques au modèle présenté dans le chapitre précédent (LED Z), c'est à dire de dimensions $1mm \times 1mm$ et de longueur d'onde d'émission $445nm$. En pratique, les LCI utilisés ne faisant que $5cm$ de long (ils ont été découpés pour d'autres expériences), nous pouvions les éclairer intégralement sur $L = 42mm$ en utilisant uniquement 168 LED (6 lignes de 28) sur les 280 disponibles. Elles étaient pilotées électriquement de façon à obtenir des pulses de $100\mu s$ à une fréquence de répétition de $10Hz$ sous $125mA$.

Dans ces conditions, la puissance moyenne mesurée en sphère intégrante sur un échantillon de 9 LED s'élevait à $1,2.10^{-1}mW$ par LED (de $1mm^2$ de surface émissive) soit

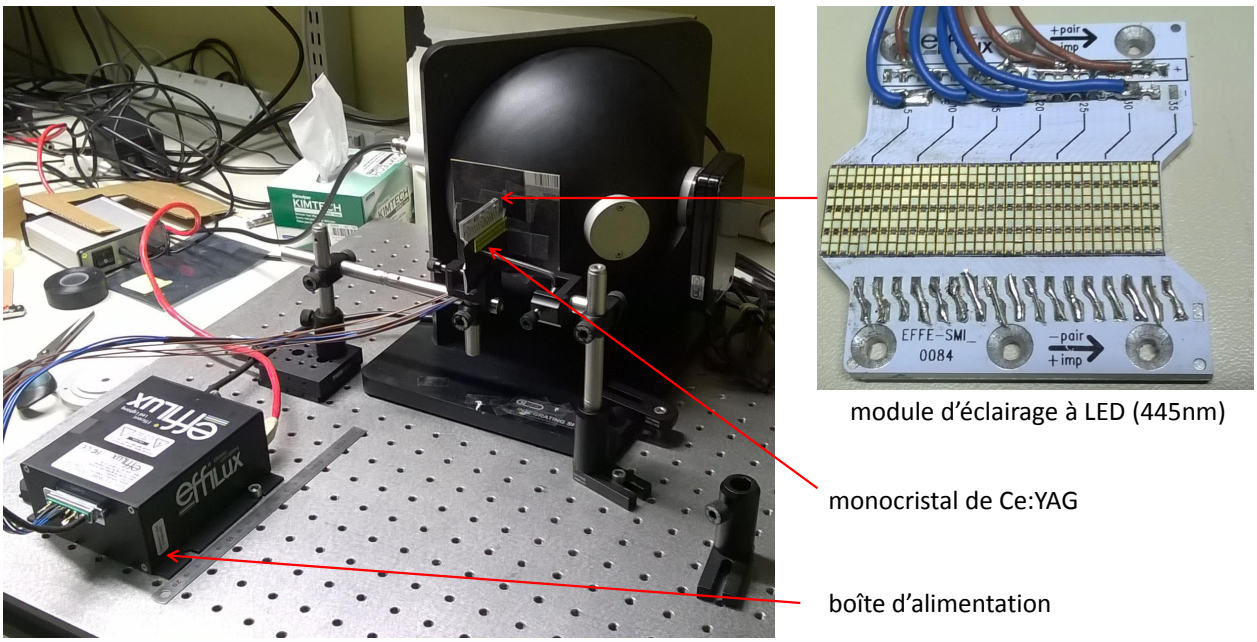


FIGURE *2.36 – Photo du montage de mesure en sphère intégrante d'un LCI excité par un module de 168 LED à* $445nm$.

$19,6mW$ incident sur le concentrateur. La puissance extraite mesurée s'élevait alors à $2,4mW$ en sortie de concentrateur, soit un éclairement de $2,7.10^{-1}mW.mm^{-2}$ sur la face de $9mm^2$ de ce dernier. Le facteur de concentration nouvellement défini vaut alors $C_{LED} = 2,2$, ce qui est à comparer au facteur de concentration $C = 5,4$ obtenu avec une excitation par diode laser.
Comme nous l'avons expliqué, ces deux facteurs caractérisent des situations différentes et ne sont donc pas comparables en tant que tels. Les LED ayant une surface d'émission de $1mm^2$, la longueur totale de LCI réellement excitée est ici de $28mm$ soit 1,5 fois moins que les $42mm$ disponibles. De même la largeur excitée n'est que de $6mm$ pour $9mm$ de concentrateur

Une astuce de comparaison possible :

Afin de comparer ce qui comparable, nous proposons de calculer le facteur de concentration d'un concentrateur parfaitement adapté à la surface d'émission des LED, c'est à dire dont la surface d'entrée serait de dimension $28mm \times 6mm$, et de surface de sortie de $1mm \times 6mm$ (l'épaisseur est bien sûr inchangée). Une fois ce facteur de concentration calculé, il peut être extrapolé à un concentrateur de longueur $4,2cm$ correspondant à notre mesure expérimentale par diode laser de façon à obtenir un facteur de concentration "équivalent" C_{equ} de notre LCI à partir de la mesure de C_{LED}.
En ré-évaluant les densités de puissance au jour de ces nouvelles dimensions, la densité de puissance incidente est identique à celle des LED soit $1,2.10^{-1}mW.mm^{-2}$ et la densité de puissance en sortie est maintenant de $4.10^{-1}mW.mm^{-2}$: on obtient un facteur de concentration de $3,33$.
En rappelant que la longueur de $28mm$ ainsi considérée est 1,5 fois plus courte que la longueur du concentrateur étudié expérimentalement, nous obtenons finalement un fac-

teur de concentration équivalent de valeur $C_{eq} = 5,0$. Cette valeur est bien plus proche du facteur $C = 5,4$ obtenu expérimentalement avec une diode laser.

2.4 Vers une optimisation pour l'illumination

Lorsque l'on souhaite utiliser un concentrateur luminescent en tant que source de lumière, la problématique principale qui s'ajoute aux contraintes classiques des LC est la difficulté à faire sortir le rayonnement efficacement du concentrateur. L'étude que nous avons effectuée sur les rayons piégés a mis en avant l'impact majeur que le confinement en 3D des rayons peut avoir sur la puissance récupérable en sortie de concentrateur. Nous avons déjà évoqué la possibilité d'introduire un matériau d'adaptation d'indice afin d'améliorer la transmission du rayonnement vers un autre milieu de propagation. Nous allons dans un premier temps utiliser cette idée en association avec le LCI en Ce:YAG dont les performances ont été mesurées précédemment afin de pomper un milieu amplificateur.

2.4.1 Le laser pompé par LED assistées par concentrateur

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans cette section ont été obtenus par Adrien Barbet au Laboratoire Charles Fabry dans le cadre du projet commun EDELVEIS [9]. Ils mettent en application les résultats de notre étude du concentrateur luminescent en Ce:YAG présentée précédemment ainsi que des résultats simulés sur la vidange par adaptation d'indice (*cf* 2.4.4).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, pomper un laser directement avec des LED se révèle particulièrement difficile en raison de la faible densité de puissance de ces sources. Cette difficulté est à l'origine de l'idée proposée par Yang *et al* d'utiliser un concentrateur luminescent pour augmenter la densité de puissance disponible et espérer dépasser le seuil laser [71]. Dans l'architecture qu'ils avaient étudiée, la cavité laser était une structure DFB [26] réalisée à partir du semi-conducteur organique MEH-PPV. Ce type d'architecture autorise des seuils laser particulièrement bas [29], [137] ce qui en fait une excellente option pour espérer réaliser un laser à partir de LED comme source de pompe (voir chapitre précédent, section 1.1.3). Malgré ces avantages et la réalisation d'un concentrateur à partir d'une couche mince de plusieurs microns de SU-8 dopé coumarin (la coumarin 334 et la coumarin 6 ont été testées), Yang n'avait pas réussi à passer le seuil laser sous une excitation par LED.

Cette idée a néanmoins largement suscité notre intérêt, et suite au succès du pompage direct par LED (et à température ambiante) d'un cristal de néodyme vanadate rapporté par Barbet *et al* [37] et aux résultats discutés précédemment sur les monocristaux de Ce:YAG, il a été possible d'envisager la mise en place d'une architecture de pompage par LED assistées par un concentrateur luminescent. Outre le succès du pompage direct, le néodyme vanadate possède aussi un spectre d'absorption significativement recouvert par le spectre d'émission de nos LCI comme en atteste la figure 2.37. C'est un matériau laser parfaitement adapté à l'utilisation d'un concentrateur en Ce:YAG, et grâce au facteur de concentration de ce dernier, nous pouvons espérer des performances lasers bien supérieures

à celles obtenues en pompage direct.

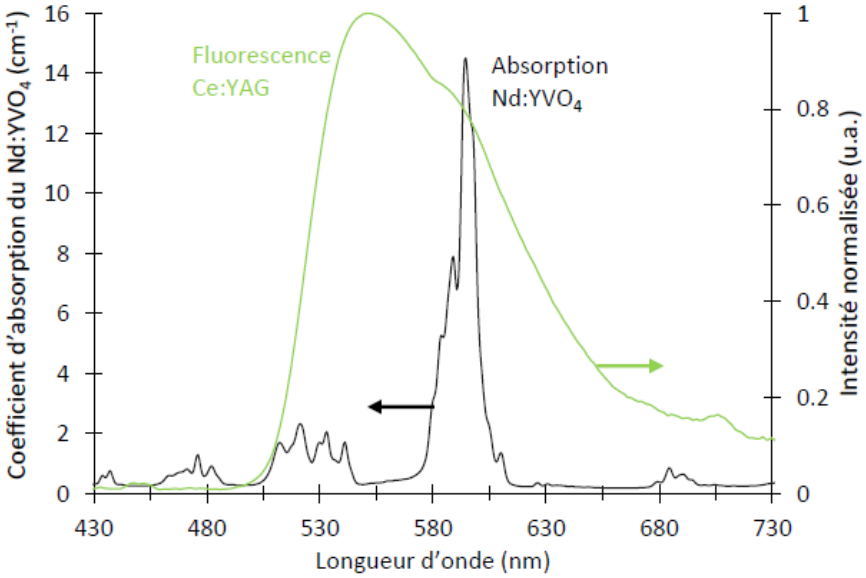


FIGURE *2.37 – Spectre de fluorescence du LCI en Cérium YAG, superposé à l'absorption du cristal de néodyme vanadate utilisé dans la cavité laser. Image issue de la thèse de Barbet [9]*

.

En figure 2.38 est présenté un schéma du montage réalisé au Laboratoire Charles Fabry. Le LCI utilisé est l'un des deux monocristaux de Ce:YAG présentés plus haut (de dimension $1mm \times 9mm \times 100mm$) qui est positionné de façon à ce que sa face de sortie soit en contact avec un matériau d'adaptation d'indice lui même collé au cristal de néodyme vanadate à pomper. Notre concentrateur est excité à l'aide de deux modules de LED développés spécifiquement par EFFILUX et disposés en face de chacune de grandes faces du concentrateur (voir figure 2.38). Chaque module comportait initialement 12 matrices de 25 LED chacune soit 300 LED au total, mais suite à une utilisation prolongée du système seules 14 matrices (sur les 24 disponibles) étaient effectivement opérationnelles pour les résultats qui suivront. Les LED utilisées étaient un modèle de LED Z ($1mm \times 1mm$) présenté dans le chapitre précédent mais dont la longueur d'onde d'émission était choisie à $430nm$. On notera que cette longueur d'onde n'est pas optimale pour l'excitation du Ce:YAG, en effet, ces modules étaient initialement prévus pour différentes expérimentations ce qui a motivé un choix de LED convenables pour chacune.

Les LED sont contrôlées par une électronique conçue elle aussi par EFFILUX afin d'obtenir des pulses de $100\mu s$ à une fréquence de $100Hz$. Bien que dans le cas d'un laser inorganique le matériau amplificateur n'impose pas de restriction en terme de temps de pulse (à la différence des milieux organiques affectés par la création d'états triplets), c'est ici la thermique des modules de LED qui est limitante, rendant une utilisation en continu des LED impossible malgré la présence d'un circuit de refroidissement à eau. Dans ces conditions d'utilisation, chaque LED fournit une puissance de $1,86W$ crête soit une puissance totale d'environ $650W$ pour nos 350 LED réparties de chaque côté du concentrateur.

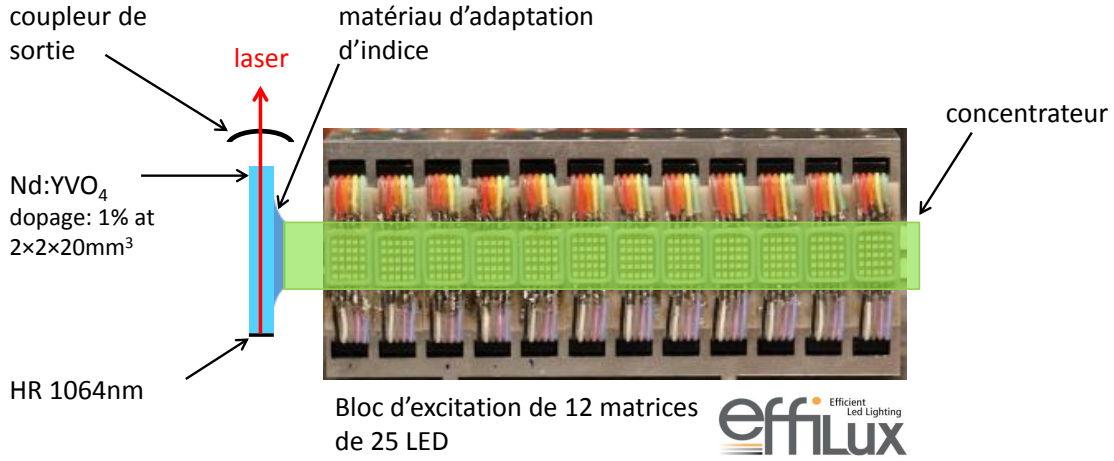


FIGURE *2.38 – Schéma du montage de pompage par LED assistées par concentrateur d'une cavité à base d'un cristal de néodyme vanadate.*

Nos LED ayant une surface émissive de $1mm \times 1mm$, la densité de puissance incidente est $D_{LED} = 186W/cm^2$, ce qui nous a permis d'obtenir un éclairement $E_{out} = 480W/cm^2$ sur la face de sortie du LCI.

Ces mesures nous permettent d'évaluer un facteur de concentration C_{LED} défini par la relation suivante :

$$C_{LED} = \frac{E_{out}}{D_{LED}} \tag{2.103}$$

Nous obtenons alors $C_{LED} \approx 2,6$ qui, comme expliqué dans la section précédente, est naturellement plus faible que le facteur de concentration $C = 9,7$ mesuré expérimentalement à partir d'un éclairage homogène sur l'ensemble du monocristal de $10cm$ de long. En raison du packaging des LED ainsi que des distances de séparation entre elles, le taux de surface effectivement émissive est ici seulement de $19,4\%$ ce qui est particulièrement faible.
L'ajout du concentrateur permet donc de multiplier par 2,6 la densité de puissance fournie par les LED, le couple LED-concentrateur constitue donc bien une source de pompage plus efficace que le pompage direct du matériau à l'aide de ces même LED.
Par ailleurs, ces valeurs sont obtenues pour une extraction dans l'air, c'est à dire une configuration loin d'être optimale de part la proportion de rayons piégés qu'elle entraîne. En considérant le fait qu'un cristal de $Nd{:}YVO_4$ (matrice d'yttrium vanadate) possède un indice de réfraction d'environ $n_{YVO_4} \approx 2,02$ [111], on doit s'attendre à ce que l'extraction du rayonnement du concentrateur dans ce milieu amplificateur soit nettement meilleure grâce à l'absence de réflexion totale (couplage optique vers un matériau d'indice de réfraction plus élevé). Obtenir un tel couplage nécessite néanmoins un contact parfait entre les deux matériaux qui est particulièrement difficile à réaliser expérimentalement en raison de la faible surface de contact entre les deux.

Dans cette situation, le moyen le plus efficace de supprimer toute interface d'air entre LC et milieu laser est d'introduire un milieu intermédiaire dit *d'adaptation d'indice*. L'idéal

serait ici d'avoir un matériau dont l'indice de réfraction n_{mat} respecte la condition :

$$n_{conc} < n_{mat} < n_{YVO_4} \tag{2.104}$$

Nous n'avons pas pu trouver de matériau facilement applicable respectant cette condition à l'exception de liquides d'indice [138] à base d'arsenic ($AsBr_3$) et donc hautement toxiques. La mise en place d'une telle expérience sous hotte n'étant pas possible, il leur a été préféré une colle optique transparente (Vitralit VBB-1) d'indice de réfraction $n_{mat} \approx 1,45$. Cette solution, loin d'être optimale, permet néanmoins de diminuer considérablement la quantité de rayons piégés et Adrien Barbet a pu évaluer par simulation une amélioration d'un facteur $2,5$ de la puissance couplée dans le cristal d'yttrium vanadate, soit $107W$ disponibles (ou encore une énergie de 10,7mJ). Il est important de noter que le matériau d'adaptation d'indice doit aussi pouvoir supporter des températures élevées et/ou être d'une transparence la plus grande possible afin d'éviter une combustion induite par la forte densité de puissance en sortie de concentrateur ce qui limite encore le choix de matériaux possibles.

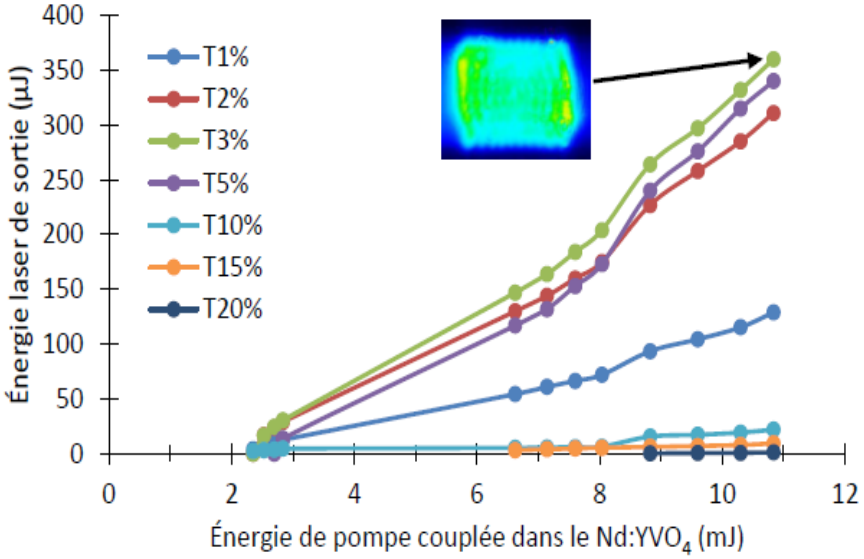


FIGURE *2.39 – Courbes d'évolution de l'énergie laser en fonction de l'énergie de pompe couplée dans le concentrateur et obtenues pour différentes transmission T des coupleur de sortie. Image issue de la thèse de A.Barbet [9].*

Avec les résultats laser présentés en figure 2.39, on constate que grâce à ce dispositif de pompage par LED assistées par concentrateur luminescent, le seuil laser autour de $2mJ$ (pour les coupleurs de sortie les plus faible) est confortablement dépassé. Le coupleur de sortie à 3% a permis d'atteindre l'énergie laser la plus élevée avec une valeur $E_{laser} = 360\mu J$ pour une énergie couplée de $10,8mJ$, soit une efficacité de $3,3\%$.
Néanmoins, les performances de ce premier dispositif sont loin d'être optimales notamment en raison du décalage spectral entre l'émission des LED et l'absorption du concentrateur déjà évoqué, mais aussi en raison du taux de remplissage du module de LED. EFFILUX a nettement optimisé ce paramètre au cours de ces trois dernières années jusqu'à réussir

à obtenir un taux de remplissage de près de 41% utilisé notamment pour l'obtention d'un laser Q-switché pompé par LED assistées par concentrateur [139].
Nous pouvons aussi ajouter qu'un matériau d'adaptation d'indice plus efficace et respectant les conditions énoncées précédemment aurait pu être trouvé en la résine $SU-8$. Cette dernière n'a pas été privilégiée par peur d'une difficulté à nettoyer les monocristaux en cas de tentatives de décollement.

2.4.2 Améliorer l'extraction à l'aide d'une surface de sortie dépolie

L'utilisation d'un matériau d'adaptation d'indice a montré sa contribution dans le cadre du pompage laser par concentrateur, mais on comprend rapidement la limite de cette solution lorsque l'on souhaite utiliser le rayonnement émis par un LCI pour éclairer une zone éloignée de l'espace : la propagation des rayons dans l'air est inévitable. Casser le confinement et permettre aux rayons piégés de sortir est alors une condition nécessaire à l'obtention d'un LCI efficace.

Dans un papier théorique de 1982 [140], Yablonovitch étudie la possibilité d'utiliser une surface d'entrée rugueuse afin d'améliorer la transmission d'un rayonnement incident de l'air vers un milieu d'indice n. Bien que cette idée ait été pensée avec l'objectif inverse du notre puisque le but est ici de faciliter l'entrée de la lumière dans le matériau au lieu de la faire sortir, la problématique est proche et un domaine particulier de la recherche, la fabrication de LED, a d'ailleurs repris cette idée pour répondre à un défi bien connu : extraire 100% de l'émission du semi-conducteur hors de la LED [141]. Le concept sous-jacent est le même, casser la forme symétrique du milieu pour supprimer les réflexions totales et envoyer plus de rayons dans les cônes d'échappement. Si la "déstructuration" conduit à une distribution ergodique[29] des rayons, l'ensemble du rayonnement présent dans le milieu finira par sortir. Schnitzer et Yablonovitch ont ainsi montré que texturer une surface est un moyen efficace de redistribuer aléatoirement le rayonnement et donc d'extraire le rayonnement émis dans une LED [142] (voir figure 2.40). Cette idée a très largement été utilisée et différentes études aussi bien théoriques ([143], [144]) qu'expérimentales ([145], [146]) sont venues compléter les résultats de 1993. On remarquera que la technique généralement utilisée pour texturer la surface consiste à réaliser une gravure "naturelle" à l'aide d'un gaz. Comme nous l'avons déjà constaté, la réabsorption est aussi une méthode de redistribution aléatoire du rayonnement mais de manière relativement inefficace en raison du rendement quantique de fluorescence qui s'applique systématiquement à chacun des évènements de réabsorption.
On notera que malgré la même problématique d'extraction de la lumière, notre géométrie de travail est sensiblement différente puisque notre surface d'extraction n'est pas la grande surface comme pour les LED/OLED, mais l'une des tranches du concentrateur luminescent. Nous devons par ailleurs être conscients que bien qu'une rupture de la symétrie du concentrateur soit nécessaire pour favoriser l'extraction par notre face de sortie, elle risque

29. Une distribution ergodique est une distribution pour laquelle le temps de parcours moyen de la trajectoire des rayons dans la structure est égale à la moyenne dans l'espace des phases. Autrement dit, un rayon, à moins de sortir, explorera toutes les possibilités d'orientation et de position dans le milieu.

aussi de favoriser la sortie par les autres faces. Cela rend difficile l'application directe des résultats théoriques des études mentionnées plus haut ([143], [144]).

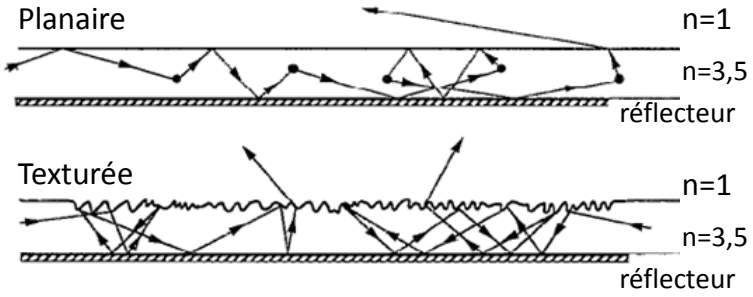


FIGURE *2.40 – Schémas de la propagation d'un rayon dans la structure classique d'une LED constituée de la superposition d'un réflecteur, de l'hétéro-structure d'indice $n = 3,5$, et du milieu de propagation (ici l'air). Pour la propagation dans une structure planaire, la seule voie de sortie d'un rayon réfléchi est la redistribution angulaire permise par la réabsorption (schéma du haut), alors que pour un milieu texturé la redistribution à lieu pour chaque rencontre à l'interface air/hétéro-structure (schéma du bas). Cette illustration est issue et traduite de l'article de Schnitzer et al [142].*

Rendre une surface aléatoire est efficace mais si nous suivons l'évolution des études menées sur l'extraction du rayonnement pour des LED, nous constatons que structurer la surface d'extraction à l'aide de structures photoniques de taille inférieure à la longueur d'onde peut aussi être une méthode efficace [141]. Des travaux ont par exemple été rapportés sur des nano-structurations (de l'ordre de la longueur d'onde) par réalisation de motifs périodiques par dépôts [147], ou encore par réalisation de réseaux de diffraction [148]. La mise en place de ces techniques est néanmoins complexe avec nos concentrateurs d'une part parce que nano-structurer des matériaux cristallins nécessite un équipement de gravure adapté, mais aussi parce que les phénomènes d'interférences sur lesquels reposent l'amélioration de l'extraction sont dépendants en longueur d'onde (or nous avons vu que le spectre d'émission du Ce:YAG est large de plusieurs dizaines de nanomètres).

Le moyen le plus simple auquel nous avons pensé pour texturer nos monocristaux de YAG a été de dépolir la tranche de sortie. A cet effet, nous avons fait retravailler les deux cristaux de Ce:YAG étudiés plus haut par l'opticien du LPL (Thierry Billeton). Après avoir coupé les barreaux en leur milieux [30] et repolis l'un d'entre eux en tant que concentrateur de référence, il a réalisé 5 dépolis successifs (à l'aide de poudres de carbure de bore et d'oxyde d'aluminium de granulométrie de plus en plus élevée) afin d'augmenter progressivement la diffusivité des faces de sortie.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé ces dépolis à l'aide d'observations AFM (microscope à force atomique) grâce à l'aide d'Alexis Garcia-Sanchez (ingénieur d'étude au LSPM) dont une partie des prises de vues sont proposées en figure 2.41. Les différences

30. Le découpage, du fait de l'épaisseur de la scie utilisée, ronge environ $2mm$ de matériau. Les 4 barreaux finalement obtenus font $49mm$ de long.

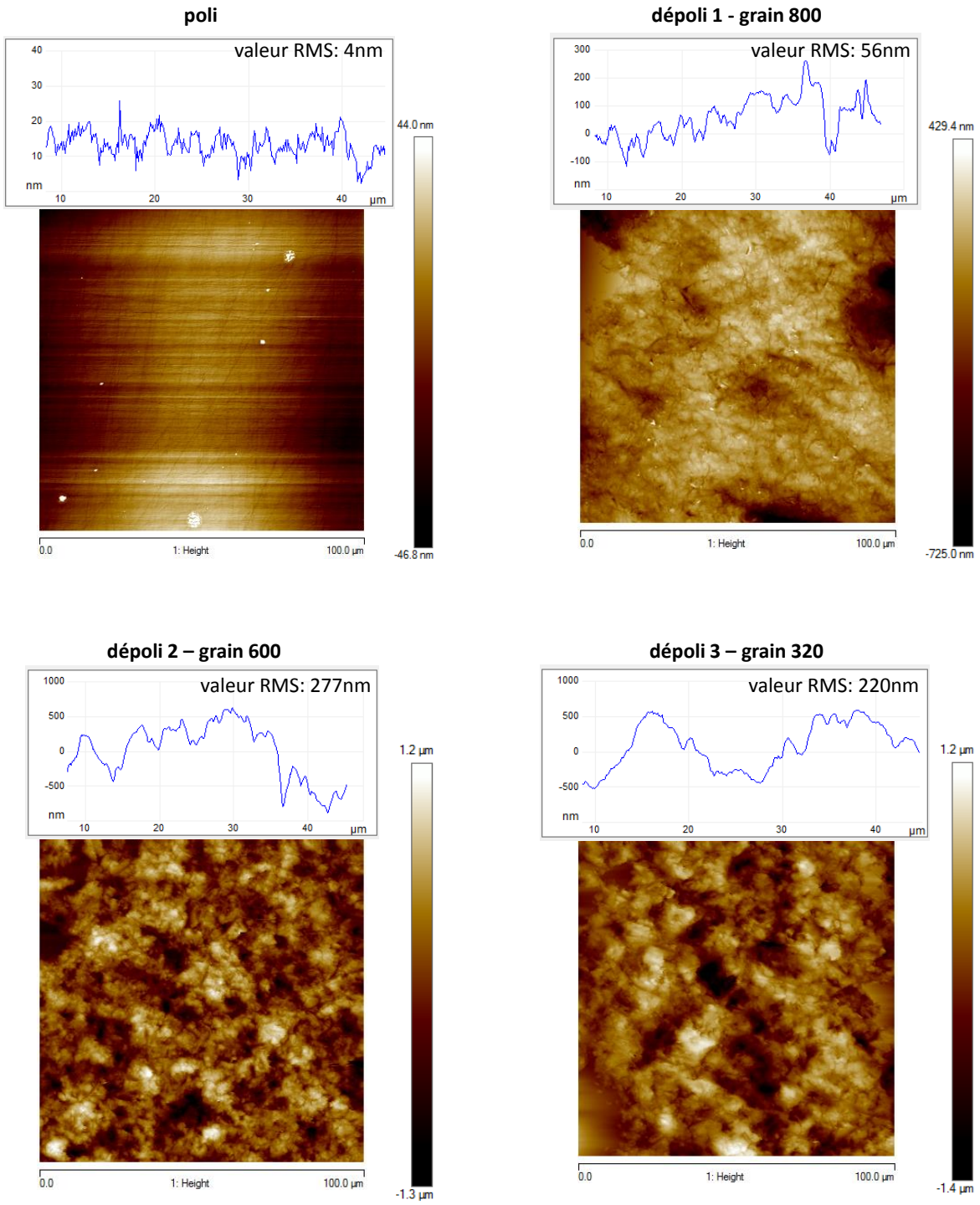


FIGURE *2.41 – Images AFM des surfaces de YAG après différentes étapes de dépolis. Un profil de surface typique de chaque échantillon est aussi proposé ainsi que la valeur RMS correspondante caractérisant les variations de hauteur associées. On notera que les cristaux utilisés pour ces images proviennent de cristaux de YAG dopés Néodyme dont la dureté est similaire à nos cristaux de YAG dopé Cérium.*

entre les textures de surfaces induites par les différents dépolis sont bien visibles. Sans rentrer dans le détail (largement hors de mon domaine de compétence) on constate que chaque dépoli augmente la rugosité de surface et conduit à des motifs aléatoires de plus en plus larges et hauts pour les surfaces les plus dépolies.
L'influence de chaque dépoli sur la propagation des rayons a ensuite été caractérisée à l'aide de mesures de puissances en sphère intégrante identiques à celles effectuées sur les concentrateurs polis. Nous avons rapporté dans le tableau ci-dessous les gains de puissance mesurés par rapport à la mesure de référence effectuée sur barreau de référence (poli) de dimension $1mm \times 9mm \times 49mm$, ainsi que les valeurs RMS caractérisant l'amplitude de la rugosité apportée par les dépolis successifs. On notera que le facteur de concentration de ce demi-barreau s'élève à $C = 5,1$ soit une valeur presque deux fois plus faible que pour le barreau initial, ce qui est tout à fait cohérent.

Niveau de dépoli	poli	dépoli 1	dépoli 2	dépoli 3	dépoli 4	dépoli 5
Poudre de polissage	-	Carbure de bore			Oxide d'aluminium	
Granulométrie	-	F800	F600	F320	WCA15	WCA12
$P_{dépoli}/P_{poli}$	1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5
Valeur RMS (nm)	4	80	320	360	-	430

L'échantillon "dépoli 4" a été abîmé avant son passage à l'AFM, sa rugosité n'a pas été mesurée. L'extraction augmente progressivement avec la rugosité de la surface jusqu'à permettre de récupérer 50% de puissance supplémentaire par rapport au barreau poli de référence. Une fois passé le dépoli 4 nous observons une saturation du gain certainement liée à variation non significative de la rugosité de surface (valeur RMS supposé autour de $400nm$). Les étapes de dépolis ne diminuant pas sensiblement la longueur des barreaux ($< 1mm$), nous pouvons directement transposer ce gain de puissance au facteur de concentration. Les dépolis maximum permettent ainsi d'atteindre un facteur de concentration de $C = 7,6$ avec des barreaux de $49mm$ de long.

2.4.3 Biseauter un LCI

La nano-structuration de la face de sortie étant difficile à mettre en place pour nous, nous avons décidé de prolonger nos travaux en étudiant plutôt la possibilité de modifier macroscopiquement (> à quelques microns) la tranche de sortie de nos LCI pour en améliorer l'extraction. Une fois de plus, cette approche a été étudiée dans le domaine des LED où elle est vue comme une alternative aux approches précédentes qui ont pour défaut d'engendrer un grand nombre de passage du rayonnement réfléchis/diffus/diffracté dans l'empilement de la LED. Différentes solutions ont été proposées allant des plus simples telle l'utilisation de lentilles [149], à des modules d'extraction par gradient d'indice nettement plus complexes [150].
Le domaine très jeune d'étude sur les LCI a aussi conduit à de premières idées ingénieuses comme l'utilisation d'un CPC en sortie de concentrateur [110], [94] (figure 2.42). Nous avions déjà évoqué le CPC en tant que dispositif de collecte pour des concentrateurs solaires, mais Roelandt *et al* ont ici inversé l'idée pour l'illumination. Positionner un CPC sur la tranche de sortie[31] leur permet non seulement d'améliorer l'extraction de leur LCI,

31. Je souligne ici que la résine SU-8 utilisée dans le chapitre précédent peut constituer une colle efficace entre un concentrateur cristallin et une optique de sortie.

également constitué d'un cristal de YAG [32], mais aussi de rendre la lumière extraite plus directive . Le CPC augmente à la fois l'éclairement de la source d'excitation initiale mais aussi sa brillance : le LCI devient ici un complément parfait aux LED lambertiennes. Nous ajouterons aussi que les LED pouvant être disposées en grand nombre, elles deviennent complètement adaptables à la taille du concentrateur selon sa longueur, ce qui permet d'obtenir des dispositifs d'illumination adaptable et pour des cas extrêmes, de tirer le maximum de performances des LCI.

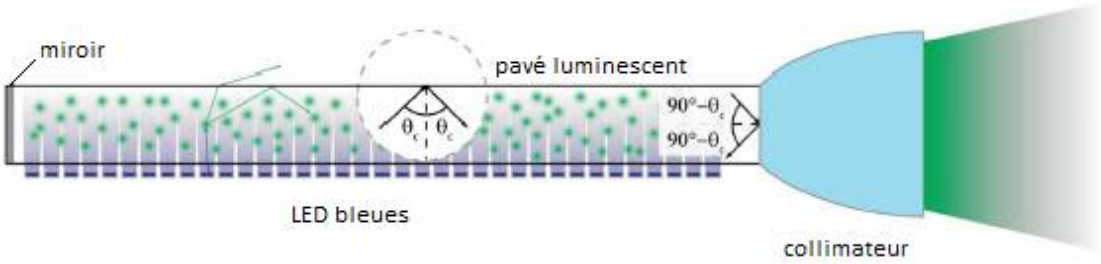


FIGURE *2.42 – Schéma du principe d'extraction de la luminescence d'un Lumirod à l'aide d'un CPC. Image traduite de la publication de Roelandt et al [110].*

L'approche que nous allons présenter ici n'a pas pour objet de proposer un nouveau schéma d'extraction plus efficace mais plutôt une solution extrêmement simple qui soit analysable par des raisonnements d'optique géométrique et notamment par le formalisme de la sphère des angles présenté au début de ce chapitre. Nous sommes ainsi partis de l'interrogation suivante : quelle est la modification géométrique la plus simple qui permettrait de rompre la symétrie de notre concentrateur luminescent en Ce:YAG de forme de pavé ? La réponse que nous nous proposons de développer ici est de biseauter le LCI de manière à incliner l'une des faces du pavé initial.

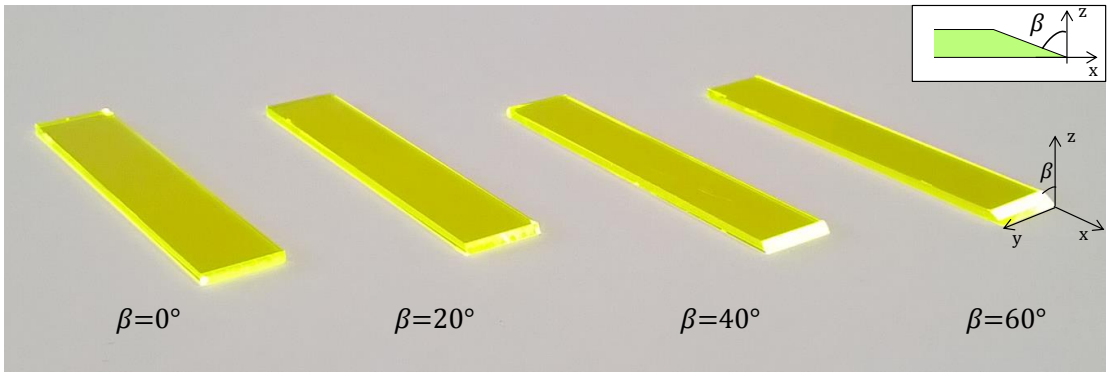


FIGURE *2.43 – Photo des quatre barreaux de YAG dopé Cérium d'angle de biseau $\beta = 0°$, $\beta = 20°$, $\beta = 40°$, $\beta = 60°$ (de gauche à droite).*

32. Leur étude est réalisée à partir d'un dispositif fourni par Philips composé d'un cristal de YAG dopé appelé "Lumirod". Sous le terme Lumirod se cache peut être un concentrateur Ce:YAG mais le dopage au cérium n'est pas mentionné explicitement.

Les concentrateurs utilisés pour cette étude ont été repris de l'étude précédente et retravaillés pour être biseautés selon trois angles β de valeurs différentes telles que présentées sur les photos en figure 2.43. Le concentrateur d'angle $\beta = 0°$ correspond à la géométrie standard pavé et constitue, comme précédemment, le LCI de référence pour notre étude.
Après avoir expliqué, à l'aide de la représentation dans l'espace des $(\vec{k})$ le processus d'extraction induit par l'introduction d'un biseau, nous rapporterons nos résultats expérimentaux d'une part sur le gain de puissance obtenu, et d'autre part sur la modification du profil d'intensité du rayonnement extrait.

2.4.3.1 Augmentation de la puissance extraite

Analyse théorique sur la sphère des angles

Afin d'appréhender le problème proposé ici, commençons par nous replacer dans l'espace des $(\vec{k}/k_0)$. Dans cet espace, nous avions vu que l'ensemble des directions d'émission du rayonnement pouvait être représentée sous la forme d'une sphère de rayon n_{conc} (l'indice de réfraction du concentrateur). La contrainte de réflexion totale induite par la différence d'indice avec le milieu d'immersion d'indice n_0 se représentait à travers l'intersection de cette sphère avec le cube de demi-côté $\sqrt{{n_{conc}}^2 - {n_0}^2}$, ainsi, les conditions d'échappement des rayons par les 6 faces du concentrateur se traduisaient par 6 calottes sphériques selon les 6 faces du cube. Qu'advient-il de ces surfaces lorsque l'on biseaute le pavé initial ?

Biseauter l'une des 6 faces revient en fait à incliner l'interface air/concentrateur de cette même face (notre face d'extraction), et consécutivement à incliner la calotte associée comme représenté sur la figure 2.44. A première vue les deux conséquences d'une telle inclinaison sont un recouvrement avec la calotte supérieure $(+k_z/k_0)$, et l'accroissement de la zone "piégée" sous la calotte (zone de couleur violette). L'accroissement de la zone associée aux rayons piégés est directement problématique puisque par définition, ces rayons ne peuvent pas sortir lorsqu'ils atteignent la face inclinée. Pour ce qui est du recouvrement entre les deux calottes d'échappement, la calotte concernée est associée à l'une des grandes faces du LCI, en conséquence, la zone angulaire partagée sera préférentiellement vidangée par cette grande face les rayons ayant statistiquement plus de chance de la rencontrer. Finalement, nous pourrions conclure que la zone angulaire associée à la face de sortie étant rétrécie, biseauter le concentrateur est préjudiciable à l'extraction du rayonnement.
En réalité, on constate aussi que la calotte inclinée recouvre maintenant la direction des rayons anciennement piégés dans le LCI pavé. Or en tenant compte de la réflexion sur les autres interfaces, cette zone deviendra alternativement la zone (1), (2), ou (3) : l'interface inclinée peut aussi extraire les 3 autres zones piégées. Ceci peut aussi s'interpréter en considérant l'image de la calotte de sortie inclinée par les différentes réflexions (trait en tirets noirs sur le schéma). Selon la taille angulaire des zones piégées (autrement dit la qualité du confinement optique dans la matrice), le gain en puissance permis par l'extraction de ces zones peut être considérable. Cela fait apparaître que pour qu'un rayon soit réellement piégé, il doit être stable (revenir au même point de la sphère) après réflexions successives $(k_x \leftrightarrow -k_x, k_y \leftrightarrow -k_y, k_z \leftrightarrow -k_z)$. A un rayon piégé est donc associé un parallélépipède dont tous les coins doivent faire partie de zones non extraites. On voit

qu'il suffit de pencher une calotte pour que de tels rayons n'existent plus pour une grande partie de l'espace des $\vec{k}$.
Ce phénomène est bien sûr vrai pour toutes les calottes d'extraction et notamment les calottes des grandes faces. Il est alors nécessaire de considérer toutes les images des différentes calottes sur notre sphère, par exemple (*) l'image en tirets rouges de la calotte de la face du bas (en $(-k_z)$) par l'interface inclinée. On constate alors que toutes les directions piégées (en couleur violette) pourront sortir, à l'exception de celle présente dans le cercle en pointillés. En conclusion, l'extraction des rayons piégés sera partagée entre la face de sortie inclinée et face inférieure du concentrateur.

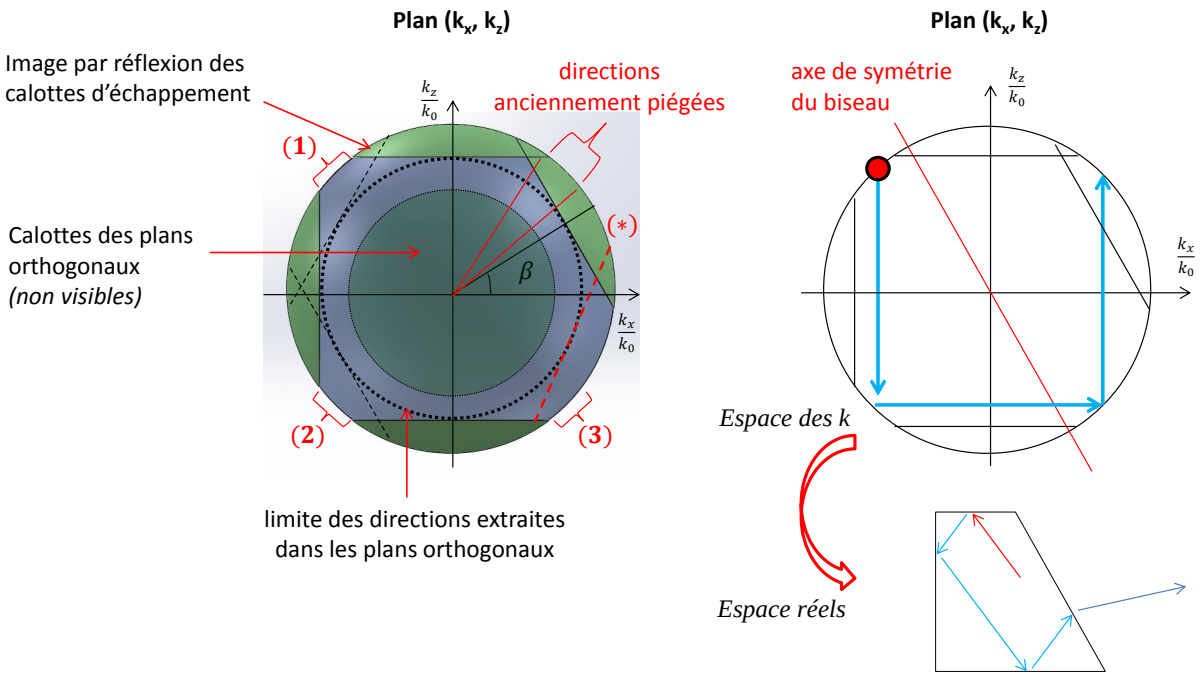


FIGURE 2.44 – *A gauche est schématisée l'influence d'un biseau d'angle θ sur une vue de coupe dans le plan (k_x, k_z) de la sphère des angles. Les calottes vertes représentent les calottes d'échappement et la zone violette la direction des rayons piégés. Voire texte pour (*), (1), (2), (3).*
A droite est représentée l'évolution d'une direction initiale (point rouge), qui finit par sortir par la calotte inclinée après de multiples réflexions. Le tracé de rayons correspondant dans l'espace réel est proposé en dessous.

Biseauter un pavé, même d'un angle minime, permet de tendre vers une distribution ergodique du rayonnement : un rayon, quelle que soit son orientation, finira donc par sortir par l'une ou l'autre des six faces du concentrateur (à l'exception de la zone violette à l'intérieur du cercle en pointillé, le biseau n'étant réalisé que dans une seule dimension). La zone d'extraction globale est plus facilement visible sur le plan de coupe orthogonal (k_y, k_z) (figure 2.45). Cette vue nous permet de réaliser le calcul de la proportion de rayons toujours piégés qui correspond à la soustraction de la calotte d'extraction dont l'angle solide $\Omega_{échappement}$ est délimité par θ_{crit}, à la calotte d'angle solide Ω_1 délimitée par $\frac{\pi}{2} - \theta_{crit}$. En rappelant qu'un angle solide Ω délimité par θ peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos(\theta)) \tag{2.105}$$

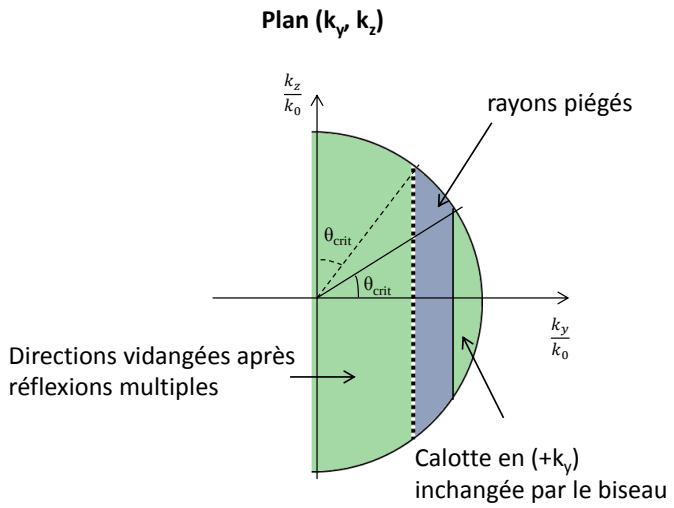


FIGURE 2.45 – *Vue en coupe dans le plan (k_y, k_z) de la représentation dans l'espace des $(\vec{k}/k_0)$. La calotte d'extraction en $(+k_y)$ est représentée en trait plein, et la limite des rayons piégés correspondant au cercle pointillé en figure 2.44 est ici aussi en pointillée.*

Ω_1 est défini par la relation suivante :

$$\Omega_1 = 2\pi \cos(\theta_{crit}) \tag{2.106}$$

Et de même, $\Omega_{échappement}$ est :

$$\Omega_{échappement} = 2\pi \cos(\frac{\pi}{2} - \theta_{crit}) = 2\pi \sin(\theta_{crit}) \tag{2.107}$$

On peut alors exprimer $\Omega_{piégés}$ l'angle solide correspondant aux rayons piégés selon la relation :

$$\Omega_{piégés} = 2\pi(\cos(\theta_{crit}) - \sin(\theta_{crit})) \tag{2.108}$$

La proportion de rayons piégés $\eta_{piégés}$ est finalement obtenue avec le rapport sur l'angle solide du demi-espace (le raisonnement est identique sur l'espace entier), c'est à dire :

$$\eta_{piégés} = \frac{\Omega_{piégés}}{2\pi} \tag{2.109}$$

Relation que l'on peut exprimer à partir des indices de réfraction du concentrateur n_{conc} et du milieu d'immersion n_0 :

$$\sqrt{1 - \frac{{n_0}^2}{{n_{conc}}^2}} - \frac{n_0}{n_{conc}} \tag{2.110}$$

Pour un concentrateur biseauté en $Ce{:}YAG$, la proportion de rayons piégés vaut $\eta_{piégés} = 29\%$ quand elle s'élevait à près de 52% pour un concentrateur non biseauté. Cette modification très simple de la forme du concentrateur permet d'extraire près de la moitié des rayons piégés dans la matrice de YAG. IL est intéressant de remarquer qu'un biseau selon

deux dimensions permettrait de faire sortir la totalité des rayons émis dans le concentrateur luminescent.
Suite à ce premier aperçu théorique, la question essentielle pour nous est maintenant de savoir quelle proportion de ces rayons sort effectivement par la face de sortie (face inclinée). Les résultats expérimentaux qui suivent montrerons que cela va entièrement dépendre de l'importance de l'angle β du biseau réalisé.

Résultats expérimentaux

Afin de vérifier cette amélioration de l'extraction des rayons piégés permise par l'inclinaison de l'interface de sortie, nous avons procédé à des mesures en sphère intégrante selon un protocole identique à celui utilisé pour les barreaux standards et les barreaux dépolis.

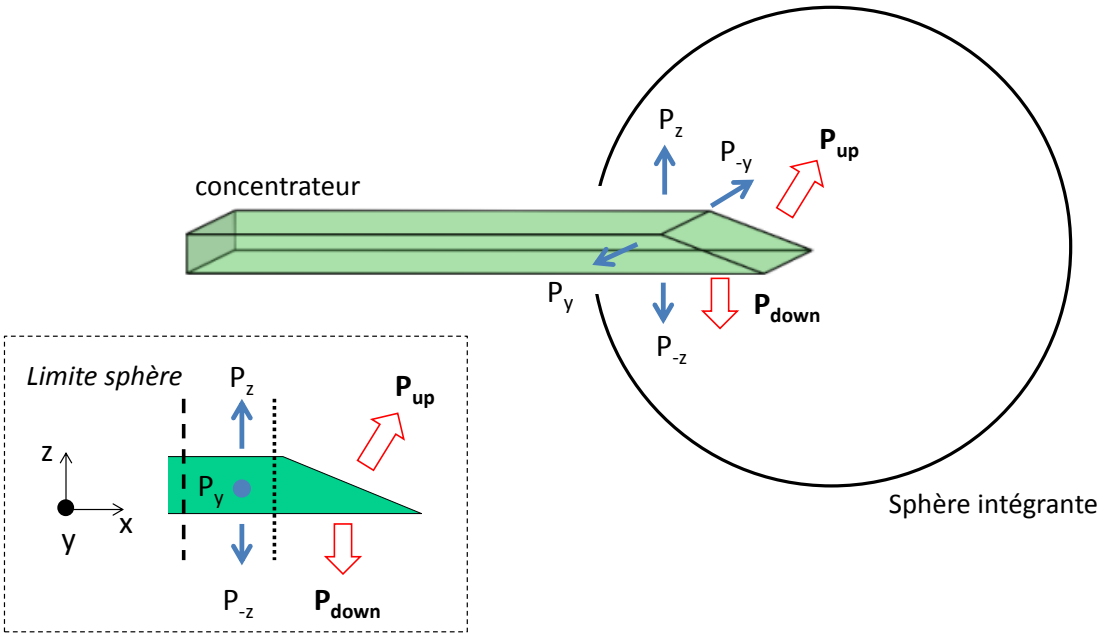


FIGURE *2.46 – Schéma simplifié de la mesure en sphère intégrante de la puissance extraite pour les LCI biseautés.*

On notera que les barreaux sont tous les quatre introduits dans la sphère de manière à conserver $4,2cm$ de long excités par notre diode laser. Ceci nous a permis d'avoir environ $7mm$ de barreau dans la sphère de manière à ce que même le biseau le plus incliné ne voit pas son rayonnement bloqué par une paroi.
Comme schématisé en figure 2.46, la mesure en sphère intégrante nous donne accès à la puissance P_{tot} correspondant à la somme des puissances extraites par toutes les faces composant le bout du LCI inséré dans la sphère et notamment les puissances dites "*up*" et "*down*" qui vont nous intéresser ici. N'ayant pas réussi à isoler de manière satisfaisante les deux faces d'intérêt *up* et *down* dans notre montage[33], nous avons décidé d'évaluer

33. L'impossibilité d'ajuster le barreau vis à vis d'un éventuel cache une fois celui-ci introduit dans la sphère est l'une des raisons rendant la mesure trop imprécise. De même masquer les faces avec un scotch opaque ou un feutre introduit, d'après mon expérience, un phénomène de vidange modifiant significativement la puissance effectivement extraite.

leur proportion grâce à des simulations par tracé de rayons. Nous avons ainsi commencer par comparer les mesures de P_{tot} pour les quatre angles de biseau β à des simulations identiques à la situation expérimentale afin de vérifier la pertinence de notre outil de simulation. Le bon accord entre expérimentation et simulation ayant été confirmé, nous nous sommes ensuite entièrement reposés sur les simulations pour obtenir séparément la proportion de puissances extraites pour les autres interfaces. Les courbes rapportées en figure 2.47 représentent l'évolution des ratios de puissances P_i ("i" étant la zone d'extraction considérée telle que représentée en figure 2.46) sur la puissance incidente P_{inc}. Ces ratios définissent donc des rendements en puissance et sont affectés par l'ensemble des processus de pertes intervenant dans le concentrateur luminescent (la réabsorption, les pertes linéiques...). La relation entre chaque courbe simulée correspond ainsi à l'égalité suivante :

$$P_{tot} = P_{up} + P_{down} + résidu \tag{2.111}$$

Où le terme *résidu* rassemble l'ensemble de la puissance s'échappant par les surfaces qui ne nous intéressent pas situées à l'intérieur de la sphère intégrante c'est à dire :

$$résidu = P_y + P_{-y} + P_z + P_{-z} \tag{2.112}$$

La position des surfaces (ou portions de surfaces) associées aux puissance P_y, P_{-y}, P_z, P_{-z} est représentée en figure 2.46.

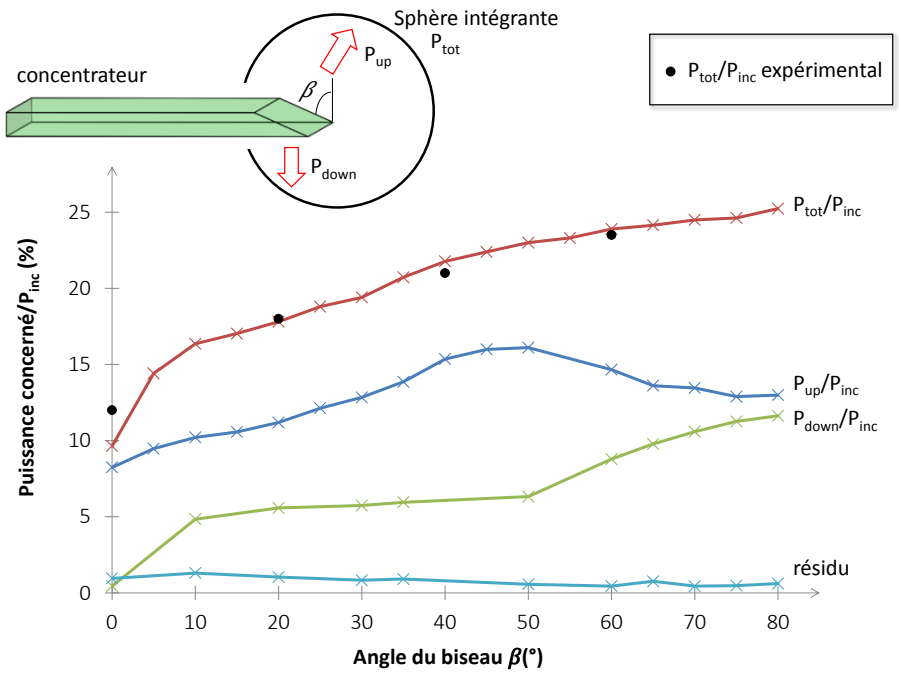


FIGURE 2.47 – *Evolution des rapports des puissances extraites sur la puissance incidente. Les quatre points noirs correspondent aux valeurs expérimentales et l'ensemble des courbes reprennent les points simulés. Les paramètres choisis pour les simulations sont $\phi_{PL} = 0,95$ et $\alpha = 1,32.10^{-3} cm^{-1}$.*

Le premier constat que l'on peut faire est celui d'une très bonne correspondance (écart $< \pm 1\%$) entre la courbe simulée de P_{tot}/P_{inc} (en rouge) et les valeurs expérimentales obtenues avec nos biseaux à l'exception du barreau standard ($\beta = 0°$). Pour ce dernier, on

constate presque 20% de différence ce qui s'explique, comme nous l'avons vu plus haut, par le fait que la moindre perturbation sur l'interface de sortie est une source d'extraction supplémentaire non prise en compte dans la simulation. Pour les autres biseaux, ces défauts ont été supprimés par le travail de biseautage réalisé par notre opticien. On remarquera aussi que l'extraction des rayons étant nettement favorisée par l'inclinaison de la face de sortie, l'influence de légers défauts de surface est moins visible sur les barreaux biseautés.

On notera que plus le biseau est important plus la puissance totale extraite est importante avec une valeur près de 2,5 fois plus élevée pour $\beta = 80°$ que pour un barreau non biseauté. Comme nous l'avons expliqué, la répartition de l'extraction sur chaque face varie avec β (image des calottes dans l'espace des $\vec{k}/k_0$). On remarquera par exemple la présence d'un maximum de P_{up} à $\beta = 50°$. En observant la courbe de la puissance extraite par la face *down*, on constate que la chute de P_{up} au-delà de $\beta = 50°$ coïncide avec l'augmentation de la puissance extraite par la face *down* : pour un angle de biseau important les rayons sont réfléchis par l'interface inclinée et sortent par la face du bas du concentrateur. Malgré tout, biseauter le LCI permet toujours d'augmenter la quantité de rayons extraits par la face de sortie. On retiendra qu'au maximum, la puissance extraite par la face utile *up* est doublée puisque l'on passe de $P_{up}/P_{inc}(0°) = 8,2\%$ à $P_{up}/P_{inc}(50°) = 16,1\%$.

Biseauter un LCI permet bien d'améliorer l'extraction du rayonnement mais on remarquera aussi que cela entraîne nécessairement un accroissement de la surface de la face de sortie. Que devient alors le facteur de concentration ?
En notant $S = e \times l$ la surface de la face de sortie du pavé standard, et $S_\beta = e_\beta \times l$ la surface de la face de sortie inclinée (avec e_β l'épaisseur de l'interface inclinée), la relation qui lie ces deux grandeurs est :

$$S_\beta = \frac{S}{\cos(\beta)} \tag{2.113}$$

En tenant compte de cette variation, le facteur de concentration C_β d'un concentrateur biseauté peut être calculé par la relation :

$$C_\beta = \frac{L}{e}\frac{P_{up}}{P_{in}}\cos(\beta) \tag{2.114}$$

Les valeurs obtenues pour nos LCI de longueurs $L = 42mm$ sont présentées en figure 2.48. On constate que le facteur de concentration maximum est obtenu pour $\beta = 40°$ avec une valeur $C(40°) = 4,9$, soit $1,4$ fois plus que le facteur de concentration du barreau non biseauté. De plus, au-delà de $\beta = 60°$ le biseau nuit au facteur de concentration vis à vis de l'éclairement potentiellement atteignable pour un barreau standard non biseauté.

Pour terminer, nous pouvons faire une rapide remarque sur l'évolution de la courbe du résidu associée à la puissance s'échappant par les faces sans intérêt pour nous : les tranches et la face supérieure. Ce résidu représente environ 10% de l'extraction totale, ce qui est logiquement faible puisqu'il correspond à la puissance extraite par des faces pour lesquels le phénomène de concentration est nettement plus faible et par conséquent la densité de puissance qui s'échappe aussi.

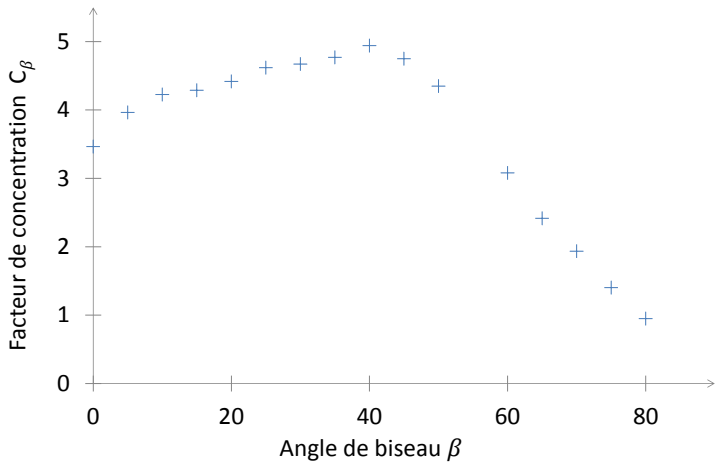


FIGURE *2.48 – Evolution du facteur de concentration C_β avec l'angle de biseau pour un concentration de dimension $1mm \times 9mm \times 42mm$.*

En conclusion, biseauter un LCI permet de nettement améliorer l'extraction du rayonnement émis dans le concentrateur en permettant aux rayons initialement piégés de sortir. Ce dispositif simple à réaliser est ainsi d'autant plus intéressant que l'indice de réfraction du matériau de la matrice hôte est élevé, c'est à dire responsable d'un fort confinement. On notera néanmoins que cette augmentation de la puissance extraite pouvant aller jusqu'à un facteur 2,5, dans le cas des concentrateurs les plus biseautés, s'accompagne aussi d'une augmentation de la surface de l'interface de sortie du fait de son inclinaison. En terme de facteur de concentration le gain est alors moindre puisque l'on a simulé un facteur de concentration maximum de $1,4$ qui correspondait à un angle de biseau $\beta = 40°$. Si l'on compare ces chiffres à ceux obtenus en dépolissant la surface de sortie, on constate que le dépoli est certes moins efficace pour extraire le rayonnement piégé avec un gain de puissance extraite de seulement $1,5$, mais qu'en revanche, le facteur de concentration étant lui aussi augmenté de $1,5$, la densité de puissance finalement accessible sera plus élevée que dans le cas du biseau. Heureusement, nous allons voir dans la suite que l'intérêt du biseau ne s'arrête pas uniquement à l'extraction du rayonnement piégés.

2.4.3.2 Etude sur le profil d'intensité

Tout comme pour l'idée du CPC, biseauter le pavé standard permet non seulement d'augmenter la puissance extraite, mais aussi de modifier la répartition angulaire du rayonnement ainsi extrait, propriété qui peut se révéler particulièrement intéressante pour des applications à l'illumination où on ne cherche pas toujours à travailler avec des sources lambertiennes. Le rendement en puissance ou encore en densité de puissance (c'est à dire le facteur de concentration), ne sont alors plus les seuls critères pertinents pour caractériser l'efficacité d'un LCI, il faut aussi considérer le gain en luminance du système. Afin de répondre à cette nouvelle problématique, nous commencerons par présenter une analyse rapide du processus de rétrécissement angulaire du rayonnement extrait du LCI. Elle nous servira ensuite à comprendre nos résultats expérimentaux qui consisteront en des mesures directes des profils d'intensité en sortie des différents LCI biseautés. Ces mesures seront là encore complétées par des simulations par tracé de rayons (toujours à l'aide de

LightTools®).

Prévision analytiques sur la sphère des angles

En rappelant qu'on ne considère ici que les rayons totalement réfléchis, commençons par observer en figure 2.49 la propagation en 2D de la condition de réflexion totale jusqu'à l'interface inclinée. Une fois parvenue à cette interface (notée *up*), le rayon est réfracté selon un angle défini par la relation de Snell-Descartes, or l'angle d'incidence sur cette même interface est limité par l'angle θ_{crit} de réflexion totale au cours de la propagation dans le LCI, le rayonnement extrait sera donc lui aussi angulairement limité par un angle de sortie limite noté ici α_{lim}.

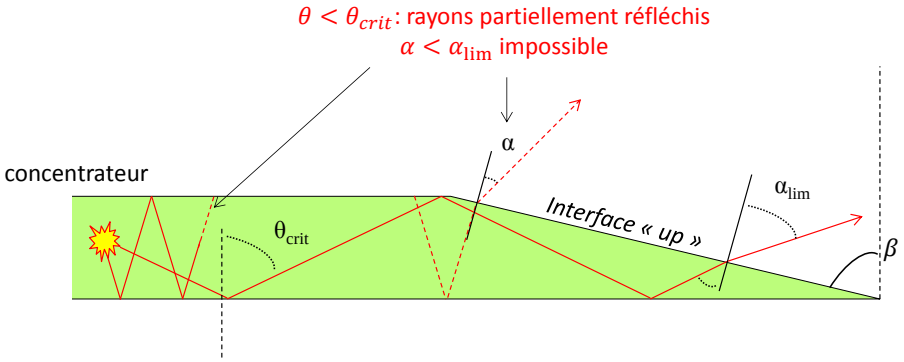


FIGURE *2.49 – Schéma de la propagation en 2D d'un rayon dans un concentrateur biseauté.*

Calculons α_{lim} à l'aide du schéma détaillé proposé à gauche en figure 2.50. En notant β l'angle du biseau nous pouvons exprimer l'angle θ' (angle réfracté de α_{lim}) en fonction de β et θ_{crit} selon la relation suivante :

$$\theta' = \theta_{crit} - (\frac{\pi}{2} - \beta) \tag{2.115}$$

En appliquant la relation de Snell-Descartes on obtient :

$$\sin(\alpha_{lim}) = n_{conc} \sin(\beta + \theta_{crit} - \frac{\pi}{2}) \tag{2.116}$$

Ou plus simplement :

$$\sin(\alpha_{lim}) = -n_{conc} \cos(\beta + \theta_{crit}) \tag{2.117}$$

Nous pouvons appliquer cette relation à la matrice de YAG d'indice $n_{YAG} \approx 1,84$ biseauté à $\beta = 60°$, et à laquelle est associé un angle de réflexion totale $\theta_{crit} = 33°$. L'angle de sortie s'élève alors à $\alpha_{lim} = 5,7°$ soit une inclinaison très proche de la normale à l'interface. Tout le rayonnement propagé (dans le plan (k_x, k_z)) qui sort par l'interface *up* est finalement contenu dans $[\alpha_{lim}, \pi/2]$ soit moins de la moitié de l'espace angulaire $[-\pi/2, \pi/2]$ possible en sortie du LCI.

Comme pour toutes les autres interfaces du LCI, l'interface biseautée est-elle aussi sujette à une possible réflexion totale, qu'advient-il alors du rayonnement concerné ? Comme mentionné plus haut, l'inclinaison de l'interface (et de la calotte d'échappement associée) agrandit la zone angulaire associée aux rayons piégés sous cette calotte : ce sont les rayons réfléchis par l'interface. Par réflexion, ces rayons sont réorientés symétriquement par rapport à la normale à l'interface de réflexion (ici l'interface inclinée). En considérant l'image des autres calottes par cette même symétrie, on retrouve le cas (*) de la figure 2.44, qui traduit en fait une vidange par la surface du bas. Cela correspond au tracé de rayon effectué en 2D sur le schéma de droite de la figure 2.50 illustrant le mécanisme de sortie par l'interface dite *down*.

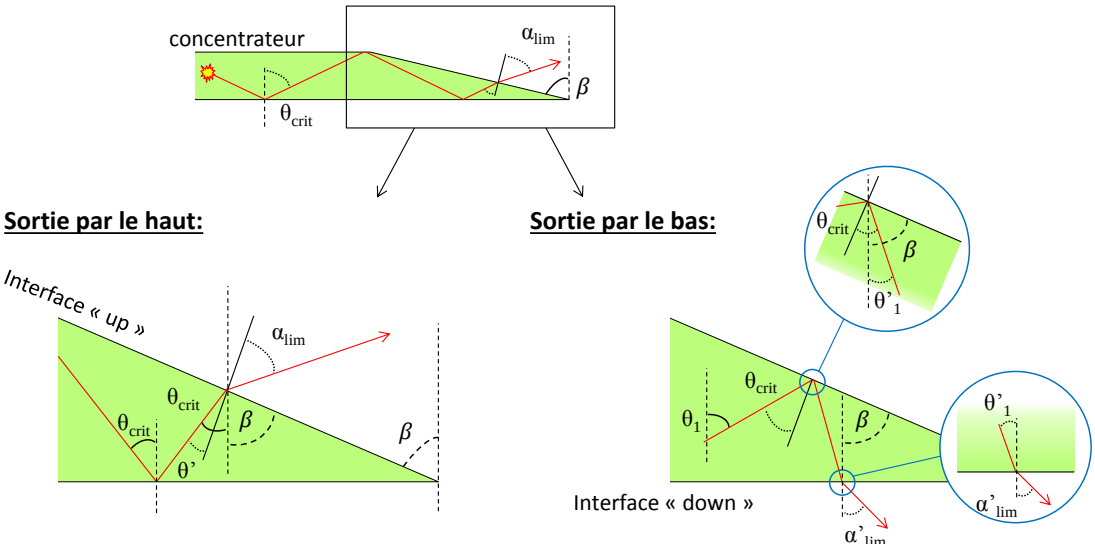


FIGURE *2.50 – A gauche est dessiné un schéma détaillé de la propagation (en 2D) du rayon sortant selon l'angle limite α_{lim}.*
A droite est détaillé le schéma nécessaire au calcul de l'angle limite α'_{lim} des rayons sortants par l'interface down.

Le cas d'un biseau d'angle β élevé (par exemple $\beta = 60°$) est ici particulièrement intéressant parce que les rayons réfléchis vont ensuite être immédiatement vidangés par la face inférieure. En effet, l'inclinaison minimale des rayons réfléchis par rapport à la normale à la face inférieure (angle θ'_1 sur la figure 2.50) est fixée par la condition de réflexion totale sur le biseau. On peut alors exprimer θ'_1 en fonction de β et θ_{crit} avec la relation suivante :

$$\theta'_1 = \theta_{crit} - (\frac{\pi}{2} - \beta) \tag{2.118}$$

On constate finalement que $\theta'_1 = \theta'$ autrement dit l'angle de sortie α'_{lim} de l'interface *down* est identique à l'angle de sortie α_{lim} de l'interface inclinée. On peut donc s'attendre à un éventail d'angles de sortie tel que représenté en figure 2.51.

Montage expérimental :

Confrontons maintenant cette approche analytique à l'expérience.

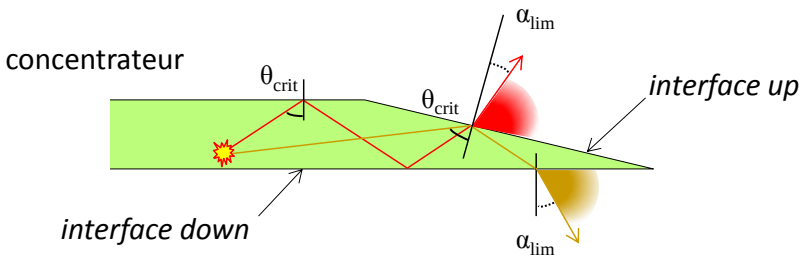


FIGURE 2.51 – *Représentation des limites angulaires de l'émission sortant par les interfaces up et down.*

Nous avons mis en place le montage schématisé en figure 2.52 qui nous permet d'avoir accès à l'évolution de l'intensité $I(\alpha)$, avec α l'angle de rotation autour de la face de sortie dans le plan $k_y = 0$. La source d'excitation est ici une lampe blanche filtrée par un monochromateur dont nous collimatons ensuite le faisceau de sortie à l'aide d'une lentille cylindrique[34]. Nous avons utilisé cette source plutôt qu'une diode laser afin d'observer l'influence de la répartition des émetteurs dans le concentrateur sur la répartition angulaire en sortie. En effet, en utilisant une longueur d'onde d'excitation centrée sur une longueur d'onde peu absorbée, on obtient une répartition des émetteurs nettement plus homogène que pour une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption du Cérium. Les résultats de ces observations n'ont pas d'intérêt pour la présente discussion et ne seront donc pas discutés ici, ils nous ont néanmoins permis de comprendre la présence d'un oscillation du profil d'intensité émis liée à un filtrage angulaire par "l'ouverture" de la tranche de sortie (voir Annexe E).
L'intensité a ensuite été mesurée à l'aide d'une fibre optique reliée à un puissance-mètre pointé sur le milieu de la face de sortie du concentrateur. Ce dernier constitue l'axe de rotation autour duquel la fibre se déplace (en général sur 180°) pour mesurer l'évolution du signal dans le plan $k_y = 0$. Cette rotation est pilotée par une rotation mécanisée contrôlée à l'aide d'un programme développé sur Labview et chaque point de mesure est séparé d'un pas de rotation de $0,01°$ permettant une mesure précise de l'évolution de $I(\alpha)$.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.53, ce type d'expérimentation nécessite un isolement le plus étanche possible aux signaux lumineux parasites. Ceci est d'autant plus vrai que nous avons choisi de maintenir une distance concentrateur/fibre suffisamment grande pour conserver le caractère quasi ponctuel de la surface de sortie pour quantifier proprement l'intensité. On inclura dans ces signaux parasites, le signal d'excitation provenant de la lampe blanche dont la diffusion sur les différentes mécaniques de support est particulièrement désagréable, ainsi que le signal lumineux émis par le LCI lui-même. En effet, l'ensemble du concentrateur émettant de la lumière, il est indispensable de masquer (sans contact avec le barreau) toutes les surfaces autres que le bout du concentrateur (à la manière d'une mesure en sphère intégrante).

Pour terminer nous pouvons signaler la présence de deux lignes d'alignement à l'aide

34. Je tiens à souligner qu'en raison d'un diamètre large de plusieurs centimètres en sortie de monochromateur, l'optique de collimation doit être significativement plus large que les optiques standards. Nous avons utilisé pour l'occasion une lentille de 1929 dont les propriétés optiques n'ont pas viellit avec le temps.

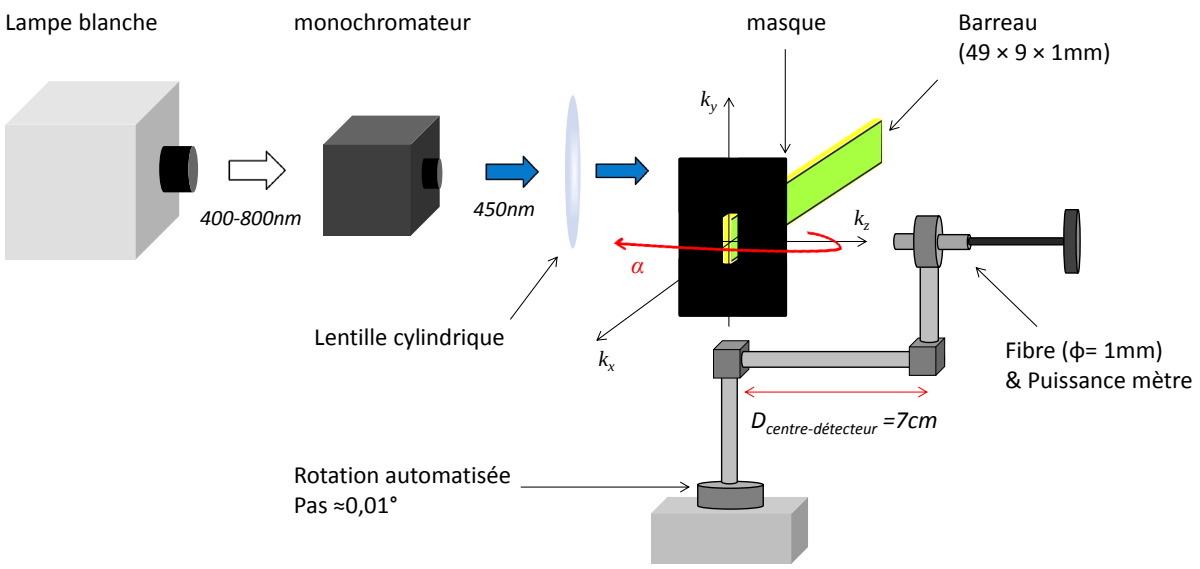


FIGURE 2.52 – *Schéma du montage expérimental de mesure de l'intensité I dans le plan $k_z = 0$.*

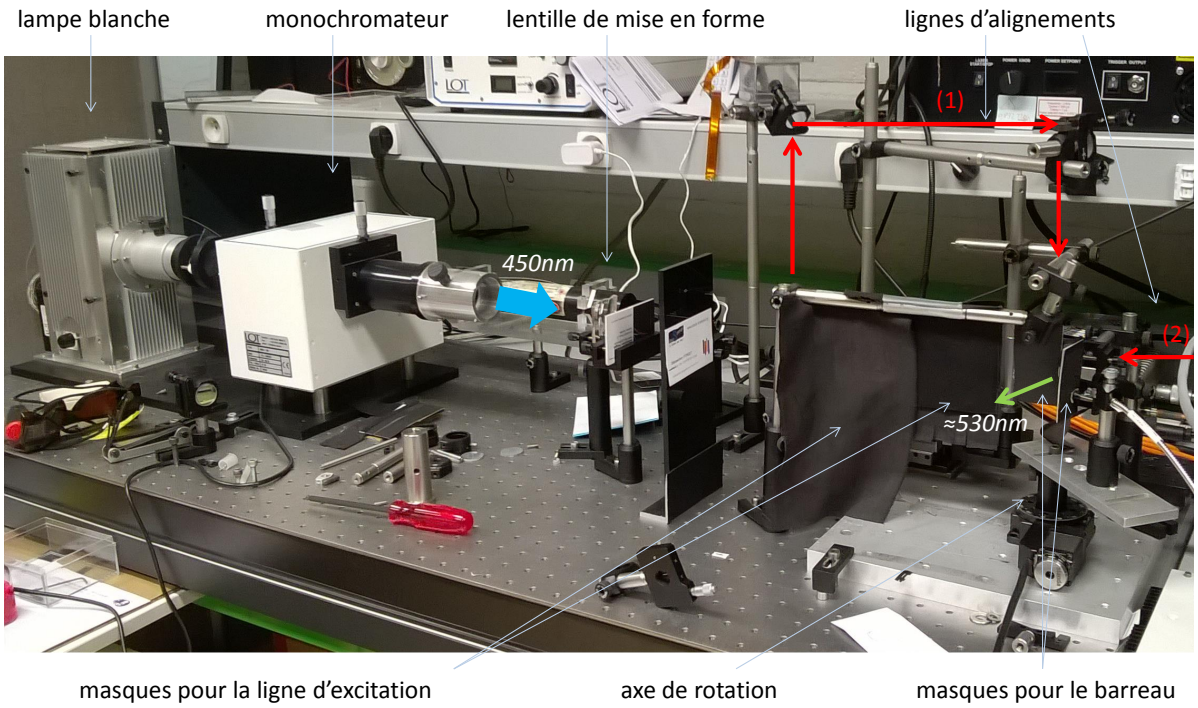


FIGURE 2.53 – *Photo du montage expérimental de mesure de l'intensité I dans le plan $k_y = 0$. Les flèches rouges symbolisent les deux lignes d'alignement du LCI.*

de deux lasers He-Ne à $633nm$ pour assurer une position idéale du barreau. La ligne (1) permet d'une part de vérifier l'orientation par rapport à la direction $(\vec{k_x})$ du plan (k_x, k_z), et d'autre part d'assurer la bonne distance du bout du cristal par rapport à l'axe de rotation. Cette position est de plus vérifiable par la position du LCI vis à vis des masques qui l'entourent.
On ajoute à cela la deuxième ligne d'alignement (2), qui permet d'assurer une bonne

orientation par rapport aux axes de rotation $(\vec{k_y})$ et $(\vec{k_z})$.
A partir de ce dispositif, nous avons pu mesurer systématiquement le profil d'intensité dans le plan $k_y = 0$ du rayonnement émis par la face *up*, et dans une certaine mesure celui de la face *down*.

Résultats expérimentaux et simulés :

Afin de pouvoir présenter les profils d'intensité mesurés pour chaque biseau dans un même référentiel, nous ne considèrerons plus les référentiels établis selon les normales respectives à chaque surface biseautées mais plutôt un même référentiel fixé par rapport à la normale au concentrateur standard de forme pavé tel que représenté en figure 2.54.

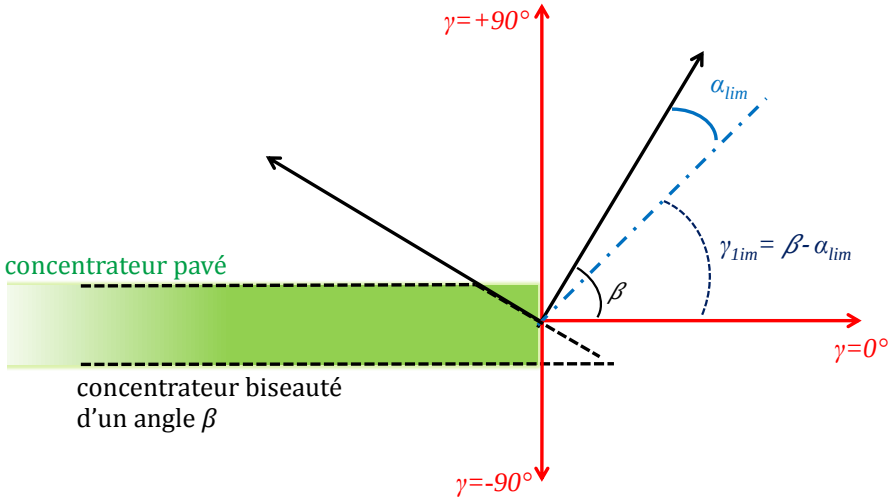


FIGURE *2.54 – Schéma représentant le nouveau référentiel de travail en γ. Les différents angles déjà utilisés plus tôt dans cette étude ont été reportés, notamment l'angle α_{lim} caractérisant l'angle limite d'émission lié à la condition de réflexion totale.*

Les courbes des profils d'intensité obtenues sont ainsi proposées en figure 2.55 avec à gauche les courbes d'intensité $I(\gamma)$ expérimentales et à droite les valeurs simulées. Pour assurer une correspondance maximale entre expérimentation et simulation, nous avons simulé un montage identique à celui présenté plus haut, c'est à dire avec un détecteur de $1mm$ de large. Cette taille réduite implique un nombre de rayons détectés moindre qui nous oblige à augmenter considérablement le nombre de rayons lancés dans la simulation. Ceci est d'autant plus nécessaire que nous ne souhaitons plus détecter une simple puissance à travers toute une surface mais l'orientation de chaque rayon : le découpage de la surface de détection doit être beaucoup plus fin. Les paramètres utilisés pour les simulations par tracé de rayons sont les suivants :

ϕ_{PL}	$\alpha(cm^{-1})$	nbre de rayons
$0,95$	3.10^{-3}	100.10^6

Correspondance entre simulations et mesure expérimetales

Commentons les deux courbes présentant une très bonne correspondance entre données

expérimentales (à gauche) et données simulées (à droite) qui sont associées aux biseaux $\beta = 0°$ et $\beta = 60°$. Pour $\beta = 0°$ (barreau non biseauté), on retrouve par exemple le phénomène d'oscillation de l'intensité évoqué plus haut (voir Annexe E), phénomène qui est aussi responsable de la diminution nette du signal autour de la valeur $\gamma = 0°$. On constatera par ailleurs que les angles d'inclinaison α_{lim}, calculés plus haut pour $\beta = 60°$, sont identiques et en adéquation avec l'approche analytique. Néanmoins la proportion de rayons extraits par le bas ($-90° < \gamma < 0°$) est plus importante en mesure expérimentale que sur nos données simulées. Ceci est lié à une position du masque isolant le bout du barreau plus en retrait que dans notre simulation : la surface down est légèrement plus grande.

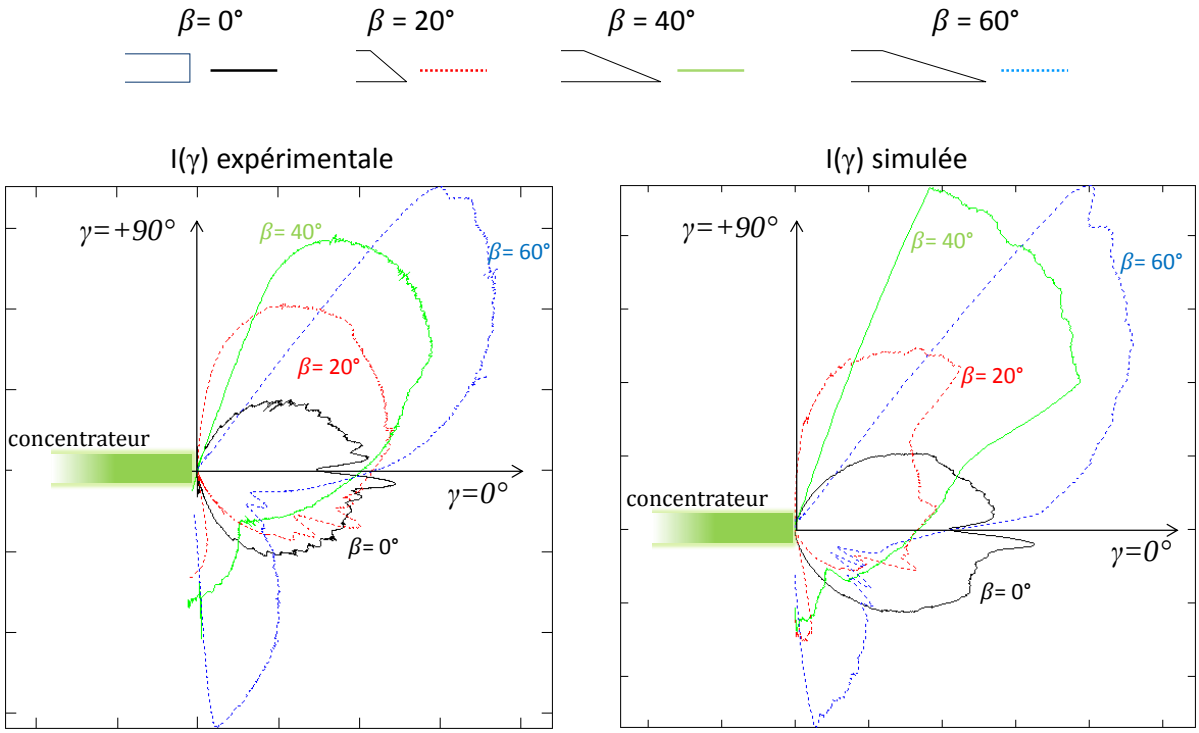


FIGURE 2.55 – *Indicatrice d'intensité $I(\gamma)$ dans le plan ($k_y = 0$) obtenus expérimentalement (à gauche) et par simulation par tracé de rayons (à droite), α_1 correspondant à l'angle α dans le référentiel non-incliné.*

Analysons maintenant les mesures réalisées à partir des biseaux $\beta = 20°$ et $\beta = 40°$ qui affichent pour leur part des écarts nets avec la simulation.
Commençons par nous intéresser au LCI biseauté à $\beta = 20°$ dont les profils d'intensité $I(\gamma)$ simulé et expérimental présentent les plus grandes différences. On remarque notamment une augmentation importante de l'intensité simulée autour de $\gamma \approx 45°$, augmentation à peine visible sur la courbe mesurée. Analysons l'origine de cette chute en revenant sur notre représentation dans l'espace des $\vec{k}/k_0$ des barreaux biseautés que l'on a schématisé précisément pour le biseau $\beta = 20°$ en figure 2.56. Sur ce schéma, on observe que la calotte d'échappement *up* inclinée de 20° recouvre partiellement la zone angulaire des rayons anciennement piégés. En notant que le début de cette superposition correspond à l'angle $\theta_p = \frac{\pi}{2} - \theta_{crit}$ (par rapport à (k_z)), nous pouvons calculer l'angle d'incidence θ' correspondant par rapport à la normale à l'interface *up* (voir figure 2.56). D'après la

relation 2.115, et en rappelant que $\theta_{crit} = 33°$ pour le $Ce{:}YAG$, on obtient $\theta' = 13°$. L'angle de sortie α par rapport à la normale à l'interface *up* vaut donc $\alpha = 24°$, et dans notre référentiel non-incliné on obtient finalement $\gamma = 44°$.
L'élévation rapide de I_γ correspond bien à la limite des rayons piégés. Comme nous l'avons déjà expliqué, la face inclinée permet d'extraire les rayons anciennement piégés concernés par la zone recouverte, mais aussi les trois autres zones (celles-ci étant équivalente par réflexion). La proportion de rayons sortant à partir de $\gamma = 44°$ est donc logiquement plus importante que dans les autres directions (nous verrons dans la suite que la différence est approximativement d'un facteur $1,5$). L'absence de cette singularité sur le profil expérimental tend à indiquer une disparité rayons piégés/rayons non piégés anormalement peu marquée. Les deux hypothèses qui me viennent à l'esprit sont un léger défaut de planéité de l'interface impliquant de fait des propriétés de réfraction variables avec γ, ou une diffraction des rayons par les arrêtes. Des vérifications à partir de méthodes simples telle que l'observation de frange sur une surface parfaitement plane, ou l'ajout d'un masque pour isoler la partie centrale de la surface non par permis de confirmer ces hypothèses. Cette analyse est sensiblement similaire à celle qui peut être faite pour le biseau à 40° que nous ne détaillerons donc pas plus ici.

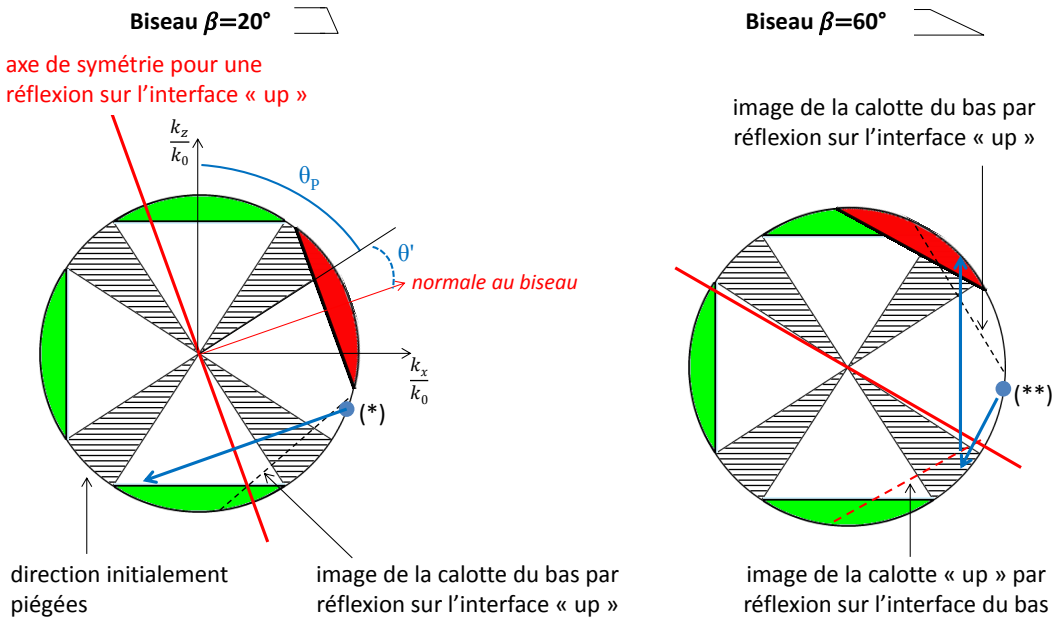


FIGURE *2.56 – Représentation dans l'espace des $\vec{k}/k_0$ du LCI biseauté à $\beta = 20°$ (à gauche) et biseauté à $\beta = 60°$. Les flèches en violet montre le processus de réflexion de rayons piégés dont la direction est symbolisée par des points bleus. Les calottes des faces "up" inclinées sont colorées en rouge.*

Pour terminer, afin de quantifier l'apport du biseau sur l'extraction du rayonnement, nous pouvons nous intéresser au ratio entre l'intensité[35] maximum pour chaque biseau et l'intensité maximum issue d'un LCI non biseauté. L'émission du pavé standard présentant une forte variation d'intensité de quelques degré de larges autour de $\gamma = 0°$, nous

35. Nous rappelons que l'intensité I dans une direction donnée est défini à partir d'un élément de flux mesuré $d\Phi$ (W) dans un élément d'angle solide $d\Omega$: $I = d\Phi/d\Omega$.

avons considéré une valeur moyenne de I que l'on notera I_0 (). Les valeurs relevées sont répertoriées dans le tableau suivant :

I_β/I_0	I_{20}/I_0	I_{40}/I_0	I_{60}/I_0
expérimental	$1,2$	$1,64(*)$	$2,2$
simulé	$1,1$	$1,8$	$2,2$

La valeur expérimentale (*) associée au ratio calculé pour $\beta = 40°$, est à considérer avec précaution. En effet, les profils simulés et expérimentaux étant très différents du fait de l'absence de la pente raide en α_{lim} sur la courbe I_γ expérimental, le maximum d'intensité expérimentale considéré correspond à un angle sensiblement différent du cas simulé. On notera néanmoins la très bonne correspondance entre ratio simulé et ratio expérimental pour les autres biseaux.

On constate une influence très nette de l'angle de biseau puisqu'il permet systématiquement d'accroître l'intensité extraite dans au moins une direction privilégiée ce qui va dans le sens de l'augmentation de la puissance extraite déjà observé plus haut. Nous pouvons retenir ici le ratio de $I_{60}/I_0 = 2,2$ pour l'angle le plus biseauté. En étant à la fois un filtre angulaire et une voie d'extraction des rayons piégés, le biseau permet finalement une concentration angulaire du rayonnement émis dans le concentrateur.

Analyse de l'origine des différences entre les profils d'intensité des biseaux de $20°$ **et** $60°$

En nous rappelant que l'introduction du moindre biseau permet de vidanger l'ensemble des rayons piégés (par différentes faces) il est légitime de s'interroger sur le processus entraînant des différences aussi importantes sur les ratios obtenus pour les différents angles de biseau. Si l'on compare les représentations des deux cas extrêmes $\beta = 20°$ et $\beta = 60°$ dans l'espace des $(\vec{k}/k_0)$ (voir figure 2.56), la différence est d'autant plus intrigante que l'on constate qu'une très large partie de la calotte inclinée à 60° recouvre la calotte d'échappement de la face du haut qui doit donc vidanger à sa place les rayons concernés, ce qui n'est pas le cas pour $\beta = 20°$.
En réalité, nous nous apercevons que la contribution dominante ici est celle des rayons dirigés dans les directions découvertes par l'inclinaison de la calotte biseautée. Pour $\beta = 20°$ on constate que l'une des premières directions libérées par l'inclinaison de l'interface *up* (représenté par le point violet (*)), après réflexion, est directement dirigée selon la calotte d'échappement de la face du bas qui va donc l'extraire. En traçant l'image de cette calotte par l'interface *up* afin de visualiser toutes les directions concernées, on constate que presque toute la zone angulaire sous la calotte de sortie (en rouge) sera vidangée par la face du bas. Ceci est d'autant plus problématique que cette zone comporte l'une des zones de rayonnement piégé : un rayon piégé sur deux seulement sortira par la face biseautée. Cela correspond à l'élévation d'intensité de près d'un facteur 1,5 pour $\gamma = 44°$.
A l'inverse, pour un angle $\beta = 60°$, on constate que bien que la zone angulaire située juste sous la calotte *up* soit elle aussi vidangée par la face inférieure, le reste des rayons sera extrait par la face biseautée, soit après une réflexion sur la face du bas (image de la calotte *up* en tirets rouges), soit après deux réflexions comme le montre les réflexions

successives schématisées pour la direction (**) (ce qui correspondrait à l'image de la calotte précédente (en tirets rouges) par l'interface *up* elle-même). Pour $\beta = 60°$ tous les rayons initialement piégés seront extraits par la face biseautée.

Premier bilan sur l'influence du biseau :

Nous pouvons compléter notre discours par la mesure de l'angle $\gamma_{1/2}$ tel que $I > I_{max}/2$ afin d'avoir une idée plus concrète de la concentration angulaire permise par le biseau :

	sans biseau	biseau 20	biseau 40	biseau 60
$\gamma_{1/2}(°)$	100	122	77	51

Mesures effectuées à partir des valeurs expérimentales.

En nous rappelant que pour une source lambertienne l'intensité varie en $cos(\alpha)$, l'angle $\gamma_{1/2}$ vaut dans ce cas 120° : un LCI non-biseauté est donc une source quasi-lambertienne. Comme le montre les valeurs précédentes, suffisamment biseauter la face de sortie permet de significativement diminuer la distribution angulaire du rayonnement de sortie. En considérant par exemple le biseau $\beta = 40°$, nous sommes *a priori* capables d'augmenter la densité de puissance de notre source initiale (LED) de près d'un facteur $1,5$ (valeur mesurée pour des biseaux voisins de $\beta = 45°$) tout en diminuant le champ angulaire d'émission de presque un facteur 2. Il est maintenant envisageable de retravailler ce rayonnement à l'aide de systèmes optiques linéaires, le couple LED-concentrateur est ainsi utilisable pour des applications d'éclairage en champ lointain.

Nous pouvons profiter de ces premiers résultats sur les profils d'intensité pour présenter le profil d'intensité obtenu pour un barreau dépoli dont une représentation est proposée en figure 2.57. Sur cette dernière nous pouvons remarqué que le profil d'intensité est presque parfaitement assimilable à un profil d'intensité lambertien alors que le profil d'intensité en sortie d'un barreau poli est légèrement plus réduit. Les profils mesurés sur les autres dépolis étaient sensiblement similaires.

L'influence des biseaux sur les profils d'intensité obtenus nous amène à nous interroger sur la pertinence de caractériser les LCI sur des grandeurs globales tel que le facteur de concentration C. En effet, bien que l'amélioration de la densité de puissance soit en soi intéressante et tout particulièrement pour des applications telles que le pompage laser, elle ne suffit plus pour caractériser l'efficacité d'une source à illuminer un élément éloigné. Nous proposons ici d'introduire un nouveau critère permettant d'appréhender l'amplification de notre source initiale pour de telles applications, le facteur de concentration en luminance C_L définit par la relation suivante :

$$C_L = \frac{L_{out}}{L_{in}} \tag{2.119}$$

Avec L_{out} la luminance associée à la surface de sortie du concentrateur, et L_{in} la luminance de la source initiale. Essayons d'appliquer ce facteur à notre situation pour les différents LCI expérimenté.

Dans notre cas, la source étant une LED lambertienne, sa luminance L_{LED} est constante et d'après la relation 2.9 vu au début de ce chapitre, elle peut s'écrire :

$$L_{LED} = \frac{M_{LED}}{\pi}$$

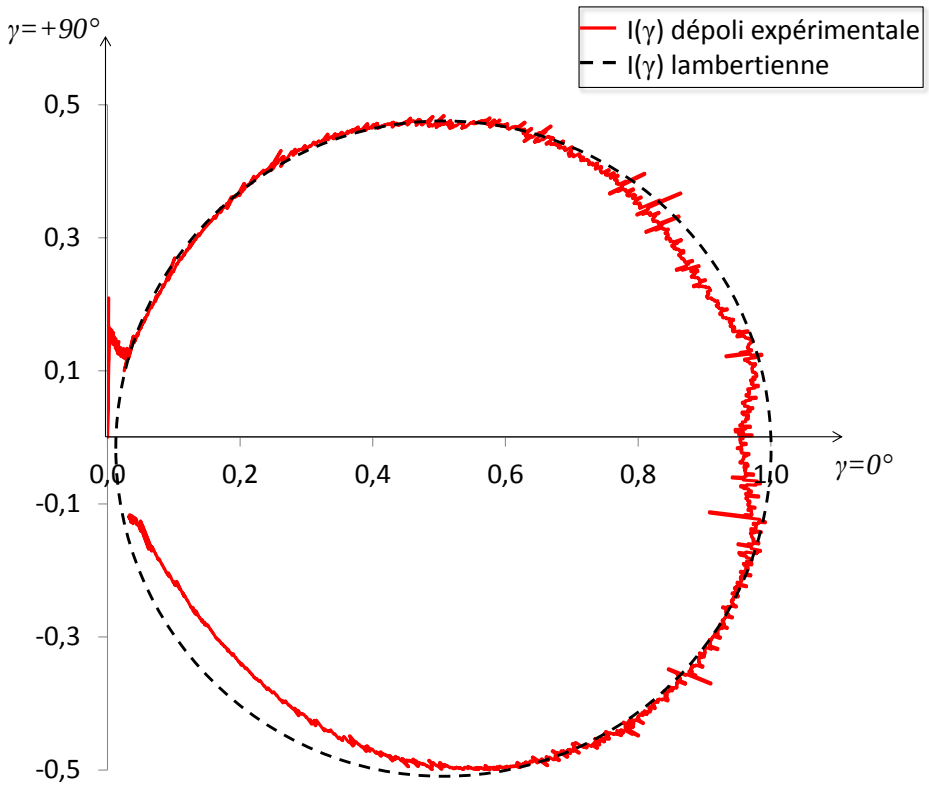


FIGURE 2.57 – *Profil d'intensité d'un barreau dépoli (dépoli 2), comparé au profil théorique lambertien.*

Avec M_{LED} la densité de puissance en sortie de la LED dans $2\pi str$.
Commençons par calculer l'apport du LCI standard de biseau nul. Son profil d'intensité affiché en figure 2.55 est de forme circulaire, nous l'approximerons donc à un profil lambertien. La luminance $L_{\beta=0}$ qui lui est associée est alors :

$$L_{\beta=0} = \frac{M_{\beta=0}}{\pi}$$

Avec $M_{\beta=0}$ la densité de puissance en sortie de concentrateur.
Le facteur de concentration en luminance caractérisant l'amplification, par le LCI, de la luminance de la LED est :

$$C_L = \frac{L_{\beta=0}}{L_{LED}}$$

Dans ce cas particulier, le facteur de concentration en luminance se réduit alors à :

$$C_L = \frac{M_{\beta=0}}{M_{LED}} = C \tag{2.120}$$

Le gain en luminance est égale au gain en densité de puissance qui est ici $C = 5,4$ (concentrateur de $49mm$ de long illuminé sur $42mm$ par diode laser).
Nous pouvons maintenant étudier l'amplification en luminance des concentrateurs biseautés. Ces derniers ayant des profils d'intensité qui ne sont plus du tout lambertiens, nous devons revenir à une définition plus générale de la luminance $L_{\gamma,\phi}$ (γ et ϕ représentent les coordonnées sphériques ϕ étant l'angle dans le plan perpendiculaire au référentiel de

γ utilisé précédemment) qui est :

$$L(\gamma,\phi) = \frac{d^2\Phi(\gamma,\phi)}{dS_{app}(\gamma,\phi)d\Omega} \tag{2.121}$$

Avec $d\Phi$ le pinceau de flux lumineux dans la direction (γ,ϕ) considérée, dS_{app} un élément de surface apparente dans cette même direction, et Ω l'angle solide. Que l'on peut aussi écrire en fonction de l'intensité lumineuse $I(\gamma,\phi)$ comme suit :

$$L(\gamma,\phi) = \frac{dI(\gamma,\phi)}{dS_{app}(\gamma,\phi)} \tag{2.122}$$

Cette luminance caractérise l'illumination d'une source lumineuse dans une direction donnée. Pour notre part, nous choisirons la direction du maximum d'intensité des profils d'intensité de nos concentrateurs biseautés et considérerons donc une luminance maximale $L_{max,\beta}$ pour les différents biseaux d'angle β. Le facteur de concentration en luminance devient alors :

$$C_{L,max} = \frac{L_{max}(\beta)}{L_{LED}} \tag{2.123}$$

Nous pouvons aussi le réécrire :

$$C_{L,max} = \frac{L_{max,\beta}}{L_{\beta=0}}\frac{L_{\beta=0}}{L_{LED}} \tag{2.124}$$

Il ne nous reste finalement plus qu'à calculer le premier terme de la relation précédente. Développons pour cela le termes de luminance en utilisant la relation 2.122 :

$$\frac{L_{max,\beta}}{L_{\beta=0}} = \frac{dI_{max,\beta}}{dS_{app,max}}\frac{dS}{dI_{max,\beta=0}} \tag{2.125}$$

Avec $dI_{max,\beta=0}$ l'intensité infinitésimale maximale de l'émission lambertienne du concentrateur pavé qui correspond à la direction normale à l'élément de surface $dS_{\beta=0}$ de la face de sortie de surface du concentrateur non biseauté.
En remarquant l'égalité suivante :

$$dS_{app,max} = \frac{dS_{\beta=0}\cos(\beta-\gamma_{max})}{\cos(\beta)} \tag{2.126}$$

Avec γ_{max} l'angle de la direction du maximum d'intensité du profil du concentrateur biseauté (voir figure 2.58).

Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{L_{max,\beta}}{L_{\beta=0}} = \frac{dI_{max,\beta}}{dI_{max,\beta=0}}\frac{\cos(\beta)}{\cos(\beta-\gamma_{max})} \tag{2.127}$$

On remarquera que le ratio des intensités correspond au ratio évalué rapporté plus haut dans le tableau 2.4.3.2. Finalement, le facteur de concentration en luminance entre la LED et le concentrateur biseauté s'exprime selon la formule suivante :

$$C_{L,max} = \frac{dI_{max,\beta}}{dI_{max,\beta=0}}\frac{\cos(\beta)}{\cos(\beta-\gamma_{max})}C \tag{2.128}$$

Cette relation nous permet de calculer les coefficients de concentration en luminance pour les différents barreaux dont les valeurs sont répertoriées dans le tableau suivant (valeurs expérimentales) :

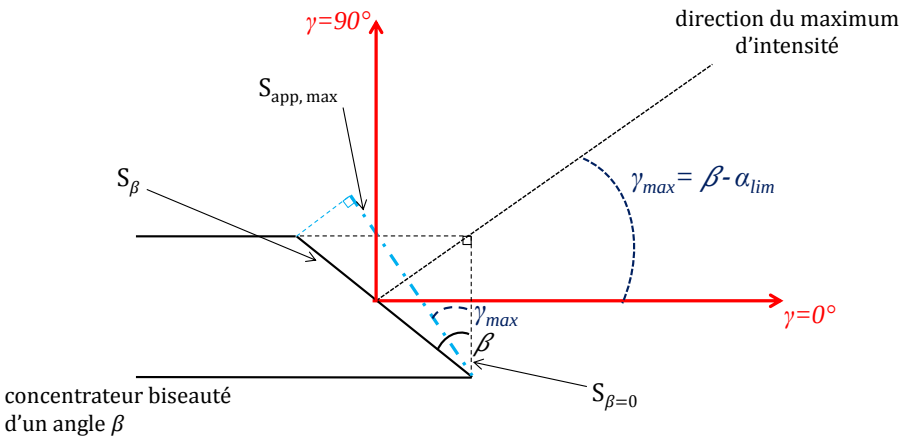


FIGURE *2.58 – Représentation des notations utilisées pour calculée la surface apparente à la direction du maximum d'intensité* $dI_{max,\beta}$.

Angle de biseau (°)	0	20	40	60	0 dépoli
γ_{max} (°)	0	44	60	52	0
$C_{L,max}$	3,5	4,3	4,7	3,9	5,3

Le gain en luminance dans la direction du maximum d'intensité reste intéressant puisque nous gagnons près d'un facteur 4 quel que soit le biseau. Néanmoins il est plus faible que ne le laissait prévoir l'augmentation d'intensité (tout particulièrement pour le biseau maximum de 60°), ceci étant directement lié à l'accroissement de la face biseautée vis à vis de la face initiale. On notera par ailleurs que le dépoli ne modifiant pas la surface de la face de sortie, est finalement tout aussi intéressant (du point de vue de la luminance) qu'un biseau.

En conclusion, nous avons par une méthode très simple sensiblement amélioré l'éclairage par LED initial ce qui permettrait par exemple l'utilisation d'un système optique de focalisation puisque le couple LED-concentrateur n'est plus lambertien. Nous noterons de plus que pour des LCI suffisamment biseautés (tel que $\beta = 60°$), le profil d'émission sortant par le bas est lui aussi potentiellement utilisable puisque relativement fin angulairement. On peut alors tout à fait imaginer placer une optique de récupération sous l'interface *down* et recombiner le rayonnement ainsi récupéré avec le rayonnement extrait de la face *up*.
Malheureusement, l'ensemble des résultats obtenu ne concernait que les profils d'intensité mesurés et simulés dans un unique plan angulaire $k_y = 0$, plan directement affecté par le biseau. Si l'on considère maintenant l'espace angulaire dans son ensemble, plus les directions seront perpendiculaires au plan $k_y = 0$, plus nous devons nous attendre à retrouver des valeurs proches de celles obtenus pour le barreau non biseauté, c'est à dire nettement plus étalées angulairement.

Profils simulés en 3D :

Afin d'observer le profil d'intensité dans tout l'espace angulaire, c'est à dire $I(\alpha, \phi)$, nous allons entièrement nous reposer sur les simulations par tracé de rayons effectuées sur

LightTools®. Comme nous n'avons pas cherché à optimiser la forme 3D (ce qui sortait du cadre de cette thèse), la mise en place d'un tel banc de mesure ne se justifiait pas. Ces simulations seront effectuées uniquement sur le modèle d'un biseau à $\beta = 60°$, ce dernier étant celui présentant le profil angulaire le plus marqué tout en ayant montré une excellente similitude avec profil expérimental.

Avant de nous attaquer aux résultats associés à notre LCI biseauté, nous pouvons commencer par considérer en quelques lignes le cas du pavé standard. Le rayonnement qui atteint l'interface de sortie de ce dernier étant affecté par les même contraintes dans toutes les directions, le profil d'intensité sera identique à celui proposé en figure 2.55 dans toutes les directions. La seule différence sera la diminution du motif pour $\alpha_1 = 0°$, le processus responsable expliqué en Annexe E étant de moins en moins marqué lorsqu'on s'éloigne du plan ($k_y = 0$).
Observons maintenant le profil d'intensité du LCI biseauté à 60° présenté en figure 2.59. Le profil 3D de $I(\alpha, \phi)$ nous permet de visualiser directement l'évolution de l'intensité extraite en sortie de l'interface *up*. On retrouve ainsi le pic d'intensité en α_{lim} ainsi que la chute d'intensité pour les angles plus élevés consécutive au processus de réflexion totale. On remarque par ailleurs que plus ϕ augmente, plus cette direction limite se voit elle-même déplacée formant un demi-cercle bien visible dans le référentiel (α, ϕ) (représentation de droite). Dans notre représentation analytique (espace des $(\vec{k}//k_0)$) cela correspond au recouvrement de notre calotte de sortie par la calotte d'échappement de la face du haut (voir figure 2.56). Afin de mieux comprendre cette représentation, on remarquera que le profil que nous avions mesuré grâce à notre montage correspond à l'axe $\phi = 0°$ sur ce graphique (direction en tirets rouges).

De la même manière nous pouvons aussi voir un deuxième motif sous forme de demi-cercle autour de $\alpha \approx -55°$. Cette nouvelle décroissance de l'intensité extraite, à la différence de la précédente, est progressive comme le montre le dégradé de couleur passant du bleu turquoise au bleu foncé. Elle correspond au recouvrement de notre calotte par l'image de la calotte d'échappement de la face opposée qui est restée droite (face en $-k_x$). Elle nous rappelle en fait le passage d'une zone d'extraction des rayons piégés, extraction exclusivement réalisée par notre interface biseautée et donc beaucoup plus intense (puisque composée des quatre directions possibles), à une zone d'extraction standard partagée notamment par la face opposée.

A partir d'un LCI de forme pavé, appliquer un biseau est un moyen simple d'améliorer significativement la puissance extraite notamment en permettant l'extraction des rayons précédemment piégés. Le biseau permet aussi, dans une certaine mesure, de concentrer angulairement le rayonnement ainsi extrait rendant éventuellement possible sa mise en forme par un système optique que l'on viendrait placer en complément (par exemple une lentille de collimation pour un éclairage à l'infini ou encore une lentille de focalisation pour augmenter l'éclairement sur une zone particulière).
L'outil initial qu'était le concentrateur luminescent (LC) trouve ainsi tout son sens en tant que LCI associé à des sources lambertiennes telles que nos LED. En profitant de leur bas coût et de la possibilité de les agencer en grand nombre, le LCI transforme les LED en une source d'éclairage robuste, à forte densité de puissance et relativement directive. Le LCI, par la conversion de longueur d'onde qu'il impose, offre aussi la possibilité

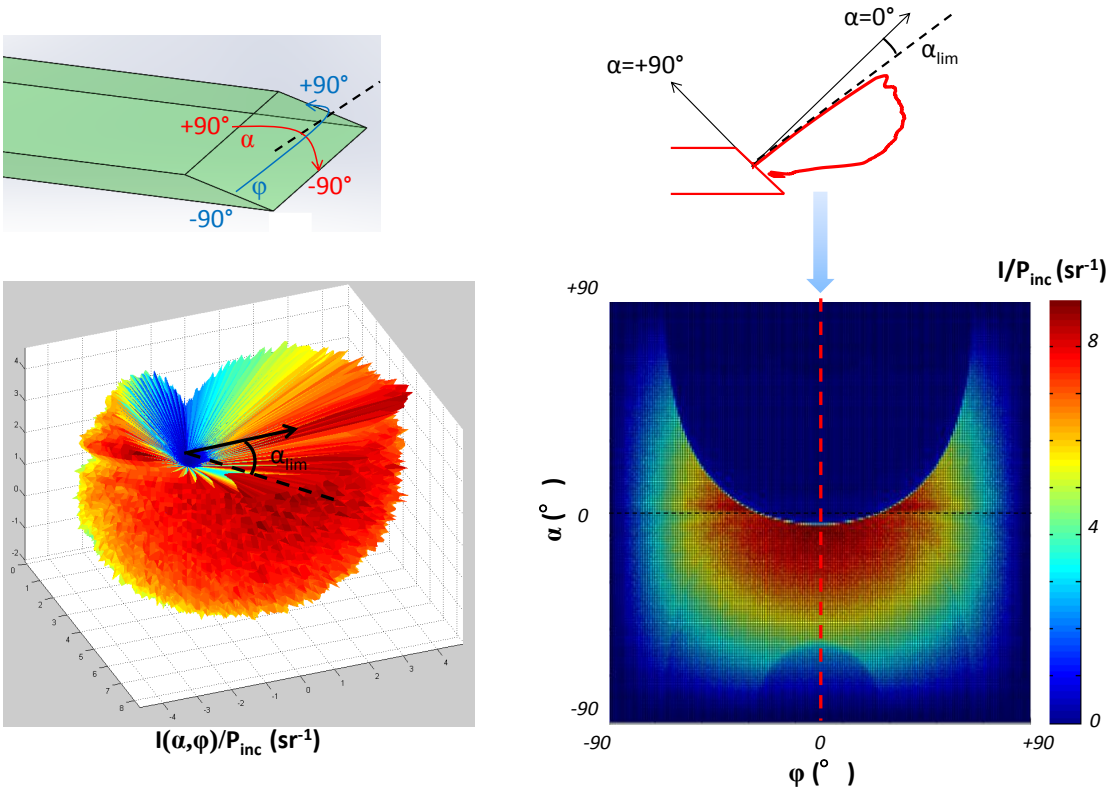


FIGURE *2.59 – A gauche est représenté le profil d'intensité en 3D $I(\alpha, \phi)$ du rayonnement extrait par la face up du LCI. On retrouve en tiret la direction limite $\alpha_{lim} = 5,7°$. On remarquera que $\alpha = 0°$ correspond à la direction de la normale à la surface inclinée.*
La courbe présentée à droite correspond à l'intensité $I(\alpha, \phi)$ projetée dans le référentiel (α, ϕ).

d'obtenir un éclairage par LED efficace en dehors de leur gamme spectrale traditionnelle de fonctionnement optimale. Un LCI à partir de monocristaux de Ce:YAG convertit par exemple le rayonnement initial autour de $450nm$ en un spectre large autour de $530nm$, longueur où l'efficacité des LED est habituellement nettement réduite de par la nécessité d'utilisation d'un phosphore de conversion (par exemple le Ce:YAG).

Nous allons maintenant terminer ce chapitre en explorant rapidement l'influence que pourraient avoir l'ajout de dispositifs réfléchissants autour du LCI, cette technique étant largement connue pour améliorer les performances des concentrateurs luminescents.

2.4.4 Vers le LCI idéal

Nous avons eu l'occasion de voir lors de l'étude du concentrateur pavé de Ce:YAG que l'ajout d'un miroir sur la face opposée à la face de sortie (miroir de fond) permettait de récupérer presque deux fois plus de signal en sortie et donc une augmentation équivalente du facteur de concentration (pour un concentrateur pavé). Ceci revient en effet à récupérer la calotte d'échappement de la face opposée à la face de sortie.
L'influence d'un tel miroir est facile à vérifier expérimentalement et nous avons pu me-

surer à l'aide de la sphère intégrante : les puissances extraites P_{out} obtenues pour les 3 catégories de LCI étudiés, le LCI pavé et poli, le LCI pavé dépoli (ici nous prenons les valeurs attribuées au barreau ayant subi le dépoli le plus important, appelé "dépoli 5" précédemment), et le LCI biseauté :

type de LCI	pavé poli	dépoli 5	biseau 60
P_{in} **(mW)**	$2,93$	$2,93$	$3,1$
P_{out} **(mW)**	$0,35$	$0,53$	$0,73$
P_{out} **avec miroir(mW)**	$0,53$	$0,75$	$0,89$
Ratio	$1,5$	$1,4$	$1,2$
Différence (mW)	$0,18$	$0,22$	$0,16$

On constate que l'apport du miroir de fond est à peu près constant à $0,19mW$ ($\pm 15\%$) tandis que le ratio entre la configuration sans et avec miroir est lui constamment plus faible lorsque l'on sort du LCI standard. On comprendra ici que dans le cas d'un concentrateur modifié (par exemple biseauté), l'augmentation de la puissance réfléchie est proportionnellement plus faible en raison d'une proportion considérable de rayons extraits issus du rayonnement initialement piégé.
Nous allons maintenant étudier, grâce à nos simulations par tracé de rayons, des configurations idéales de concentrateurs luminescents entièrement entourés de dispositifs réfléchissants tel que schématisé en figure 2.60. Ceci nous donnera aussi la possibilité d'évaluer la contribution des différents miroirs sur la puissance finalement extraite par notre face de sortie.

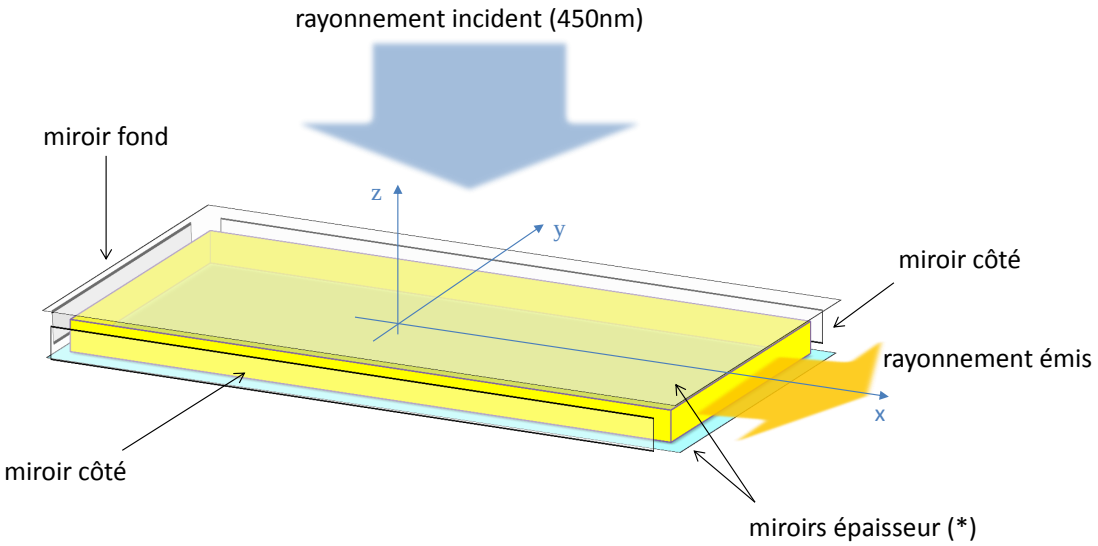


FIGURE *2.60 – Schéma du LCI idéal entouré de dispositifs réfléchissants éloignés à $1\mu m$ du concentrateur et annotés selon les notations utilisées dans l'étude associée. (*)Le miroir de la face supérieur (côté source) est un miroir dichroïque avec 100% de transmission à $450nm$ et une réflexion de 100% pour les autres longueurs d'onde.*

Les miroirs simulés sont des miroirs parfaits à 100% de réflexion dans toutes les directions, disposés à une distance de $1\mu m$ et de façon parfaitement parallèles aux faces du concentrateur. On notera que le miroir positionné sur la face supérieure du LCI est en réalité un miroir dichroïque simulé tel que sa transmission soit de 100% à $450nm$, longueur d'onde du rayonnement incident, et le coefficient de réflexion soit de 100% sur le reste du spectre (quel que soit l'angle d'incidence sur l'interface).
Nous avons réalisé ces simulations sur trois configurations différentes que sont le barreau de référence (non biseauté), le barreau de référence entièrement vidangé à l'aide d'un matériau d'adaptation d'indice ($n_{conc} = n_{mat}$), et le barreau biseauté d'un angle $\beta = 60°$. L'influence de chaque miroir (ou couple de miroirs) a ensuite été établie en partant de la configuration optimale (tous les miroirs sont positionnés) à laquelle on a progressivement retiré les différents miroirs jusqu'à ne garder que le LCI seul [36]. Le ratio de la variation de puissance après chaque retrait sur la puissance maximale extraite (avec tous les miroirs) nous donne leur contribution respective.
Cette méthode pourrait posséder un défaut qui est de ne pas considérer une éventuelle dépendance de l'impact des différents miroirs les uns avec les autres. Par exemple, nous pouvons supposer que l'influence des miroirs sur les côtés pourraient être plus importante si les miroirs des faces supérieure et inférieure étaient eux aussi présents (la propagation d'un rayon ayant lieu dans les trois dimensions), que s'ils n'étaient pas là. Néanmoins, les rayons concernés par l'ajout des miroirs étant ceux associés aux calottes d'échappement et ces calottes ne présentant pas de recouvrement les unes avec les autres dans le cas d'un LCI en Ce:YAG, un rayon sortant par exemple selon une face latérale (k_y) est totalement réfléchi selon les autres directions. Les miroirs dans une direction donnée n'ont pas d'influence sur les rayons réfléchis selon une autre direction en l'absence de réabsorption. Nous supposerons donc ici, grâce à la faible réabsorption du Ce:YAG, que l'interdépendance de l'impact des différents miroirs est négligeable.

Les résultats obtenus sont présentés sous forme de diagrammes en secteurs en figure 2.61. Cette représentation nous permet de visualiser rapidement les différences et similitudes majeures entre les 3 cas étudiés que sont le LCI standard pavé et polis, le LCI entièrement vidangé par adaptation parfaite d'indice, et le LCI biseauté à $\beta = 60°$.
Le premier constat que l'on peut faire est que quelle que soit la configuration, les miroirs dits *miroirs côtés* (en rouge) ont une influence négligeable de l'ordre de quelque pour cents sur la totalité de la puissance récupérable. Comment expliquer une contribution si faible ?

La première question qui se pose est de savoir quelle est la proportion de rayonnement sortant par chacune des faces du concentrateur dans une configuration standard. Dans le cas d'un concentrateur sans réabsorption et en l'absence de recouvrement des calottes d'échappements, nous avons vu que pour une émission isotrope la direction étudiée n'avait aucune importance : la proportion de puissance extraite par une face par rapport à la puissance totale s'échappant du concentrateur est identique pour toutes les faces et vaut $33,33\%$ dans chaque direction (et 1/6 par face).
Grâce à nos simulations, il est possible d'avoir accès à la puissance extraite avec nos concentrateurs en Ce:YAG pour chacune des faces dans les directions (k_x), (k_y) (faces latérales), et (k_z) (grandes faces). On obtient ainsi :

36. L'ordre de retrait était le suivant : (1)miroir épaisseurs, (2)miroirs côtés, (3)miroir fond.

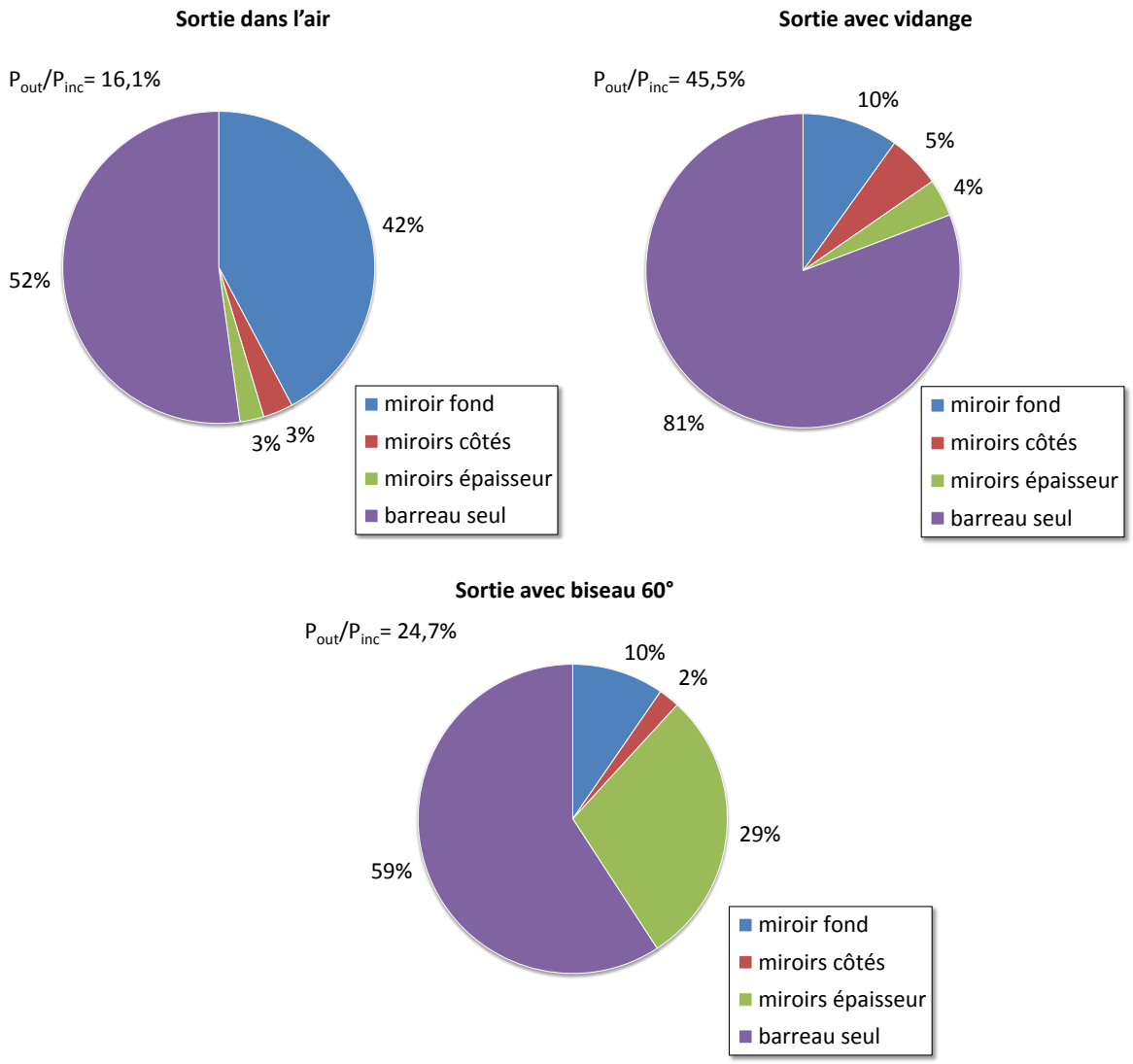


FIGURE *2.61 – Résultats de simulations par tracé de rayons d'un concentrateur de YAG dopé Cérium de 5cm de long auquel ont été ajouté des dispositifs réfléchissants sur toutes les faces à l'exception de la face de sortie. A gauche sont représentés les résultats en l'absence de vidange, à droite en présence d'une vidange parfaite, et en bas les résultats pour un biseau de 60°.*

faces concernées	**faces** (k_z)	**faces** (k_y)	**faces** (k_x)
$P_{out}/P_{out\ tot}$ (%)	38	35	27

La réabsorption perturbe effectivement la répartition du rayonnement puisque l'on observe près de 18% de variations autour des $33,33\%$ calculés en son absence. Cette redistribution se fait plutôt en défaveur de la direction de la face de sortie (direction (k_x)), cette direction n'extrayant plus que 27% de la puissance totale s'échappant du concentrateur. L'ajout des miroirs devrait donc d'autant plus améliorer les performances de notre concentrateur.

Afin d'expliquer cette si faible influence de l'ajout de réflecteurs sur les faces latérales, ils nous faut différencier les différentes configurations étudiées. Dans le cas d'un LCI avec

extraction dans l'air, les rayons réfléchis par les miroirs sont sujets à la réflexion totale une fois arrivé sur la face de sortie. Les calottes d'échappement de chaque direction ne se recouvrant pas, les rayons réfléchis par les miroirs latéraux (et donc associés aux calottes latérales) seront totalement réfléchi par la face de sortie. La variation de 3% de signal relevé sur le diagramme "Sortie dans l'air" après retrait des miroirs correspond donc à du rayonnement ré-absorbé et réémis vers la face de sortie. Cette approche est toujours vrai pour le concentrateur biseauté, le biseau n'affectant pas les réflexions dans la dimension (k_y).
Dans le cas d'une sortie avec vidange, le faible pourcentage de rayons récupérés grâce à l'ajout des miroirs latéraux s'explique d'une part par la quantité globale de rayons supplémentaires extraits grâce à la vidange et correspondant aux rayons initialement piégés. On rappelle à ce titre que dans le cas du $Ce{:}YAG$, cette proportion s'élève à près de 52% des rayons émis (en l'absence de réabsorption) pour seulement 8% de rayonnement sortant par chaque face. Suivant cette analyse, la contribution totale de ces $2 \times 8\%$ de rayons récupérés grâce aux miroirs devraient néanmoins correspondre à près de 21% du rayonnement total extrait :

$$P_{tot\ extrait} = P_{piégés} + 3P_{1\ face} \tag{2.129}$$

Avec $P_{piégés}$ la puissance associée aux rayons piégés, $P_{1\ face}$ la puissance associée à l'extraction par une calotte d'échappement, et $P_{tot\ extrait}$ la puissance totale extraite. Nous restons donc relativement loin des 5% simulés. Il faut néanmoins aussi ajouter à cela, l'allongement significatif de la distance de parcours de ses rayons dans le concentrateur en comparaison de la distance parcourue par les rayons directement vidangés. La distance minimale D parcourue par un rayon réfléchi est associée à des rayons dont l'incidence est la plus proche de la réflexion total θ_{crit}. Pour une approche simplifiée en 2D, en notant d la distance de l'émetteur initial à la face de sortie (selon le trajet perpendiculaire à cette surface), la distance D minimale s'exprime selon la relation :

$$D = d/\sin(\theta_{crit}) \tag{2.130}$$

Soit pour notre matrice de YAG d'indice $n_{conc} \approx 1,84$ et d'angle de réflexion totale $\theta_{crit} = 33°$ une multiplication d'un facteur $1,8$ de la distance "en ligne droite" correspondante. Cette évolution en "$1/\sin(\theta)$" associée à une propagation en 3D rallonge la distance parcourue favorisant ainsi la réabsorption ainsi que l'influence des pertes linéiques (environ 3% de pertes sur $10cm$ parcourus).

Ces analyses sont identiques en ce qui concerne les miroirs dits "épaisseurs" disposés selon les grandes faces du concentrateur. La seule exception concerne le biseau de 60° pour lequel leur contribution s'élève à près de 29% du rayonnement extrait. Cette valeur traduit essentiellement la contribution du miroir disposé sous le biseau et qui permet ainsi de réfléchir et d'extraire par l'interface biseautée les rayons initialement totalement réfléchis par elle-même. Cela indique que disposer un miroir de petite taille en dessous du biseau pour récupérer et réorienter les rayons s'échappant par le bas peut être une façon simple de récupérer plus de 20% de lumière en plus par rapport à la simple interface "up" considérée jusqu'ici

En conclusion, le dispositif le plus simple à ajouter tout en offrant une amélioration intéressante des performances, est le miroir de fond positionné sur la face opposée à la face

de sortie. De part la longueur du concentrateur, son positionnement est peu encombrant vis à vis des autres éléments du dispositif (notamment les éléments de maintien du LCI), et il permet une amélioration de l'extraction de 10% au minimum. Nous pouvons résumer ces résultats simulés pour des barreaux en Ce:YAG de $49mm$ de long (excités sur $42mm$) pour $1mm$ d'épaisseur dans le tableau en figure 2.62. Les valeurs de facteur de concentration en luminance en présence de miroirs annotées (*) sont extrapolées en supposant que l'ajout des miroirs ne modifie pas significativement le profil d'intensité observé en leur absence. Pour le biseau de 60° cette démarche n'est plus possible. En effet, la réduction de la plage angulaire des rayons en sortie de biseau était liée au filtrage angulaire durant la propagation imposé par la condition de réflexion totale. La contribution principale en présence de miroirs étant apportée par le miroir situé sous le concentrateur qui récupère justement les rayons qui sortent par la face inférieure (notamment après réflexion sur le biseau), nous devons nous attendre à ce que le profil d'intensité soit beaucoup plus étendu qu'il ne l'était sans aucun miroir.

type de LCI	$P_{out}/P_{in}(\%)$	$C = E_{out}/E_{in}$	$C_{Lmax} = L_{max,out}/L_{max,in}$
Pavé polis	10	$3,5$	$3,5$
Pavé polis avec miroirs	16	$5,6$	$5,6*$
Pavé dépolis	15	$5,3$	$5,3$
Biseauté 60°	$14,6$	$3,1$	$3,9$
Biseauté 60° **avec miroirs**	$24,7$	$5,3$	-
Pavé vidangé	$36,7$	$12,8$	-
Pavé vidangé avec miroirs	$45,5$	16	-

FIGURE *2.62 – Résumé des valeurs simulées de rendements en puissance, de facteurs de concentration en éclairement et en luminance (quand disponible), obtenues pour différents types de LCI incluant ou non un miroir sur la face opposée à la face de sortie. Ces valeurs ont été simulées pour monocristaux de* $49mm$ *de long.*

2.5 Conclusion du chapitre

Ce large chapitre sur l'utilisation des concentrateurs luminescents en tant que LCI nous a permis de découvrir une excellente complémentarité de ces dispositifs avec les sources d'éclairages lambertiennes que sont les LED. Cette nouvelle utilisation relativement éloignée du champ d'application original des concentrateurs luminescents impose de nouveaux défis dont le plus immédiat est l'amélioration de l'extraction du rayonnement émis à l'interface air/concentrateur. Bien que la modélisation physique des LCI repose sur des principes très simples d'optique géométrique, nous avons pu voir que la multiplicité des paramètres à prendre en compte ainsi que la présence du phénomène de réabsorption difficilement modélisable, rendent le design de LCI complexe en l'absence d'outils numériques lourds.
Dans le cadre de notre problématique initiale qui était d'augmenter les performances des LED, l'utilisation de modèles analytiques simplifiés ont permis de restreindre le champ des matériaux utiles en tant que LCI suivant les trois critères principaux que sont :

— le coefficient d'absorption du luminophore (ou son taux de dopage maximum), qui définit l'épaisseur du concentrateur luminescent ;
— le recouvrement spectral qui caractérise la probabilité de réabsorption du rayonnement propagé dans le concentrateur luminescent. Celui-ci est lié au paramètre précédent dans la mesure ou un taux de dopage élevé augmente aussi la probabilité de réabsorption du rayonnement. Ce critère permet de définir l'ordre de grandeur de la longueur du concentrateur à choisir ;
— le rendement quantique de fluorescence dont l'impact est d'autant plus significatif que la réabsorption est importante ;
— l'indice de réfraction de la matrice du LCI qui caractérise l'efficacité du confinement du rayonnement émis dans le concentrateur luminescent (avec les problématiques de rayons que cela implique).

A partir de ces critères nous avons privilégié les monocristaux de Ce:YAG pour réaliser nos travaux sur les concentrateurs luminescents pour l'illumination.

L'étude spécifique de ce matériau a mis en évidence leurs qualités en tant que LCI tout en confirmant le potentiel des concentrateurs en tant qu'augmentateur à la fois de densité de puissance, mais aussi de brillance pour des sources lambertiennes. Grâce à la faible réabsorption du Ce:YAG, nous avons pu appliquer notre méthode analytique basée sur l'espace $(\vec{k}/k_0)$ afin d'une part, d'analyser les résultats expérimentaux obtenus à partir de la géométrie standard du LCI de forme de pavé, et d'autre part d'envisager des modifications simples et efficaces de cette forme pour optimiser l'utilisation des concentrateurs en Ce:YAG en tant que sources d'illumination.
Nous avons pu finalement enrichir ces résultats par des simulations par tracé de rayons (Lightools®), ce qui nous a notamment permis de vérifier l'efficacité de systèmes plus complets tels que des dispositifs idéaux entièrement recouverts de dispositifs réfléchissants.

Le couple LED-concentrateur se présente ainsi comme une alternative intéressante aux autres sources optiques plus conventionnelles aussi bien pour le pompage lasers que pour l'éclairage en champ lointain. Poussés par ces résultats prometteurs, nous allons maintenant reprendre cette idée dans le dernier chapitre de ce manuscrit dans le but d'une excitation efficace de systèmes intégrés en couches minces.

Chapitre 3

Le concentrateur organique pompé par LED : une source pour l'optique intégrée

Dans le chapitre précédent, nous avons montré l'efficacité de l'association d'un concentrateur luminescent à des sources lumineuses lambertiennes telle que nos LED. Les observations principales ont été réalisées sur des LCI à base de Ce:YAG et l'un des aboutissement marquant, le pompage laser à partir de LC, a été obtenu à l'aide d'un cristal de Nd:YVO_4, un matériau luminescent inorganique.
L'une des spécialités de notre équipe étant l'étude et la réalisation de dispositifs photoniques à base de matériaux organiques, il aurait été dommage de ne pas utiliser le potentiel du couple LED-concentrateur luminescent pour exciter de telles structures. Dans ce chapitre, nous montrerons que les concentrateurs luminescents peuvent être adaptés à la réalisation de labs on a chip. Nous chercherons pour cela à réaliser des concentrateurs de plusieurs microns d'épaisseur qui nous offrirons des facteurs de concentration géométriques $G > 100$ supérieur à ceux obtenus dans le chapitre précédent.
Nous pourrons alors envisager gagner l'ordre de grandeur nécessaire pour dépasser les seuils laser que nous avons évalué au chapitre 1 afin de nous rapprocher de notre objectif initial d'un laser organique pompé par LED. Par ailleurs, en visant des épaisseurs d'une dizaine de micromètres, nous resterons sur des structures multimodes nous permettant toujours de réaliser un laser accordable à l'inverse de l'architecture de laser organique pompé par concentrateur luminescent initialement proposé par Yang *et al* [71] qui repose sur une cavité DFB monomode dont nous avons déjà évoqué les limites (le pompage par LED d'une telle structure n'a pas encore été démontré).

Nous commencerons par étudier les LC comme une réponse à deux problématiques propres aux systèmes photoniques intégrés que sont la rentabilisation de l'espace et l'excitation des circuits micrométriques. Nous dimensionnerons pour cela une architecture constituée de deux concentrateurs luminescents entourant un guide qu'ils existeront. Après avoir présenté la méthode de réalisation de nos dispositifs, nous caractériserons l'efficacité d'un concentrateur en couche mince à l'aide d'une mesure en sphère intégrante adaptée à nos dimensions millimétriques. Nous présenterons ensuite une méthode expérimentale permettant de quantifier l'efficacité globale du dispositif concentrateurs/guide, pour fina-

lement voir qu'ici aussi, associer un LC à des LED peut être envisagé pour du pompage laser. Nous chercherons pour cela à atteindre le seuil d'émission spontanée amplifiée, seuil qui sera encore trop élevé pour une excitation par LED. Nous démontrerons néanmoins un gain d'un ordre de grandeur par rapport à la densité de puissance disponible en sortie de nos LED ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour l'excitation de structures micrométriques voir même nanométriques.

3.1 Une architecture micrométrique pour la photonique intégrée

Les laboratoires sur puces sont, comme ce nom l'indique, des dispositifs regroupant des fonctions de laboratoires (mesure, analyse, traitement...) toutes intégrées sur des architectures de quelques millimètres carrés. Cette idée est née grâce aux développements des micro-technologies utilisées dès les années 50s pour la réalisation de micro-puces électroniques (circuits logiques miniaturisés) à partir de semi-conducteurs, et dont l'une des évolutions marquantes à été l'apparition des microsystèmes électromécaniques (MEMS) dans les années 70s, c'est à dire la miniaturisation de systèmes mécaniques électroniquement pilotés.
Les laboratoires sur puces ajoutent encore un degré de complexité puisqu'ils consistent en l'introduction de fonctions de laboratoires à ces environnements miniaturisés. Cette volonté de miniaturisation est motivée à la fois par l'aspect ergonomique et intégrable de ces structures permettant une insertion facile dans des systèmes plus globaux, ainsi que par la diminution de la quantité de matériau nécessaire aussi bien pour la fabrication du laboratoire miniaturisé que pour l'échantillon à analyser, et pour finir, nous pouvons ajouter que la miniaturisation permet de rétrécir les distances entre les différents éléments constitutifs du laboratoire diminuant de même le temps d'exécution des mesures. Le premier dispositif qui peut être référencé en tant que laboratoire sur puce a été réalisé seulement en 1979 par Terry *et al* [151] sous la forme d'un système d'analyse de l'air par chromatographie miniaturisé sur un wafer de 5cm de diamètre (voir figure 3.1).

Malgré un démarrage relativement lent de la recherche dans ce domaine, les années 90s vont marquer le véritable début de l'engouement scientifique pour cette technologie avec l'apparition des *microTAS* (miniaturized total chemical analysis systems) désignant des laboratoires sur puces spécifiquement dédiés à l'analyse chimique [153]. Les laboratoires sur puces sont restés depuis un sujet de recherche particulièrement dynamique comme en atteste les nombreux articles de revues publiés ces 20 dernières années [154], [155], [156], [152], [157]. Dans ce contexte, les matériaux organiques telle que le PDMS [158], le PMMA, ou encore la résine SU-8 [159], apparaitront comme des matériaux particulièrement adaptés pour réaliser des architectures micro-fluidiques grâce à leur coût réduit et à des techniques de réalisation nettement moins lourdes que celles mise en œuvre pour mettre en forme des circuits en silicium.

De même que pour les expérimentations à des échelles "classiques" où les mesures optiques constituent une large part des méthodes de détection utilisées, les laboratoires sur puces requièrent aussi la mise en place de systèmes optiques mais cette fois avec une

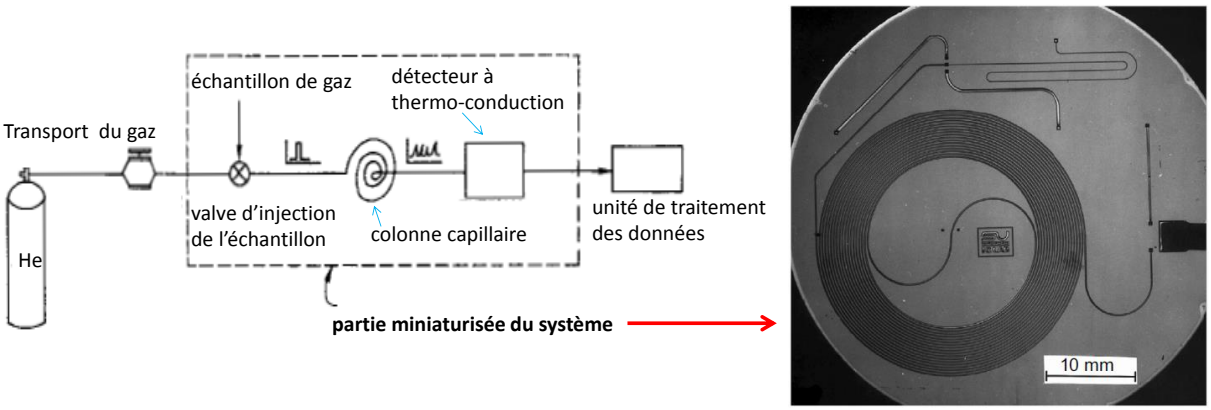


FIGURE *3.1 – A gauche est dessiné le diagramme bloc du chromatographe dans son intégralité, et dont la partie miniaturisée est proposée à droite en photo. On remarquera la colonne capillaire de 1,5m de long enroulée sur quelques millimètres carrés sur la partie gauche du wafer.*
Images modifiées à partir des illustrations des publications [151] et [152].

adaptation à des échelles millimétriques [160]. A cet effet, les diodes lasers mais aussi les LED [161], [162] sont généralement utilisées en tant que sources du signal qui sera ensuite détecté à l'aide d'un capteur (typiquement une photo-diode) après traversé du milieu à étudier. Le concentrateur luminescent est aussi une piste envisageable à ces échelles, et il a ainsi été proposé dès 1995 d'utiliser des LC en couche mince en tant que capteur [163] pour des laboratoires sur puce, par exemple couplé à une photo-diode [164] afin d'obtenir un détecteur entièrement intégré. Nous pouvons aussi citer ici les travaux récents de Manousiadis *et al* [165] portant sur l'utilisation des concentrateurs luminescents en couche mince en tant qu'antenne pour l'application LIFI (communication optique sans fil à très haute fréquence). Pour une telle application où le signal doit pouvoir être détecté quelle que soit l'orientation du détecteur vis à vis des LED émettrices, l'utilisation d'une simple lentille devant une photodiode pour collecter le signal est difficile (nécessité de réaligner le dispositif pour chaque orientation). A l'inverse, un concentrateur luminescent est intéressant puisqu'il peu collecter le rayonnement incident efficacement quelle que soit sa direction comme l'illustre sa capacité à collecter le rayonnement solaire diffus en tant que LSC. Il permet aussi de combiner une large surface de collecte à un temps de réponse extrêmement rapide pour peu que le fluorophore soit choisi judicieusement (au plus de quelques dizaines de nanosecondes pour un colorant organique).
Tout comme pour les LSC, cette approche répond à la problématique de collecte d'un maximum de signal sur une surface faible, mais une fois de plus, les LC ne sont vus que comme un collecteur. Grâce aux résultats du chapitre précédent ainsi qu'à la première démonstration faite d'un pompage laser par concentrateur [71] (par l'intermédiaire d'une diode laser), nous proposons ici d'utiliser le concentrateur luminescent en tant que source sous la forme d'un LCI couplé à des LED. Cette démarche répond en premier lieu à la problématique étudiée précédemment de l'augmentation de l'éclairement disponible à partir de sources lambertiennes afin de placer la LED en alternative à d'autres sources telles que les diodes lasers. Bien que la densité de puissance fournie par ces dernières une fois focalisées reste inaccessible à des LED, l'association à un LCI permet de diminuer cet écart tout en palliant aux défauts des diodes laser qui sont plus chères et plus difficilement intégrables. Même si le couple LED-concentrateur n'offre pas, dans l'immédiat, des finesses spectrales comparables aux diodes laser, la diversité des fluorophores possibles

pour réaliser des concentrateurs luminescents permet d'envisager des spectres plutôt fins (par exemple avec les quantum dots) ou très larges (avec des organiques), selon les applications visées. Cette diversité des fluorophores permet aussi d'avoir accès à une gamme de longueurs d'onde conséquente.
Par ailleurs, le couple LED-concentrateur est aussi une alternative à une source qui paraît parfaitement adaptée pour exciter un canal ou un guide d'une dizaine de microns : la micro-LED. Nous pourrions imaginer un système parfaitement intégré où une micro-LED serait directement placée sur le milieu à sonder, néanmoins, ces sources sont encore nouvelles et restent réservées à des utilisations industrielles tels que les écrans. De plus, les micro-LED délivrent une densité de puissance inférieure aux LED standards de surfaces émissives de l'ordre du millimètre [166].

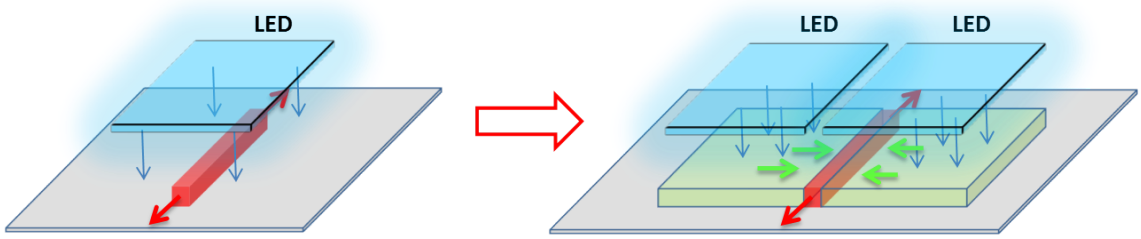


FIGURE *3.2 – Problématique de l'excitation efficace de circuits micrométriques par LED avec à gauche l'excitation d'un guide d'une dizaine de microns de large par une LED de quelques millimètres carrés, et à droite le même guide excité par deux couples LED-concentrateur.*

A l'inverse, comme nous pouvons le voir sur le schéma de principe en figure 3.2, utiliser une LED d'$1mm^2$ pour exciter un guide d'une section de 10 microns de large aurait peu d'intérêt puisque seule une toute petite portion de la surface émissive serait effectivement utile et que l'encombrement généré autour du milieu d'intérêt serait relativement considérable. Ces défauts disparaissent si l'on utilise l'association LED-concentrateur pour exciter le guide soit par deux de ses faces telles que schématisé à droite en figure 3.2, soit plus simplement par une seule de ses faces. Le LCI en couche mince apparaît ici comme un atout intéressant puisqu'il permet *a priori* d'augmenter significativement l'éclairement disponible à partir de LED commerciales tout en déportant la LED elle-même de façon à conserver un espace suffisant pour l'ajout d'autres dispositifs tel qu'un capteur.
Ainsi, à partir des LED présentées au chapitre 1 dont la surface émissive est $S_{LED} = 1mm \times 1mm$, un facteur de concentration géométrique du même ordre de grandeur que celui étudié avec les cristaux de $Ce{:}YAG$ soit $G = 10^2$ peut être obtenu si les structures excitées ont une épaisseur de l'ordre de 10 microns. Utiliser un de nos assemblages de 2×6 LED permettrait alors d'excité un canal de $10\mu m$ d'épaisseur et de près de $9mm$ de long par deux concentrateurs de $1mm$ de long sur ces deux côtés, ou encore, par un seul concentrateur de $3mm$ de long sur un seul côté.

Afin de connaître rapidement les contraintes qu'impose la réalisation pratique d'une architecture micrométrique, nous nous intéresserons dans un premier temps au dimensionnement de notre dispositif expérimental. Il nous sera alors possible de sélectionner les

matériaux les mieux adaptés pour fabriquer un LCI efficace ainsi que le milieu à exciter auquel il sera associé.

3.1.1 Dimensionnement de l'architecture

L'architecture expérimentale telle que nous l'avons pensée est composée en pratique de trois éléments distincts formant une seule et même structure décrite sur la figure 3.3 : un guide dopé correspondant à un éventuel dispositif intégré à exciter, deux couches minces de concentrateurs qui l'entourent et un substrat intermédiaire de bas indice disposé entre un wafer et le couple guide/concentrateur.

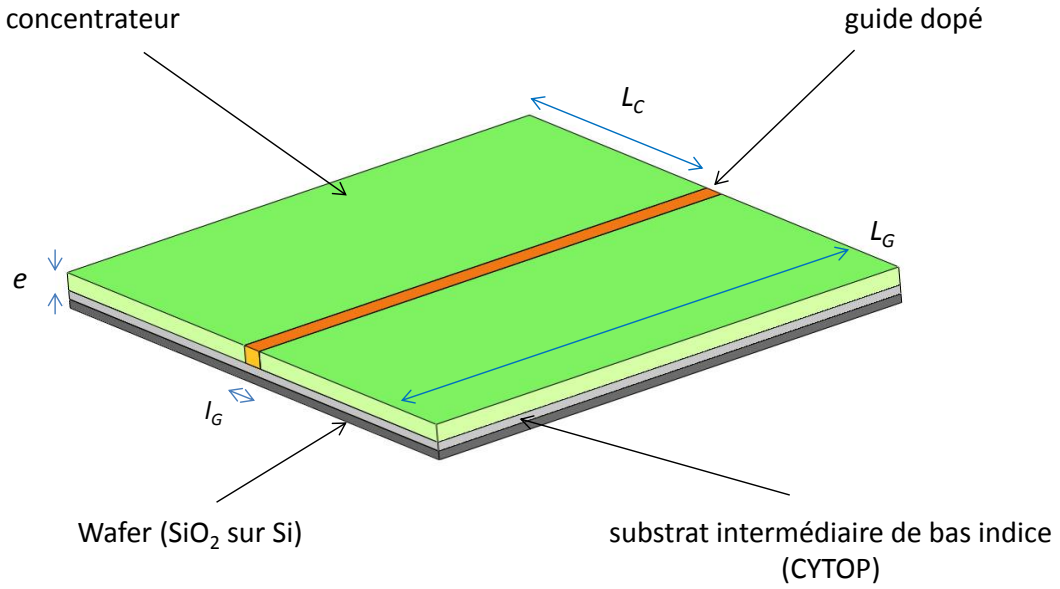


FIGURE *3.3 – Architecture théorique "e" l'épaisseur du concentrateur, "L_C" sa longueur, "L_G" la longueur du guide et "l_G" sa largeur.*

Comme nous l'avons vu lors du chapitre précédent, la perte de puissance par réflexion totale interne en sortie de concentrateur est significative en l'absence d'adaptation d'indice. Une structure monolithique concentrateur/guide est donc avantageuse pour assurer un maximum d'efficacité de l'excitation du guide par le concentrateur.
Les wafers utilisés sont des wafers en silicium (Si) recouvert d'une couche d'oxyde de silice (SiO_2) d'indice de réfraction $n_{SiO_2} = 1.46$ à $530nm$ [167] proche des indices de réfraction moyens des polymères. Pour assurer un bon confinement optique, il est donc nécessaire de diminuer l'indice de réfraction du substrat à l'aide d'un substrat intermédiaire de bas indice afin d'éviter toute vidange du rayonnement émis dans le concentrateur par le substrat qui le supporte (*cf* chapitre 2). A notre connaissance les deux polymères de plus bas indice actuellement disponibles sont : le CYTOP fourni par AGC chemicals d'indice de réfraction $n_{CYTOP} = 1.34$ à $546nm$ [168] ainsi que le MY-133 MC de MY Polymers d'indice $n_{MY-133} = 1.33$ à $589nm$ [169]. Comme nous le verrons par la suite nous avons testé ces deux polymères lors de la mise au point expérimentale de notre système mais

seul le CYTOP a finalement été retenu.

3.1.1.1 Choix et dimensionnement du concentrateur

Choix du matériau

Suite à l'étude sur les concentrateurs en Ce:YAG réalisée dans le chapitre 2, une idée simple aurait été d'appliquer ce même matériau au pompage d'un guide en polymère, par exemple du PMMA. Cette solution d'architecture hybride inorganique souffre néanmoins des limitations imposées simultanément par les deux matériaux que sont le système cristallin et le milieu amplificateur en polymère.
Intéressons-nous en premier lieu aux limites des matériaux cristallins pour une utilisation en couche mince. Bien qu'il soit possible de les faire croître en couches de quelques microns d'épaisseur, il est impossible de les doper suffisamment pour absorber l'intégralité de l'excitation de pompe. En effet, la croissance d'un cristal (à l'équilibre thermodynamique) à partir d'un bain fondu ou d'une solution est consécutive d'un équilibre de concentration du dopant entre la phase liquide et la phase solide cristallisée. Le rapport des concentrations entre ces deux phases appelé coefficient de ségrégation dépend de l'affinité du dopant avec le réseau cristallin (valence, rayon ionique) et, pour un couple dopant-matrice donné, est uniquement déterminé par la température (la température étant constante et égale à la température de fusion du cristal, le coefficient de ségrégation est constant) [1]. En reprenant l'exemple de nos cristaux de Ce:YAG dont le dopage maximum proposé par notre fournisseur (Saint-Gobain) est compris entre 0.2% et 0.3%, nous avions mesuré une absorption de 98% du signal incident à $450nm$ sur une épaisseur $1mm$. A partir de la loi de Beer-Lambert nous pouvons extrapoler l'absorption pour une épaisseur de $10\mu m$ de la manière suivant :

$$T = e^{-\alpha e} \tag{3.1}$$

avec T la transmission (définie à partir de l'absorption A tel que $A = 1 - T$) d'une épaisseur e de matériau, et α le coefficient d'atténuation.
Soit pour une épaisseur de $10\mu m$ 100 fois plus faible :

$$T_{1/100} \quad = \quad e^{-\alpha \frac{e}{100}}. \tag{3.2}$$

La puissance absorbée s'élève alors à seulement 4% de la puissance incidente ce qui est trop peu pour être envisagée en pratique. Une piste permettant un léger gain de dopage tout en conservant les propriétés du matériau est de s'orienter vers des composés céramiques [2]. A la différence des croissances cristallines, la fabrication des céramiques ne nécessite pas de monter jusqu'à la température de fusion du matériau. Le système n'est formé que d'une seule phase et le potentiel thermodynamique du dopant est donc le même partout : il n'y a pas de ségrégation. La concentration du dopant dans le solide n'est plus déterminée par un équilibre entre deux phases, mais elle est limitée par la limite de solubilité du dopant dans la phase solide. Cette limite, plus élevée que le maximum de concentration

1. Certaines techniques de cristallogenèse tout-solide n'ont pas ce problème, mais elles ne peuvent produire que des petits cristaux.

2. Je remercie une fois de plus Romain Gaumé pour nous avoir fourni des échantillons de céramique de Ce:YAG, ainsi que pour ses explications et informations sur ces matériaux.

atteignable dans un monocristal, permet d'envisager des dopages jusqu'à deux fois plus élevés. Ce gain optimiste d'un facteur 2 est avantageux mais il s'accompagne aussi des défauts inhérents aux céramiques telle qu'une légère diffusion (visible à l'œil par un aspect légèrement laiteux) diminuant considérablement l'intérêt de ces matériaux pour une application en tant que LCI.

La solution qui nous est apparue la plus avantageuse est celle d'une architecture entièrement organique permettant une diminution d'épaisseur de plusieurs ordres de grandeurs. Elle est en outre beaucoup plus facile à mettre en œuvre et beaucoup moins coûteuse qu'une solution hybride. Là encore il est nécessaire de vérifier que les contraintes entre dopage et absorption ne sont pas limitantes, celles-ci pouvant se manifester dès la mise en solution par une impossibilité de dissoudre le colorant dans le polymère, ou encore par des phénomènes d'agrégation.
En considérant les études antérieures de notre équipe, notamment celles réalisées par H.Rabbani-Haghighi sur le PMMA, nous pouvons noter qu'un dopage en rhodamine 640 de 1% en masse d'une couche de $17\mu m$ d'épaisseur de PMMA permettait une absorption de 80% de la pompe en un seul passage [170]. Par ailleurs, les travaux de T.Leang [15] ont confirmé des limites de dopage en masse autour de 2%, limites au-delà desquelles des agrégats semblent être présent dans des films minces pour certains colorants (le DCM par exemple). Ces limites varient d'un colorant à l'autre et dépendent des polymères hôtes utilisés, mais elles nous permettent d'envisager raisonnablement des épaisseurs d'au minimum quelques microns dans l'optique d'une absorption optimale de la pompe sur un ou deux passages. Ces limites étant en accord avec les épaisseurs visées par notre étude, une architecture tout organique semble être une option viable.
On notera que les semi-conducteurs organiques sont des matériaux organiques permettant de travailler sur des épaisseurs encore plus faibles de quelques centaines de nanomètres tout en maintenant une absorption totale du signal [171], [31].

En prévoyant une excitation sur un concentrateur de dimension $L_C = 1mm$ correspondant à la dimension de la surface émissive de nos LED, une épaisseur de concentrateur de $5\mu m$ offre un facteur de concentration géométrique de l'ordre de $G = 500$ qui semble un point de départ intéressant. Cette épaisseur est aussi suffisamment élevée pour éviter les problèmes de concentration en colorant évoqués précédemment. Suivant ces critères nous avons choisi le PMMA en tant que matériau pour la matrice du LCI, son application (étalement par spin-coating) étant maîtrisée et facile à mettre en œuvre [172], et la qualité des couches ainsi réalisées étant remarquable : transparence élevée (avec un coefficient de pertes linéiques pouvant aller jusqu'à $\alpha = 2.10^{-4}cm^{-1}$ [47]) et rugosité de surface mesurée inférieure au nanomètre. Par ailleurs son indice de réfraction $n_{PMMA} = 1.50$ à $530nm$ [68] n'est pas optimal mais permet toutefois une différence d'indice correcte vis à vis du substrat de bas indice $n_{CYTOP} \approx 1,34$. Son principal défaut dans le cadre de notre étude est la complexité de sa mise en forme pour créer des géométries bien définie. Cette étape est généralement réalisée par lithographie électronique, une technique coûteuse et peu adaptée à la géométrie envisagée. Comme nous le verrons, lors de nos études expérimentales nous avons procédé à un clivage de l'ensemble des faces des concentrateurs ce qui permet de le délimiter correctement bien que la qualité des bords ainsi créés ne soit pas parfaite [173].
Un autre matériau possible était la résine SU-8 qui bénéficie notamment d'une mise en

forme par photolithographie UV facile à prendre en mains et plus répandue. Les fortes diminutions de transparence vers les basses longueurs d'onde évoquées au chapitre 1 ainsi que des problématiques de compatibilité chimique avec de nombreux colorants (liées à l'acide fort généré lors de l'étape d'exposition UV) nous ont néanmoins conduit à écarter cette solution. Ceci nous permet d'aborder le point clé associé au dimensionnement du concentrateur qui est le choix du dopant, le fluorophore.

Choix du colorant pour le matériau concentrateur

En reprenant les résultats exposés au chapitre précédent le critère principal à privilégier est un recouvrement minimal entre le spectre d'absorption et le spectre d'émission du fluorophore. Les colorants ont généralement des spectres avec une largeur à mi-hauteur de plusieurs dizaines de nanomètres, et pour la plus part d'entre eux le recouvrement spectral est significatif. En procédant à un classement suivi d'un tri des colorants lasers usuels (à partir de données proposées dans le commerce [120]), nous arrivons rapidement à isoler différentes *coumarin* comme colorants les plus pertinents, ces derniers devant aussi répondre au critère d'une absorption efficace autour de la bande $[400-450]nm$ correspondant à l'émission de nos LED. Nous avons répertorié dans le tableau suivants les données des plus intéressants, c'est à dire tel que le Stokes-shift (Δ_{lambda}) soit supérieur à $100nm$ (mesuré dans l'éthanol [120] :

Colorant	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	ϕ_{PL}
C481	405	510	0,08 [50]
C485	397	510	0,19 [19]
C522	410	516	-
540A	423	530	0,38 [132]

Avec ϕ_{PL} le rendement quantique de fluorescence, λ_{abs} la longueur du maximum d'absorption, et λ_{em} la longueur d'onde du maximum de fluorescence.

Ces trois grandeurs sont toutes significativement influencées par le milieu dans lequel est immergé le colorant. De nombreux articles rapportent ainsi l'influence de différents solvants sur les propriétés photo-chimiques des colorants [48], [50], [43], et naturellement, si l'on passe d'un milieu liquide à un milieu solide tel qu'une matrice polymère en PMMA, les variations seront là aussi très nettes. Ci-dessous sont présentés les valeurs obtenues pour deux des colorants précédents, les données des autres colorants ne sont pas disponible dans la littérature (on rappelle que les colorants lasers sont à l'origine utilisés dans des solvants liquides) :
Les valeurs (*) ont été mesurées expérimentalement par nos soins.

Colorant	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	ϕ_{PL}
C485	396 [19]	459 [19]	0,86 [19]
540A	417 (*)	494 (*)	0,98 [174]

A partir de ces données, nous nous avons sélectionné la coumarin 540A aussi notée 153 qui présente un Stockes-shift intéressant $\Delta_\lambda = 77nm$ et un rendement quantique

particulièrement élevé. Les spectres d'émission et d'absorption présentés en figure 3.4 permettent de vérifier que le recouvrement entre absorption et émission est effectivement raisonnable. Une faible réabsorption est ici d'autant plus importante que la matrice de PMMA présente un indice de réfraction $n_{PMMA} \approx 1,5$ plus faible que la matrice de YAG étudiée précédemment, et des cônes d'échappement plus grands ce qui favorise une fuite des rayons par les grandes faces.

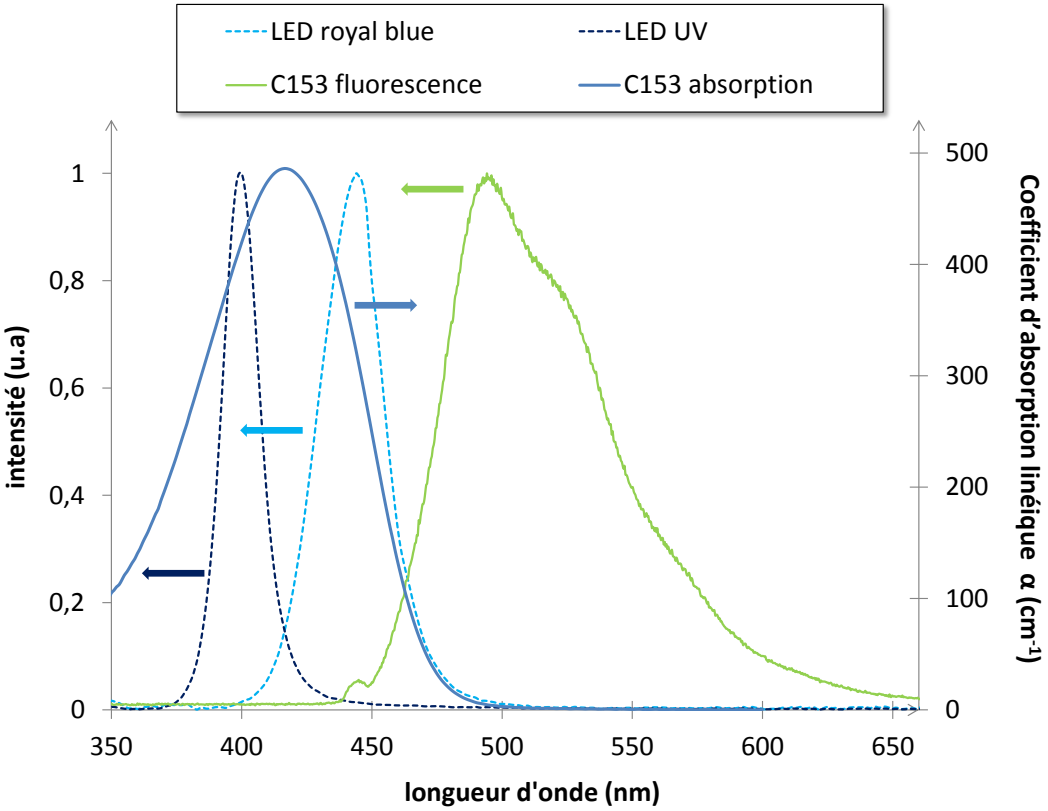


FIGURE *3.4 – Spectres de fluorescence de la coumarin C153 mesurés à partir d'un film de PMMA dopé et comparés aux spectres d'émission des LED royal blue et UV. Le coefficient d'absorption α (cm^{-1}) est aussi proposé et a été mesuré à partir d'un film de 18μm de PMMA dopé à 1% en C153.*

Nous pouvons ici rappeler qu'à la différence des concentrateurs solaires usuels où un spectre d'absorption le plus large possible présente un intérêt certain afin d'absorber une plus grande partie du spectre solaire, ce critère n'est ici plus limitant et nous permet d'utiliser les colorants lasers et non les colorants plus complexes (tels que les lumogens) développés plus récemment dans le cadre des concentrateurs solaires organiques [92].

3.1.1.2 Dimensionnement du guide

Le guide qui sera excité par le concentrateur en PMMA défini précédemment doit présenter une faible rugosité afin d'assurer un bon guidage de son émission, ainsi que des

faces de sorties suffisamment propres pour permettre un éventuel couplage. Ces critères nous ont conduit à choisir la résine SU-8 pour réaliser le guide à exciter, qui malgré ses pertes élevées (voir chapitre 1), est un matériau particulièrement adapté à la réalisation de structure micrométrique [53] notamment en association avec le PMMA [175]. Notre choix de la résine SU-8 a aussi été influencé par la maîtrise du matériau acquise lors des expériences développées pour les expériences de pompage direct de milieux organiques massifs présentées au chapitre 1. En effet, la découverte d'un nouveau matériau s'accompagne systématiquement d'un temps d'apprentissage qui peut se révéler significativement long (à l'échelle de 3 ans), et parfois de la nécessité d'acquérir de nouveaux matériels pour sa mise en forme.
En utilisant les paramètres du concentrateur défini précédemment, notamment le choix de son fluorophore, il nous est maintenant possible de définir un colorant de dopage pour le guide tel que son spectre d'absorption recouvre le spectre d'émission du concentrateur. Ce choix est principalement limité par la chimie de la SU-8 elle-même en raison de son processus de réticulation qui repose sur l'action d'un catalyseur sous la forme d'un acide fort pouvant réagir avec les dopants. De nouveau nous avons privilégié le pyrrométhène 597 ce dernier étant compatible avec la chimie de réticulation de la résine SU-8 comme nous l'avons déjà expérimenté et ses spectres répondant relativement bien au recouvrement spectral nécessaire à l'excitation du guide par le concentrateur (fig 3.5).

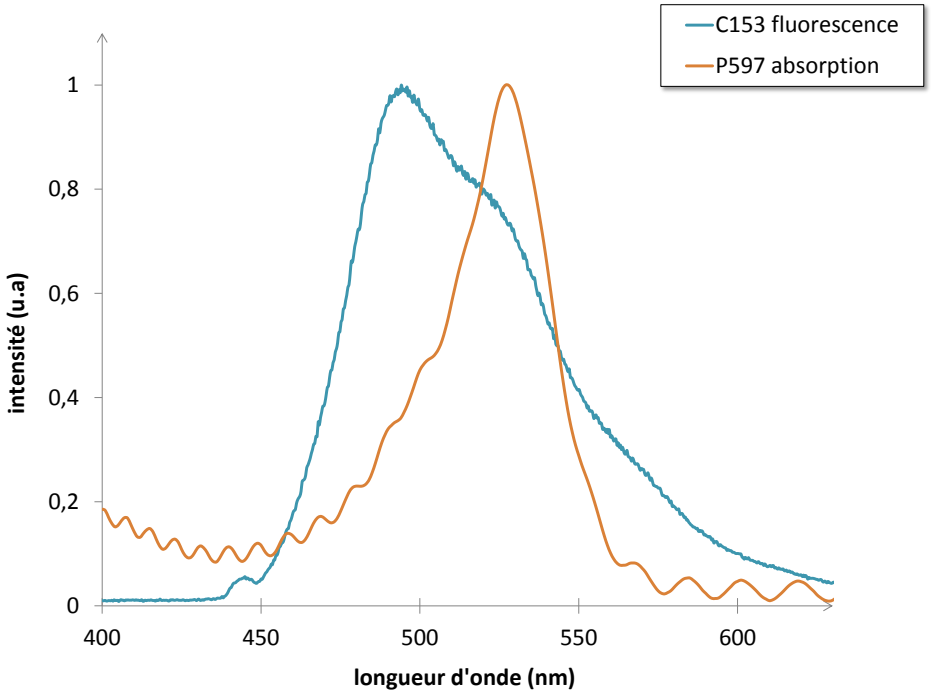


FIGURE *3.5 – Spectre d'absorption du pyrrométhène 597 mesuré à partir d'un film dopé de SU-8 déposé sur lame de verre et spectre d'émission de la coumarin 153 mesuré à partir d'un film dopé de PMMA sur lame de verre. Les oscillations observées sur le spectre du pyrrométhène correspondent à des interférences de Fabry-Pérot entre le substrat en verre d'indice 1,5 et la SU-8 d'indice 1,6.*

Suivant le principe d'une structure d'excitation par concentrateur, le guide n'absorbe

pas le rayonnement par le haut mais par le côté. La dimension critique n'est donc plus l'épaisseur du guide mais sa largeur (il reste bien sûr préférable que le guide soit au moins aussi épais que le concentrateur afin d'absorber l'ensemble de son rayonnement concentré). Afin d'assurer une absorption relativement homogène du guide, nous avons décidé d'un dopage permettant environ 80% d'absorption sur l'ensemble de sa largeur impliquant une variation maximale du signal d'excitation d'environ 25% entre le milieu du guide et ses extrémités 3.6.

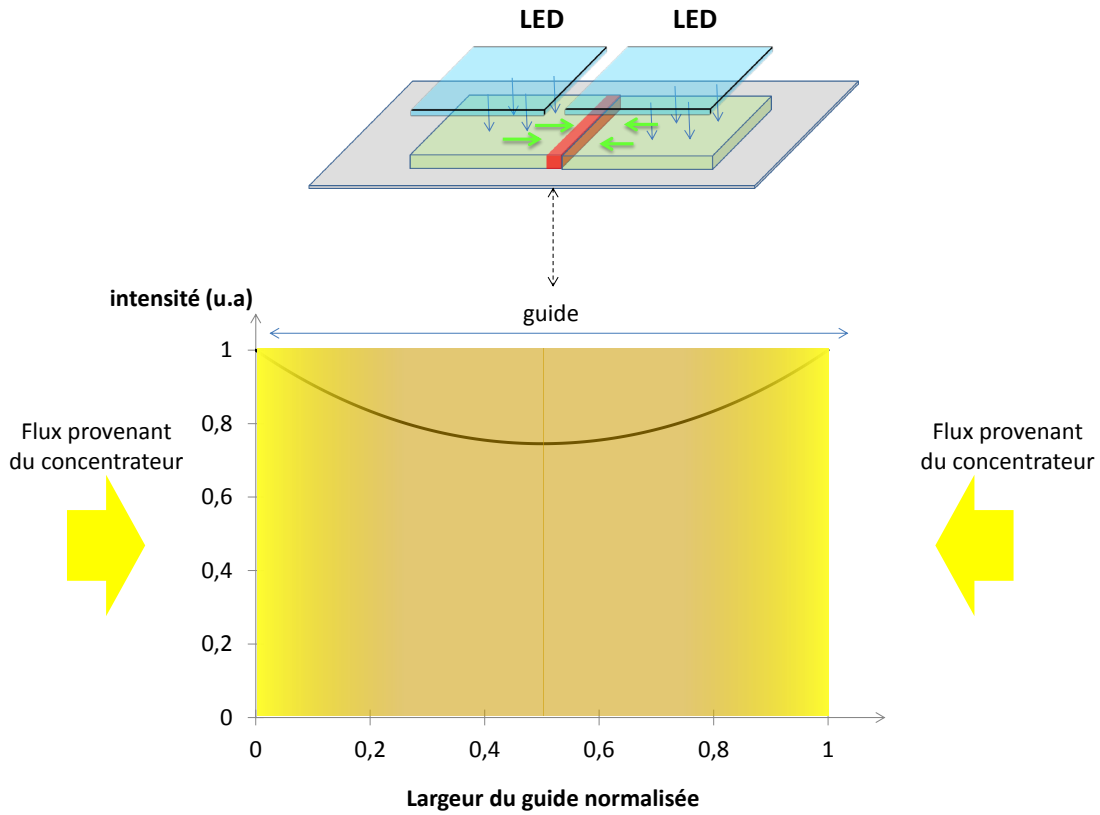


FIGURE *3.6 – Profil de la transmission de la fluorescence du concentrateur à l'intérieur du guide pour une absorption de 80% sur toute sa largeur.*

3.1.1.3 Première évaluation simulée

A partir des paramètres fixés précédemment nous allons faire une première simulation par tracé de rayons (LightTools®) de notre concentrateur dont l'architecture est rappelée en figure 3.7. Nous pouvons déjà noté que nous sommes ici en limite de validité des simulations par tracé de rayons. En effet, ces dernière repose entièrement sur l'optique géométrique qui n'est plus une approche pertinente en couche mince. En nous plaçant sur des épaisseurs de plusieurs microns (guide très multi-modes) nous restons *a priori* encore dans une configuration où ces simulations seront valables. De même, la diminution d'épaisseur rend aussi le traitement des rayons piégés plus complexe en raison d'une diffraction sur les bords plus importantes.
Les dimensions que nous avons ainsi considéré pour définir notre concentrateur sont

celles d'un carré de PMMA de dimensions $6mm \times 6mm \times 10\mu m$, d'indice de réfraction $n_{PMMA} \approx 1,5$ et de coefficient de pertes linéiques[3] $\alpha = 10^{-2}cm^{-1}$. Ce concentrateur est dopé coumarin 153 dont les paramètres ont été mesurés expérimentalement (à l'exception de ϕ_{PL}) à partir de films minces déposés sur lame de verre. Il est disposé sur une couche d'épaisseur $e_{CYTOP} = 4\mu m$ (épaisseur arbitraire mais supérieure à la longueur d'onde propagée dans le LC) de matériau bas indice similaire au CYTOP avec $n_{CYTOP} \approx 1.34$. Cet ensemble LC-CYTOP est déposé sur une surface partiellement réfléchissante de coefficient de réflexion $R = 35\%$ (le reste étant absorbé), simulant l'influence du wafer Si/SiO_2. Cette simulation ayant été effectuée largement en amont des expérimentations, j'avais choisi d'utiliser un paramètre simple mais facilement compréhensible plutôt que d'introduire une structure à deux couches SiO_2 sur Si dont la finesse des épaisseurs ($2\mu m$) à simuler n'est plus traitée correctement par LightTools®.
Le facteur de concentration est obtenu en positionnant un détecteur virtuel sur l'une des faces de sortie du PMMA, ce détecteur mesurant ainsi uniquement le rayonnement qui sort par la face de sortie du concentrateur et non ce qui sort aussi par les couches inférieures (CYTOP et wafer).

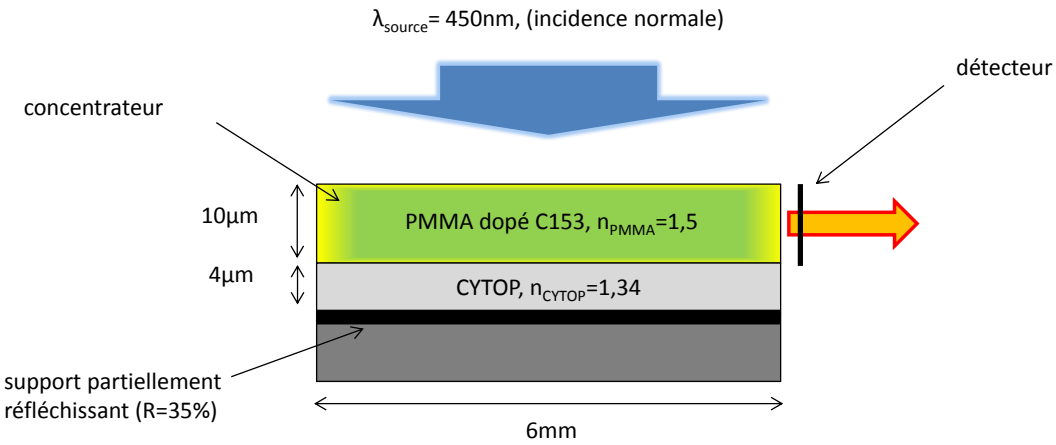


FIGURE 3.7 – *Architecture du LCI en couche mince utilisée pour les simulations préliminaires.*

Le facteur de concentration ainsi évalué s'élève à $C = 4,9$. Cette valeur peut sembler particulièrement décevante si l'on considère la géométrie de notre concentrateur qui offre un facteur de concentration géométrique valant :

$$G = \frac{6000}{10} = 600 \tag{3.3}$$

Le facteur de concentration géométrique est ici 6 fois plus grand que celui associé au LCI en $Ce{:}YAG$ de $10cm$ de long, et pourtant, le facteur de concentration C récupéré est deux fois plus petit.
Une telle différence s'explique en premier lieu par la présence du substrat dont l'indice de

3. Pour cette première simulation, nos échantillons de PMMA massifs ayant servis aux mesures des paramètres de ce matériau (PMMA synthétisé grâce à l'équipe CSM de Rennes) n'étaient pas encore poli. J'ai donc choisi une valeur obtenue à partir d'un échantillon réalisé dans nos locaux à partir d'une solution de PMMA A15.

réfraction est nettement supérieur à l'indice de l'air. L'angle de réflexion total θ_{crit} associé à l'interface PMMA-CYTOP vaut ici :

$$\theta_{crit} = \arcsin(\frac{n_{CYTOP}}{n_{PMMA}}) = 61° \tag{3.4}$$

Si l'on compare cette valeur à celle obtenue pour une interface air-PMMA, soit 42°, on constate bien sûr que le cône d'échappement associé est nettement plus grand, mais aussi que ce cône de fuite des rayons par la face inférieure recouvre partiellement le cône d'échappement des rayons par la face de sortie. Autrement dit, il n'y a pratiquement pas de rayons piégés, et les rayons n'ont pour nous que deux possibilités : sortir par la face de sortie ou être perdu.

En rappelant que la proportion de rayons émis sortant par une face η_{1face} en l'absence de réabsorption vaut $\eta_{1face} = 0,13$ pour un matériau d'indice $1,5$(en prenant en compte le recouvrement des calottes causé par l'indice élevé du substrat, cette valeur tombe à $0,11$), nous pouvons faire une rapide approximation du facteur de concentration :

$$C = G \times \eta_{1face} \times q \times \eta_{abs} \times \eta_{air/PMMA} \tag{3.5}$$

Avec $q = 417/494$ *le défaut quantique,* $\eta_{abs} = 0,9$ *le coefficient d'absorption choisi, et* $\eta_{air/PMMA} \approx 0,96$ *la transmission du rayonnement d'excitation sur la face supérieure du concentrateur.*
On calcule alors une valeur $C \approx 45$ près d'un ordre de grandeur plus élevée que notre valeur simulée. Cette différence est liée au phénomène de réabsorption, seul phénomène majeur à être absent de notre évaluation. Il est ici particulièrement préjudiciable pour deux raisons, la première étant la forte concentration en dopant nécessaire à une absorption efficace sur $10\mu m$ d'épaisseur de concentrateur mais qui augmente aussi la probabilité de réabsorption lors de la propagation. Ceci est d'autant plus vrai que le recouvrement spectral de la C153 reste non négligeable.
La deuxième raison est bien sûr la présence du substrat qui vidange à lui seul près d'un quart des rayons émis comme le montre le calcul de la proportion η_{1face} dans le cas d'un angle de réflexion totale $\theta_{crit} = 61°$:

$$\eta_{1face} = 0,5 \times (1 - \cos(\theta_{crit})) = 0,26 \tag{3.6}$$

Dès le premier événement de réabsorption, une partie majeur du rayonnement initialement émis à déjà été perdus à travers la grande face inférieure.
On remarquera que la réflexion par le wafer en silicium étant faible, elle n'a aucun impact sur le rayonnement propagé au-delà de quelques réflexions. Elle permet néanmoins de récupérer une partie du rayonnement d'excitation non absorbé à $450nm$.

En faisant varier l'une des arêtes de la grande surface carré de $6mm \times 6mm$, nous obtenons l'évolution du facteur de concentration en fonction de la dimension L_C du concentrateur ce qui nous permet de faire ressortir une longueur utile de concentrateur en PMMA de la même manière que pour le concentrateur cristallin Ce:YAG dans le chapitre précédent. Le graphique obtenu fig 3.8 présente un facteur de concentration maximum de $C \approx 5$, ainsi qu'une taille utile (valeur à 63%) comprise entre $1mm$ et $2mm$ au-delà de laquelle le gain mis en regard de son coût en longueur (mm) (et donc en LED) est trop

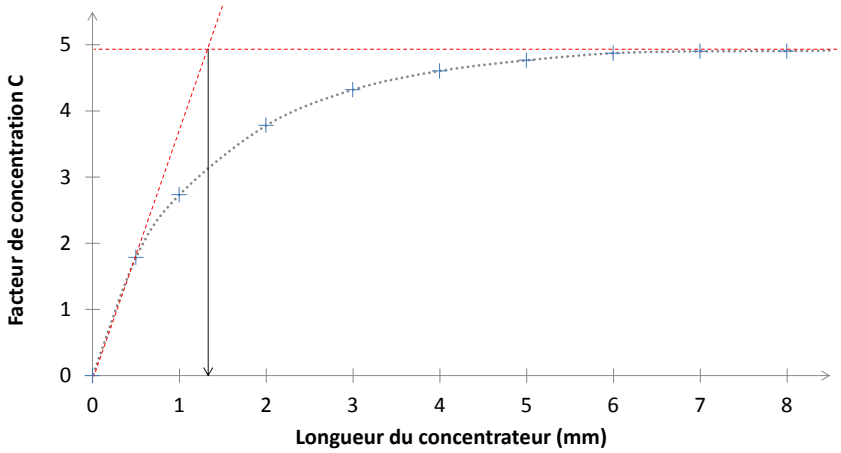


FIGURE *3.8 – Evolution du facteur de concentration d'un concentrateur simulé en PMMA dopé C153 en fonction de sa largeur.*

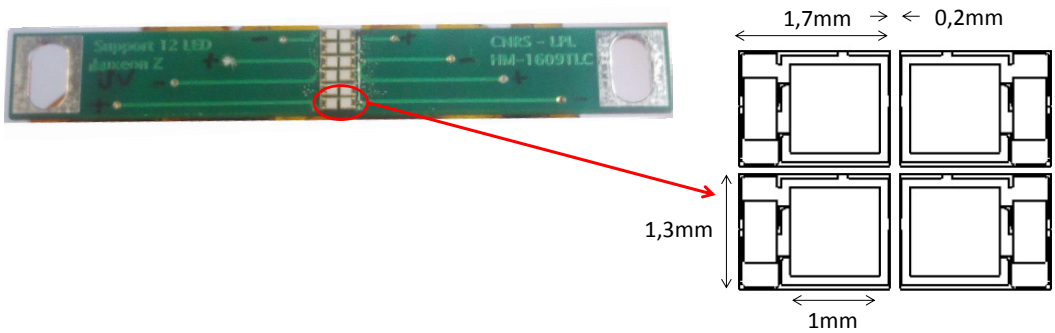


FIGURE *3.9 – Photo de notre circuit de 12 LED de surfaces émissives $1mm \times 1mm$. Un schéma rappelle les contraintes imposées par le packaging entourant les LED.*

faible pour être intéressant.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les LED ont une surface émissive de $S_{LED} = 1mm$ à laquelle doit être ajouté son packaging ce qui nous amène à une longueur totale (selon la plus grande dimension) de $L_{LED} = 1,7mm$ (voir figure 3.9). En pratique, il est encore nécessaire d'inclure un intervalle de positionnement entre deux LED accolées estimée à $150\mu m$ lors du design du circuit. On constate alors qu'il est peu intéressant d'aligner plus d'une LED (selon la plus grande de leur dimension) pour un seul concentrateur en couche mince, 2 LED étant un maximum difficilement envisageable du fait de l'incertitude sur les distances entre LED une fois la soudure effectuée (on rappelle que les soudures sont effectuées dans un four après un positionnement manuel des LED). Le circuit réalisé comportant deux rangées de LED se faisant face, il nous permet d'exciter efficacement deux concentrateurs de longueur $L_C \approx 1mm$ entourant un guide de plusieurs millimètres de long.

3.1.2 Réalisation de la structure

Les constatations précédentes nous donnent l'essentiel des données nécessaires à la mise en œuvre expérimentale de notre structure d'excitation d'un guide micrométrique à l'aide de concentrateurs en couche mince. Le processus de fabrication peut être décrit en quatre étapes :

1. Dépôt de la couche de $CYTOP$ sur un wafer Si/SiO_2 ;
2. Réalisation du guide en SU-8 dopé pyrrométhène 597 ;
3. Recouvrement à l'aide d'une couche de PMMA dopé coumarin 153 ;
4. Clivage de la structure.

Les trois premières étapes ont été réalisées dans la salle blanche de l'ENS Cachan qui nous à permis l'utilisation de son matériel sous la supervision de l'ingénieur salle blanche Rasta Ghasemi que nous remercions pour sa disponibilité et ses conseils.

3.1.2.1 Mise en forme des couches organiques

Préparation des solutions La réalisation de notre structure nécessite l'usage des trois solutions que sont le CYTOP, le PMMA dopé C153 et la SU-8 dopée P597.

— Le CYTOP utilisé est du CTL-809M acheté auprès de la compagnie japonaise AGC Chemicals [168]. Le solvant CT-solv-180 qui lui est associé est aussi directement fournis par AGC Chemicals ;

— La résine SU-8 2005 a été sélectionnée pour la réalisation du guide. Elle présente une viscosité nettement moins importante que la résine SU-8 2150 utilisée dans le chapitre 1, son ratio résine/solvant de 45% étant nettement plus faible que $76,75\%$ pour le 2150. D'après les données fournies par Microchem [58], cette résine est ainsi optimale pour réaliser des couches dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques microns. Ne disposant pas directement de SU-8 2005, nous avons préparé cette solution par dilution d'une solution de SU-8 2007 commerciale (dont le ratio résine/solvant est légèrement plus élevé) dans de la cyclopentatone (solvant de la SU-8) selon la relation suivante :

$$\frac{m_{SU8\ 2007}\ \eta_{SU8\ 2007}}{m_{SU8\ 2007} + m_{cyclopentanone}} = \eta_{SU8\ 2005} \tag{3.7}$$

Avec $m_{SU8\ 2007}$ la masse de SU-8 2007 à dilué, $\eta_{SU8\ 2007}$ son ratio résine/solvant, $m_{cyclopentanone}$ la masse de cyclopentanone (le solvant) à ajouter, et $\eta_{SU8\ 2005}$ le ratio résine/solvant de la résine SU-8 2005 désirée.

Nous avons ensuite dissous le colorant, pyrrométhène 597, dans la résine de façon à obtenir un dopage masse $\eta_{P597} = 0.4\%$ permettant 77% d'absorption sur $l_G = 10\mu m$ (vérifié à partir de film de SU-8 déposé sur lame de verre). Le dopage massique étant défini à partir de la masse de résine :

$$\eta_{P597} = \frac{m_{P597}}{m_{SU8\ 2005}\ \eta_{SU8\ 2005}} \tag{3.8}$$

Afin d'assurer une dissolution optimale du pyrrométhène dans la résine, 2 à 3 sessions de 20min dans un bain d'ultrasons ont été appliquées, entrecoupées de phases

d'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. Les phases d'agitation permettent d'homogénéiser la solution tout en faisant retomber sa température, les ultrasons pouvant chauffer significativement la résine ;

— Pour finir nous avons utilisé du PMMA A11 [68] pour réaliser le film de concentrateur d'une épaisseur équivalente à celle du guide. N'ayant pas de PMMA A11, cette solution a été obtenue par dilution d'une solution de PMMA A15 commerciale dans de l'anisole. Elle a ensuite été dopée en coumarin C153 à $\eta_{C153} = 1,5\%$ pour obtenir une absorption de 70% sur $5\mu m$ (voir remarque) d'épaisseur tout en maintenant une dissolution parfaite.

Remarque : Nous avions initialement simulé des concentrateurs de 10 microns d'épaisseur mais lors des premiers tests de mise en forme de guides en SU-8 dopé, un problème d'adhérence a été constaté pour cette épaisseur (problème lié à un manque d'efficacité de l'insolation en raison du dopage de la résine). Des guides d'excellentes qualités ont en revanche été obtenus pour des épaisseurs plus faibles de l'ordre de $6,5\mu m$. En raison d'un accès limité à la salle blanche et de la bonne dissolution des colorants, j'ai choisi de travailler avec des épaisseurs de $6,5\mu m$ et ne pas optimiser mes recettes (SU-8 et PMMA) pour 10 micromètres.

Réalisation des films La technique de dépôt que nous avons privilégiée pour tous les films est le spin-coating présenté au chapitre 1, et qui, une fois les paramètres mis au point, offre une excellente répétabilité. Les paramètres (accélération, rotation et durée) ainsi que les épaisseurs obtenues sont présentées dans le tableau suivant :

Paramètres du Spin-coating	CYTOP	PMMA dopé P597	PMMA dopé C153
Accélération 1 (rpm/s)	3000	100	100
Vitesse 1 (rpm)	2000	500	500
Durée 1 (s)	30	10	10
Accélération 2 (rpm/s)	-	300	300
Vitesse 2 (rpm)	-	3000	1000
Durée 2 (s)	-	30	30
Epaisseur mesurée (μm)	0,96	6,5	6,5

Les épaisseurs ont été mesurée à l'aide d'un profilomètre mécanique.

Le premier dépôt réalisé est celui du CYTOP. Nous n'avons procédé à aucun traitement particulier du wafer et nous nous sommes appuyés sur le process proposé dans la thèse de Camille Delezoïde [51]. Ce dépôt est suivi, dans un premier temps, de $\approx 2h$ de séchage à $180°C$ à l'étuve avant de procéder à une activation de la surface du CYTOP. L'activation est une étape indispensable puisqu'en son absence l'adhérence de la résine SU-8 sur le CYTOP est nulle, rendant impossible tout dépôt de SU-8 par spin-coating. L'activation a été effectuée par Reactive Ion Etching (RIE). Cette technique repose sur la création d'un plasma par ionisation d'un gaz (gaz noble, oxygène...) à l'intérieur d'une enceinte sous vide ($10^{-5}Torr$). Les molécules ionisées "bombardent" la surface du matériau ce qui entraine alors une légère ablation de sa surface. Cela permet d'une part un retrait des impuretés de surface et d'autre part une légère modification de la topographie de la couche exposée. La conséquence recherchée de notre étape de RIE est une augmentation

de l'énergie de surface de la couche de CYTOP pour favoriser une adhésion de la résine, elle s'accompagne néanmoins d'une diminution de l'épaisseur de la couche réalisée. Ainsi pour $30s$ d'exposition sous une puissance de $50W$ on observe une diminution d'épaisseur de CYTOP de $150nm$.

Le polymère MY-133 MC :
J'ai mentionné le composé MY-133 MC au début de ce chapitre, l'un des rares autres polymères transparents d'indice de réfraction aussi faible que le CYTOP ($n_{MY133} \approx 1,33$). Bien que le PMMA adhère sans problème sur ce dernier, nous n'avons pas été capable de faire adhérer la moindre structure en SU-8 sur ce dernier, malgré des tentatives diverses et répétées.

Suite à cette étape de RIE nous avons réalisé le dépôt de SU-8 par spin-coating selon la recette précisée plus haut. Ce dépôt est suivi de l'ensemble des étapes nécessaires à la réalisation du guide souhaité par photolithographie :

— Soft-bake : $1min$ à $65°C$ puis $3min$ à $95°C$;
— Exposition à l'aide d'un aligneur de masque (MJB4) selon 4 étapes consécutives de $25s$ d'illumination (sous $18mW$ à $365nm$) suivi de $25s$ de pause permettant d'éviter une trop forte chauffe du matériau. Le design de la future structure (en l'occurence un guide) est réalisé grâce à un masque en sodalime recouvert de Chrome (revêtement opaque à $365nm$) fourni par l'entreprise Selba. Le motif de lithographie à été réalisé en dessin vectoriel sur le logiciel DraftSight. Nous avons prévu 4 tailles de guides différentes $5\mu m$, $10\mu m$, $20\mu m$ et $100\mu m$ nous permettant d'étudier différentes configurations notamment pour différentes épaisseurs de concentrateurs (l'épaisseur est le paramètre le plus flexible puisqu'il ne nécessite qu'une adaptation des paramètres de spin-coating et/ou le passage à une gamme de polymère plus ou moins visqueuse) ;
— Post-exposure bake : $1min$ à $65°C$ puis $4min$ à $95°C$;
— Développement à l'aide d'un solvant spécifiquement fourni par Microchem (SU-8 developer).

A l'issue de cette étape nous obtenons un guide de SU-8 dopé sur une couche de CYTOP. On notera qu'un film test de SU-8 2005 dopé a été réalisé en parallèle afin de vérifié la non dégradation du colorant P597 suite à l'illumination UV lors de l'étape de photolithographie. Cette vérification est faite par une mesure de transmission du film dopé à l'aide d'un spectrophotomètre, et nous avons considéré qu'une absence de variation de l'absorption du film attestait de son non blanchiment.

Pour les même raisons ayant nécessité une RIE en amont du dépôt de SU-8 2005, le futur dépôt de PMMA doit lui aussi être précédé d'une étape de RIE. En appliquant les les même paramètres que pour la SU-8 on obtient une bonne adhésion du PMMA ainsi qu'une légère diminution de $50nm$ de l'épaisseur de SU-8. Le dépôt de PMMA A11 dopé C153 est ensuite réalisé puis suivi d'une étape de recuit de $30min$ à $65°C$ sur plaque chauffante.
Un schéma récapitulatif de l'ensemble du processus de réalisation est proposé sur la figure 3.10.

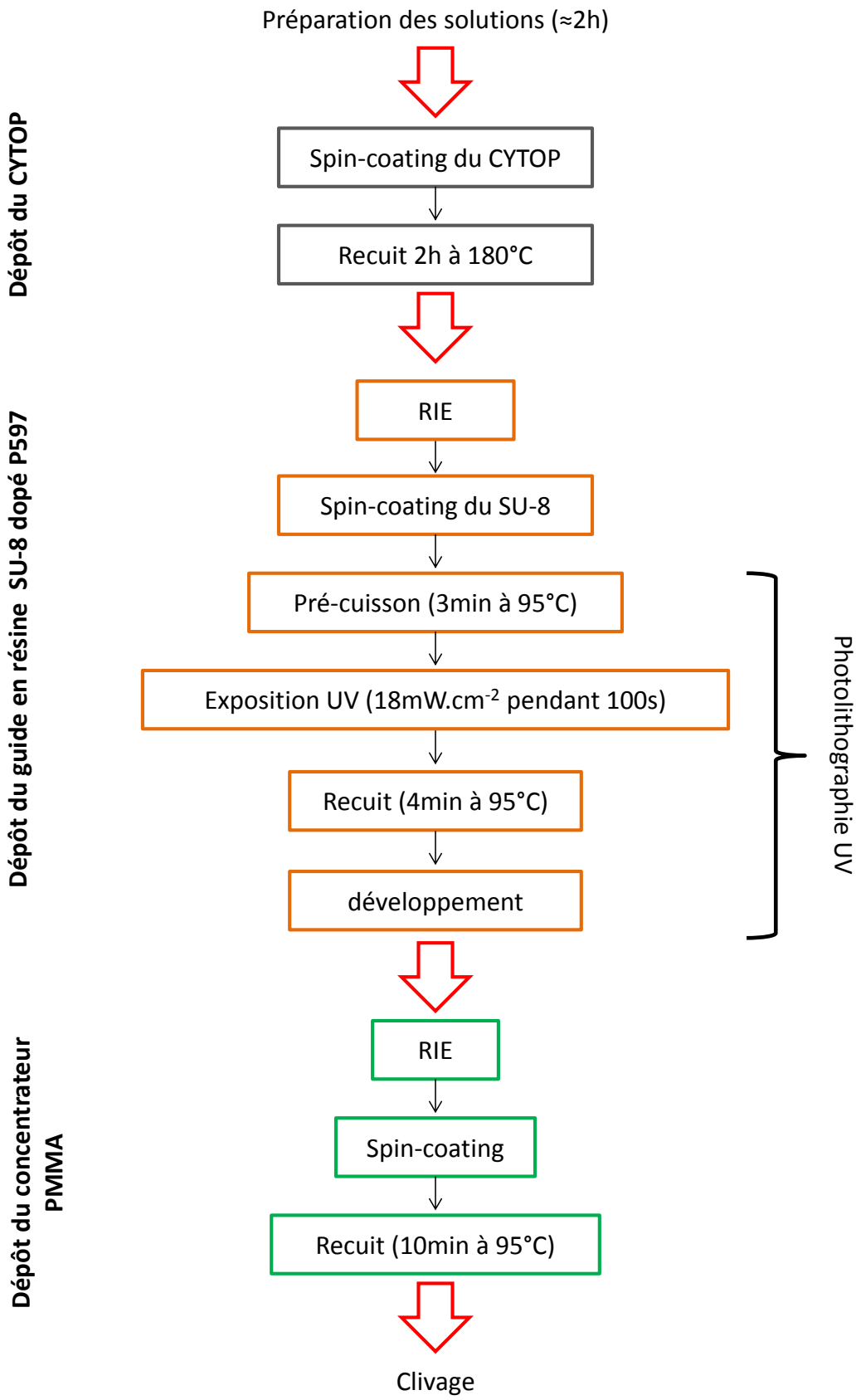


FIGURE 3.10 – *Diagramme du processus de réalisation des structures d'excitation par concentrateurs luminescents en couche mince.*

Suite aux différents dépôts il ne reste plus qu'à cliver la structure afin de la délimiter et de permettre une extraction de l'émission du guide.

3.1.2.2 Le clivage

Le clivage consiste, par définition, à briser le wafer en silicium et avec lui la structure qu'il supporte. Afin d'obtenir un clivage le plus net possible il est indispensable de briser le wafer selon l'un de ses axes cristallins, un wafer $Si/Si0_2$ possédant deux axes perpendiculaires l'un de l'autre. Les wafers possèdent à cet effet un repère sous la forme d'une ligne droite qui rompt leur circularité indiquant ainsi la direction de l'un des axes. De la même manière, il est pratique de définir un repère sur le masque de photolithographie pour pouvoir par la suite aligner le plus précisément possible la future structure sur les axes cristallins précédemment repérés, l'objectif étant dans notre cas de positionner un guide le long d'un des axes (et donc perpendiculairement aux autres).
En complément d'un bon alignement, le clivage nécessite d'être réalisé le plus proprement possible de façon à obtenir des faces de sortie les plus nettes. La méthode la plus efficace consiste à laisser travailler le matériau lui-même : après avoir amorcé le clivage, la brisure doit se propager d'elle-même selon l'axe du wafer.
Après m'être renseigné auprès de collègues de différents laboratoires il s'avère qu'il existe de multiple techniques et astuces de clivage. Néanmoins, comme nous allons le voir, les contraintes spécifiques imposées par notre structure nous ont conduit à procéder selon deux méthodes en particulier.

La première repose sur l'utilisation d'une pince à cliver ("cleaving/glass breaking plier" disponible par exemple chez Ted Pella). L'amorce est réalisée par un marquage appuyé effectué à l'aide d'une pointe de diamant sur le bord d'une des faces du wafer, la face opposée aux polymères étant avantageuse dans notre cas comme nous le verrons par la suite. La pince doit être placée sur la marque réalisée sans être avancée en profondeur sur le wafer. Il ne reste finalement qu'à exercer une légère pression pour plier le wafer de chaque côté du marquage ce qui permet d'amorcer la rupture qui se propage ensuite tout le long de l'axe cristallin jusqu'au côté opposé du wafer. Il est important de remarquer que notre structure guide/concentrateur est constituée de deux matériaux dont les propriétés diffèrent nettement, en effet, la résine SU-8 se révèle beaucoup plus rigide que le PMMA, cette rigidité étant un atout important pour obtenir un clivage le plus net possible. Le PMMA étant relativement souple, souplesse bien visible lorsque l'on manipule un film auto-supporté, il est indispensable de plier le wafer en conservant le polymère au-dessus, comme symbolisé sur la figure 3.11, pour obtenir une rupture du film. Dans le cas contraire, le concentrateur en PMMA ne se rompt pas ou ne subit qu'une forme de déchirement partiel, ce qui conduit à une géométrie mal définie (le film ne suivant pas nécessairement les limites du wafer clivé). Les faces clivées du concentrateur comportent aussi de nombreux défauts de surface, et le film de PMMA souffre généralement d'un décollement partiel du wafer [4].

4. Nous avons par curiosité essayé d'augmenter la rigidité du PMMA en diminuant sa température, par exemple par trempe dans de l'azote liquide, mais sans constater d'amélioration significative de la qualité du clivage (il est par ailleurs difficile d'anticiper les différences de comportement des différents matériaux telles que des rétractions plus moins importantes par exemple entre le silicium et le PMMA)

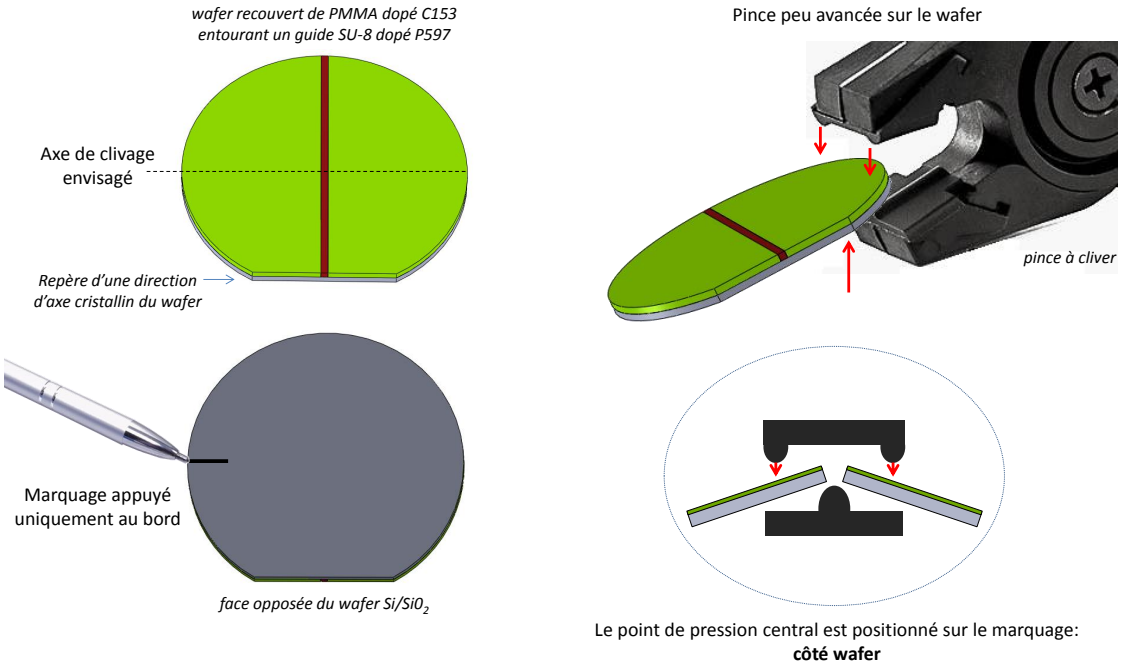


FIGURE *3.11 – Réalisation d'un clivage à la pince à cliver.*

L'utilisation d'une pince à cliver a démontré une excellente efficacité mais possède une limite contraignante quant à la taille minimum des structures que l'on peut cliver. En effet, une fois un premier clivage effectué il faut que la taille des structures soit au minimum de la moitié de l'écart entre les extrémités pliantes de la pince soit environ $5mm$ (pour que la pince ait bien deux points de pression). Il est de plus impossible de cliver plus de 3 faces d'un même concentrateur sur les 4 nécessaires, le dernier clivage nécessitant alors un positionnement de la pince directement sur la structure à cliver.
Pour ces situations particulières nous nous sommes reposés sur une deuxième méthode consistant à positionner l'élément à cliver sur une surface plane mais relativement souple, telle que 1 ou 2 feuilles de papier salle blanche recouverte d'une feuille de papier optique (la face polymère repose sur le papier optique, le tout étant disposé sur un support plan). Le clivage est ensuite effectué en venant marquer le wafer à l'aide d'une pointe de diamant sur l'ensemble de la longueur à cliver (cette longueur étant dans notre cas de quelques millimètres). Afin de ne pas détériorer la structure il est indispensable de sentir le bon compromis de pression à appliquer sur la pointe ainsi que sa bonne inclinaison de manière à réaliser une gravure en profondeur sans effort. Le support souple permet d'une part d'éviter l'écrasement du motif polymère et d'autre part d'exercer naturellement une pression qui se rapproche de celle appliquée par la pince et qui semble conduire à la rupture de la gravure effectuée.

3.1.2.3 Aperçu

En utilisant les techniques précédentes il nous a été possible de cliver des structures jusqu'à un minimum de $5mm \times 5mm$ ce qui correspond potentiellement à un guide entouré de deux concentrateurs de $2,5mm$ de large. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.12a

d'excitation d'un concentrateur de $5,3mm \times 5,3mm$ le résultat est relativement convaincant à l'œil. Par ailleurs, nous avons pu vérifier la qualité des clivages effectués ainsi que le respect des épaisseurs réalisées à l'aide d'un microscope réalisé à partir d'un objectif Mitutoyo $\times 50$ de grande frontale, et d'une caméra uEye. Comme le montre la figure 3.12b les guides présentent des dimensions plus importantes qu'attendue.

Les défauts de largeur [$10,5\mu m$, $13,5\mu m$, $25\mu m$] respectivement pour des dimensions initialement prévues à [$5\mu m$, $10\mu m$, $20\mu m$] sont dûs à un temps d'insolation trop élevé, néanmoins, les tests sur des temps plus courts ont systématiquement été associés à des défauts majeurs d'adhérence des guides sur le CYTOP se traduisant par un décollement [5] lors de l'étape de développement, ce temps d'insolation ne peut donc pas être réduit.
Les défauts d'épaisseurs, [$8,6\mu m$, $9,1\mu m$, $9,6\mu m$] contre $6,5\mu m$ prévu, est lui totalement inattendu et très certainement lié à un vieillissement de la solution utilisée : l'évaporation du solvant (la cyclopentanone) modifie le ratio résine/solvant et conduit à une augmentation de la viscosité qui influe directement sur l'épaisseur du film lors du spin-coating. En effet, les process de spin-coating sont robustes et nous les avons vérifiés de nombreuses fois lors de leur mise au point. Suite à une fermeture technique de la salle blanche de plusieurs semaines, je n'ai pas pu refaire de nouvelles structures avant d'effectuer les mesures expérimentales dont les résultats sont présentés dans la suite de ce chapitre. Cet épaississement a pour conséquence de rendre le concentrateur légèrement disproportionné vis à vis du guide et, en considérant sa face de sortie réelle, d'amener à un facteur de concentration presque deux fois plus faible qu'il ne pourrait l'être (la zone de sortie étant deux fois plus épaisse que le reste du concentrateur).

Au-delà de ces défauts géométriques, nous pouvons constater la netteté du clivage sur l'ensemble des structures que ce soit pour le guide en SU-8 ou pour concentrateur en PMMA. Le défaut visible sur le guide $20\mu m$ est un exemple de défaut interne lié probablement à une anomalie lors du dépôt (le même défaut étant présent des deux côtés clivés du guide).

Les résultats présentés dans la suite ont été obtenus à partir des meilleurs guides appartenant à la même série que les échantillons des visuels présentés précédemment. Ils présentent donc les défauts géométriques constatés dans le paragraphe précédent mais ont été sélectionnés sur la qualité des observations de leurs faces après clivage.

3.2 Caractérisation de la structure à concentrateur

Le module guide/concentration a vocation à être excité à l'aide des LEDs dont les caractéristiques ont été établies lors du chapitre 1 ; notre premier objectif a alors été de valider l'apport de la structure à concentrateur vis à vis d'un pompage direct. La présence potentielle de nombreuses sources de pertes (qualité des films, diffusion sur les faces

5. L'insolation UV se faisant au-dessus de l'échantillon, si le rayonnement est partiellement absorbé le long de l'épaisseur, la quantité atteignant le bas de l'échantillon n'est pas suffisante pour réticuler entièrement sa surface inférieure en contact avec le substrat.

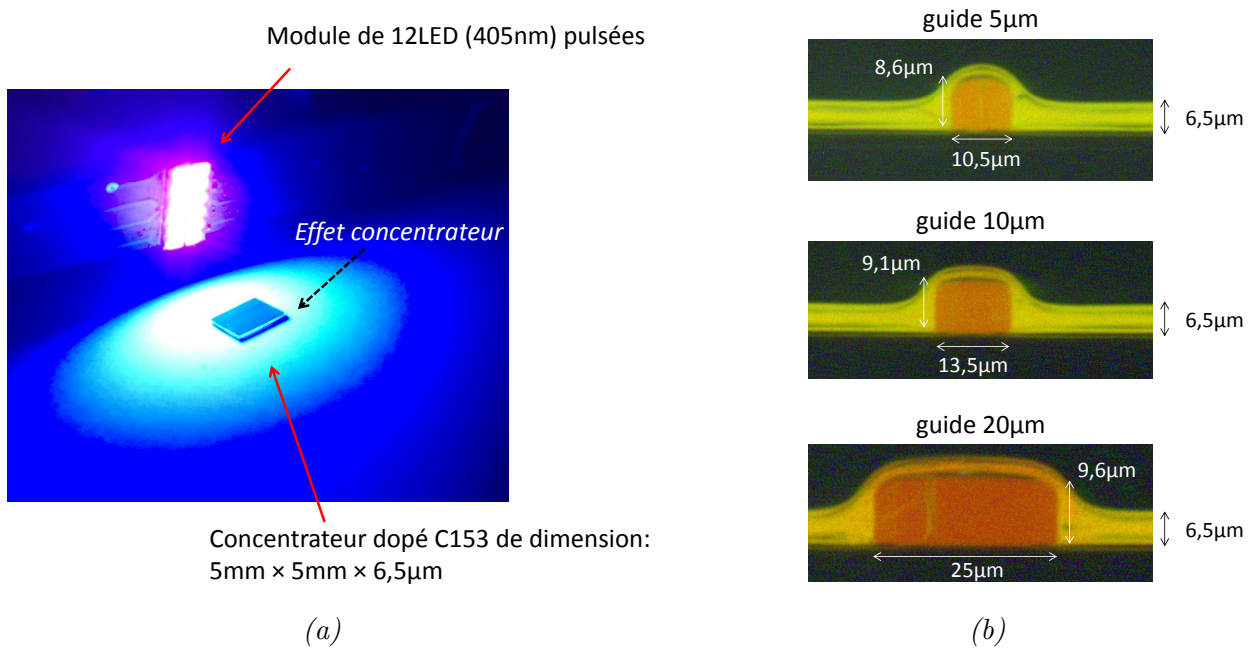


FIGURE *3.12 – Visualisation de structures clivées :*
a) Concentrateur de PMMA dopé C153 de $6,5\mu m$ *d'épaisseur clivé sur ses 4 faces (deux faces clivées à la pince et les deux autres perpendiculaires clivées à l'aide de la deuxième méthode).*
b) Visuel des faces clivées pour des guides initialement définis pour avoir pour des largeurs respectives de $5\mu m$*,* $10\mu m$ *et* $20\mu m$*.*

clivées, diffusion par des agrégats lié à un surdopage...) difficiles à caractériser rend nos prévisions simulées plus incertaines et l'efficacité globale du module difficile à anticiper. La mise en place de mesures expérimentales se révèle donc indispensable.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'étude d'un concentrateur peut être abordée selon différentes approches relativement différentes la plus simples étant la mesure directe du facteur de concentration. Dans le cadre d'une structure de quelques microns d'épaisseur il est difficile d'envisager une expérience reposant sur l'insertion d'une extrémité du concentrateur dans notre sphère intégrante, le montage étant techniquement complexe et le signal attendu trop faible par rapport à la précision de notre sphère intégrante. Nous avons donc commencé par adapter une mesure de facteur concentration par sphère intégrante à notre échelle millimétrique pour ensuite mettre en œuvre une mesure de l'efficacité globale de notre module guide/concentrateur.

3.2.1 Mesure du facteur de concentration en sphère intégrante

La mise en place d'une mesure en sphère intégrante a pour objectif de nous donner une valeur expérimentale du facteur de concentration du concentrateur en PMMA dopé C153 de $6,5\mu m$ d'épaisseur et clivé sur ses tranches. Ce résultat a pour principal intérêt de nous offrir un élément de comparaison avec les concentrateurs cristallins étudiés au chapitre 2 ainsi qu'avec les études sur les concentrateurs en général. Il est néanmoins important de noter que la structure étudiée ici consiste en un concentrateur directement

associé à un guide en SU-8 et non en un concentrateur seul. Tout comme nous avions vu l'importance d'introduire un élément d'adaptation d'indice dans le cadre du pompage d'un matériau à l'aide de nos concentrateur $Ce{:}YAG$, l'interface PMMA/SU-8 de la présente structure permet une transmission efficace de l'émission du concentrateur vers le guide, leur indice de réfraction respectif étant proche ($n_{PMMA} \approx 1,5$ et $n_{SU8} \approx 1,6$). Néanmoins, en remarquant que l'angle de réflexion total associé à l'interface PMMA/CYTOP vaut $\theta_{PMMA/CYTOP} \approx 62°$ et que l'angle de réflexion à l'interface PMMA/air vaut pour sa part $\theta_{PMMA/air} \approx 42°$, on constate que la calotte d'échappement associée à l'interface avec le substrat se superpose à celle de l'interface de la face de sortie, il n'y a donc que peu de rayonnement piégé à récupérer par adaptation d'indice. Le substrat va perturber sensiblement le guidage du rayonnement émis, nous devrons donc réaliser une mesure de l'efficacité du système complet concentrateur/guide pour connaître l'apport réel du concentrateur en PMMA associé au guide en SU8.

La méthode que nous avons mise en place reprend la méthode proposée par Tummeltshammer *et al* [123] inspirée elle-même des mesures de rendement quantique de fluorescence [176]. Elle consiste ainsi à placer un échantillon, ici notre concentrateur de $6mm \times 6mm \times 6,5\mu m$, au centre d'une sphère intégrante, et de relever la puissance détectée pour différentes configurations d'excitation. Nous avons choisi de le maintenir à l'aide d'un support transparent (en verre) afin d'assurer la stabilité du concentrateur tout en limitant au maximum l'absorption par ce support du rayonnement émis par le concentrateur (voir figure 3.13). L'échantillon est excité à l'aide d'une diode laser à 450nm dont le faisceau illumine entièrement l'échantillon. Trois mesures sont alors nécessaires pour avoir accès au facteur de concentration de notre couche mince :

1. la première est une mesure de la puissance d'excitation de la diode fibrée. La fibre est positionnée dans la configuration identique à la configuration d'excitation de l'échantillon mais ce dernier est ici retiré (cette mesure est précédée d'une calibration de la sphère consistant en l'illumination de la sphère par une lampe blanche calibrée, avec et sans support).

2. La seconde mesure est une mesure d'excitation du concentrateur qui est donc positionné et excité à l'aide de la diode laser fibrée utilisée dans les conditions identiques à celle de la mesure 1.

3. La dernière mesure est identique à la précédente si ce n'est que les 4 tranches du concentrateur en PMMA sont masquées à l'aide d'un scotch opaque. L'idée est ici de conserver l'ensemble des propriétés du concentrateur (notamment la réflexion totale interne) et de simplement bloquer la lumière émise par les tranches. Bien que ce dernier point soit difficile à vérifier en pratique, il est judicieux de faire en sorte que le scotch (ou autre élément opaque) ne soit pas en contact direct sur la tranche, en pliant par exemple le scotch de façon à maintenir une infime couche d'air entre les deux.

En retranchant le signal d'émission de la mesure 3 à celui de la mesure 2, nous avons accès au signal émis par les 4 tranches du concentrateur. Si le concentrateur a été clivé de manière à obtenir un carré, le résultat précédent divisé par 4 nous donne accès à la puissance émise par une tranche seule et donc au facteur de concentration de l'échantillon

mesuré.

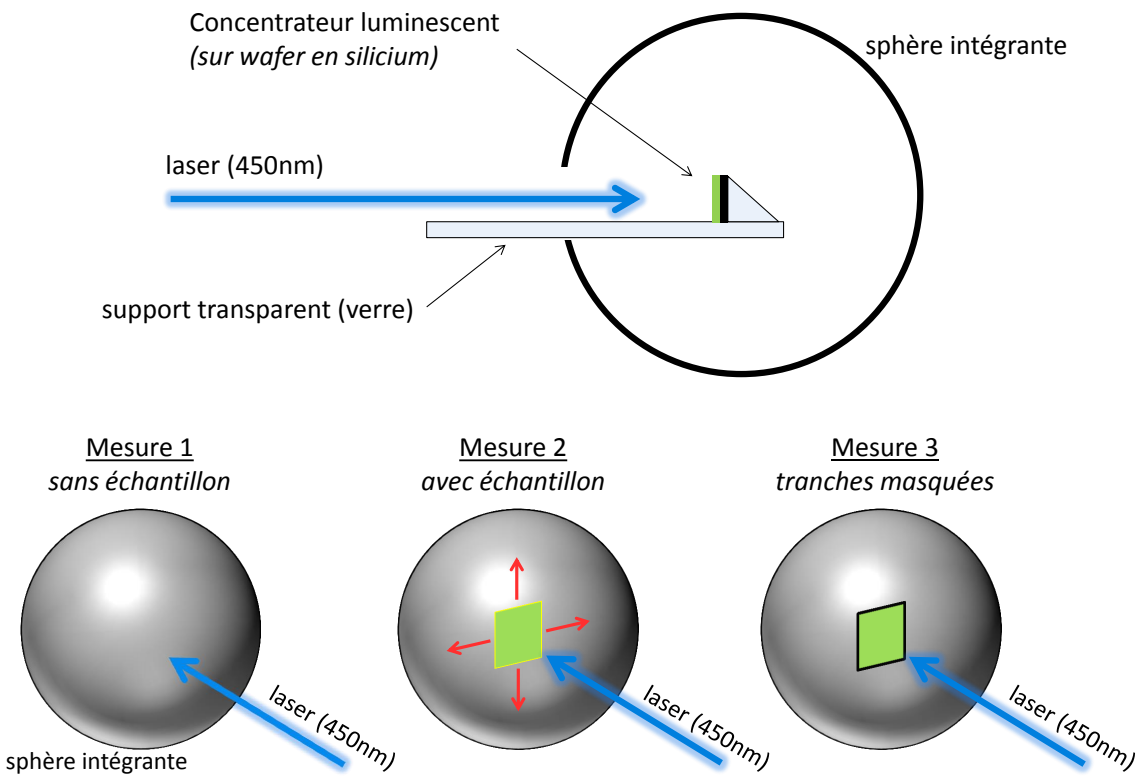


FIGURE *3.13 – En haut, schéma du montage de mesure du facteur de concentration d'un concentrateur en couche mince sur wafer. En bas, représentations des trois étapes de mesures nécessaires au calcul du facteur de concentration.*

La mesure a été réalisée sur un concentrateur clivé de $6mm \times 6mm$ et nous a permis d'aboutir à un facteur de concentration $C = 4,6$. Cette valeur se rapproche de la valeur $C_{simul} = 4,9$ obtenue grâce à la simulation de tracé de rayon effectuée lors du design de la structure.

3.2.2 Caractérisation par mesures de spectres d'excitation

3.2.2.1 Montage expérimental

L'idée de cette méthode repose sur l'observation de l'évolution du signal émis en sortie de guide résultant d'une part de son excitation directe et d'autre part de son excitation indirecte par le biais du concentrateur auquel il est associé. Un moyen efficace de procéder est d'exciter l'ensemble de la structure à des longueurs d'onde différentes, les spectres d'absorption du pyrrométhène 597 et de la coumarin 153 étant suffisamment distincts comme nous pouvons le voir sur la figure 3.14. Ainsi une excitation à $410nm$ excitera exclusivement le concentrateur dont l'émission sera absorbée par le guide accolé, et à l'inverse une excitation à $530nm$ excitera uniquement le guide. Comparer la mesure du

signal émis par le guide dans les deux cas pour une même densité de puissance de pompe nous donne ainsi directement l'apport d'une excitation indirecte par le concentrateur.

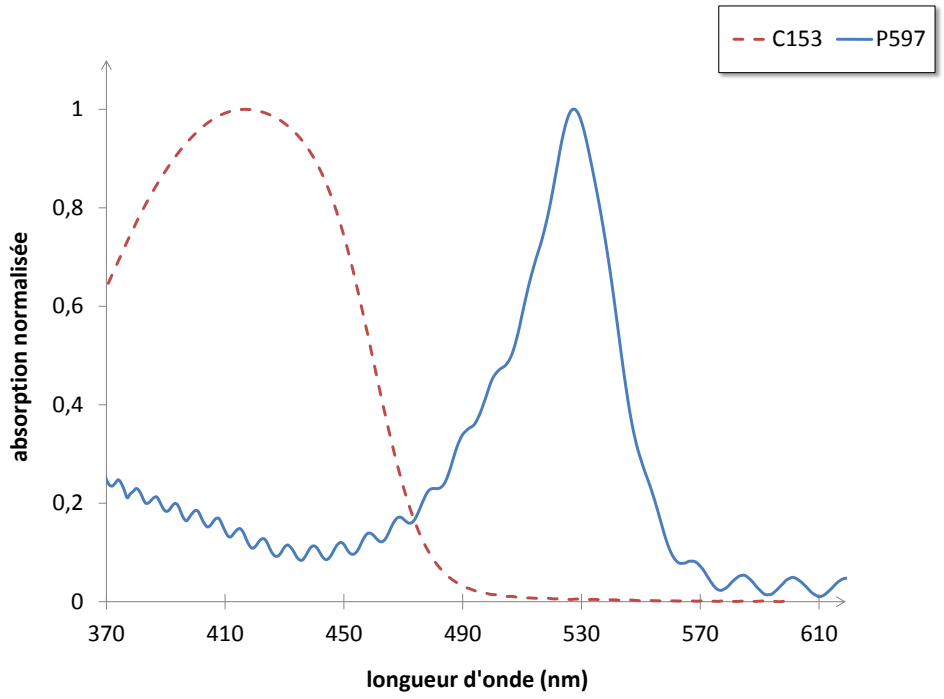


FIGURE *3.14 – Mise en évidence du recouvrement faible entre le spectre d'absorption du pyrrométhène 597 et de la coumarin 153.*

En pratique la mise en place de notre expérience représentée en figure 3.15 repose en premier lieu sur la source d'excitation qui consiste en une lampe blanche suivie d'un monochromateur piloté informatiquement ce qui nous a permis de procéder à un balayage de $340nm$ à $600nm$ par pas de $5nm$. Cette flexibilité offre entre autres la possibilité de repérer l'évolution de la réponse de notre structure sur l'ensemble du spectre d'excitation faisant ainsi apparaître une longueur d'onde optimale d'excitation.

Le signal d'excitation a été contrôlé à l'aide du spectromètre GLX10 de la sphère intégrante. L'intensité de la lumière en sortie de monochromateur variant avec la longueur d'onde sélectionnée, il sera nécessaire de corriger nos mesures pour les ramener à une puissance incidente constante (cela revient simplement à calibrer notre dispositif lampe blanche/monochromateur).
Le signal transmis en sortie de monochromateur est filtré à l'aide d'une fente réglable permettant de contrôler la taille de la zone exposée de notre échantillon. Ceci nous permettra de réaliser des expositions partielles de notre microstructure. Cette fente est ensuite imagée sur l'échantillon par une imagerie 2f-2f : le réglage de la taille de la fente correspond ainsi directement à la dimension de la zone éclairée.
Pour finir, le signal en sortie de guide est mesuré à l'aide d'un spectromètre fibré [177] (Ocean optics USB2000+) permettant de facilement réaliser le filtrage spectral de la lumière émise par le guide de la lumière diffusée issue du concentrateur.

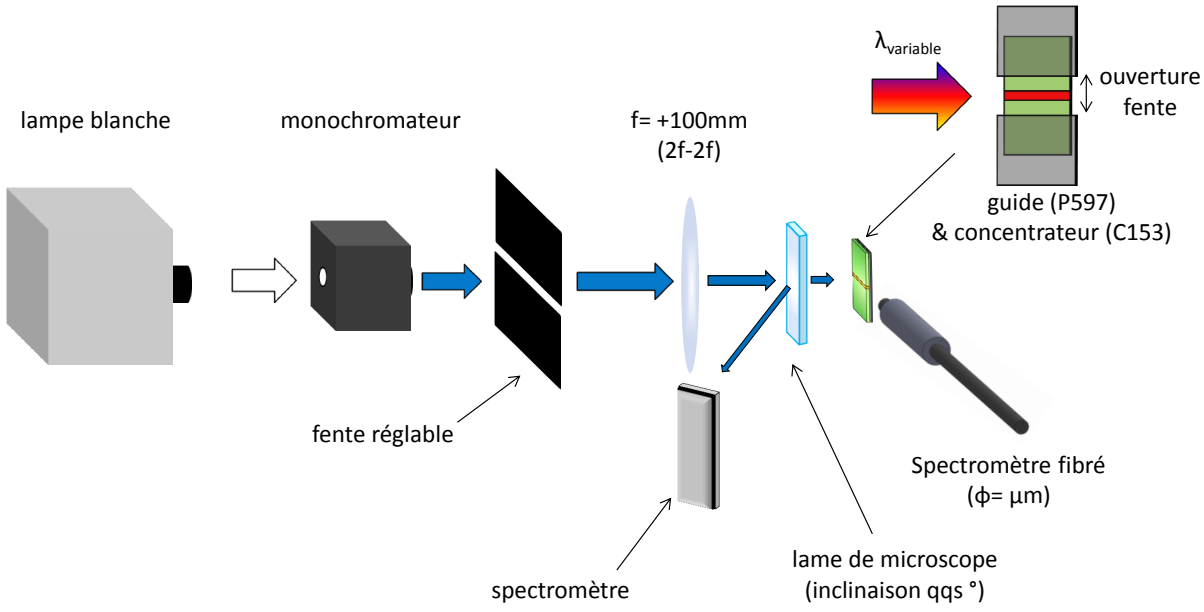


FIGURE *3.15 – Montage de l'expérience permettant la mesure de la courbe d'excitation du guide en SU-8 dopé en pyrrométhène 597 accolé à un (ou deux) concentrateur en PMMA dopé en coumarin 153.*

3.2.2.2 Résultats

L'obtention de spectres d'excitation par le montage décrit précédemment repose sur le traitement des deux signaux que sont le signal d'excitation incident et le signal en sortie de guide. Ces signaux sont traités selon le diagramme 3.16. On rappellera que le signal dont nous souhaitons observer l'évolution est l'émission du guide qui peut être attendue autour du spectre d'émission du pyrrométhène 597.

La courbe présentée en figure 3.17 est obtenue à partir d'un guide d'une largeur $l_G = 25\mu m$, d'une longueur $L_G = 12mm$, et d'une épaisseur $e = 9,6\mu m$. Ce guide est entouré de deux concentrateurs de longueurs non définies. En effet, la structure n'est clivée que selon les axes des faces d'entrée et de sortie du guide, les concentrateurs n'étaient donc pas physiquement délimités (voir schéma en figure 3.17). La taille de la surface exposée était néanmoins contrôlée par l'ouverture de notre fente de façon à ce que chaque concentrateur ne soit excité que sur une longueur $L_C = 1mm$, nous plaçant ainsi dans une configuration proche d'une future excitation par LED.

La figure 3.17 comporte trois courbes que sont la courbe d'excitation de notre structure concentrateur/guide, l'absorption de la coumarine C153 (dopant du concentrateur), et la courbe d'absorption du pyrrométhène 597 (dopant du guide). Les courbes d'absorption qui représentent la quantité de rayonnement absorbé pour chaque longueur d'onde par nos colorants ont ici été ajustées au spectre d'excitation (ces courbes ont été mesurées séparément et seule leur forme nous intéresse ici). Ce dernier représente la réponse de l'association concentrateur/guide à chaque longueur d'onde d'excitation (on rappelle que l'on balaie pas à pas l'ensemble du spectre $[370, 570]nm$ grâce à notre monochromateur). La première caractéristique que l'on peut noter est la très bonne superposition des spectres d'absorption de nos deux colorants (C153 et P597) avec la courbe d'excitation elle-même.

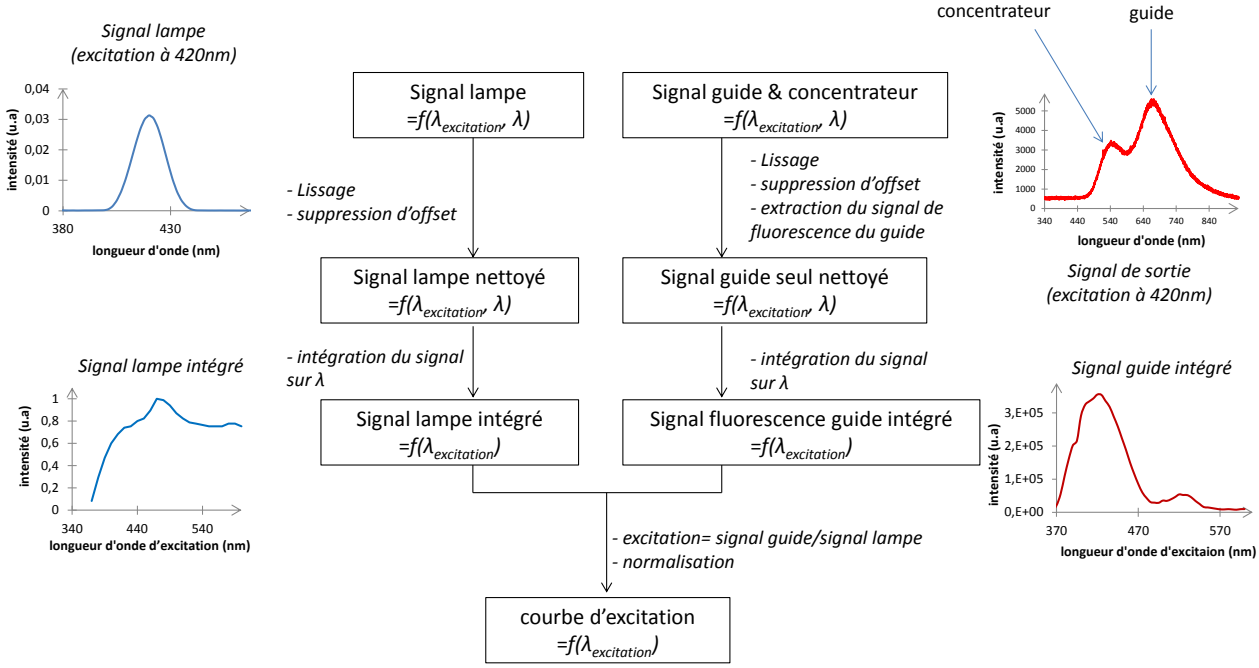


FIGURE 3.16 – *Traitement numérique des signaux pour l'obtention de la courbe d'excitation*

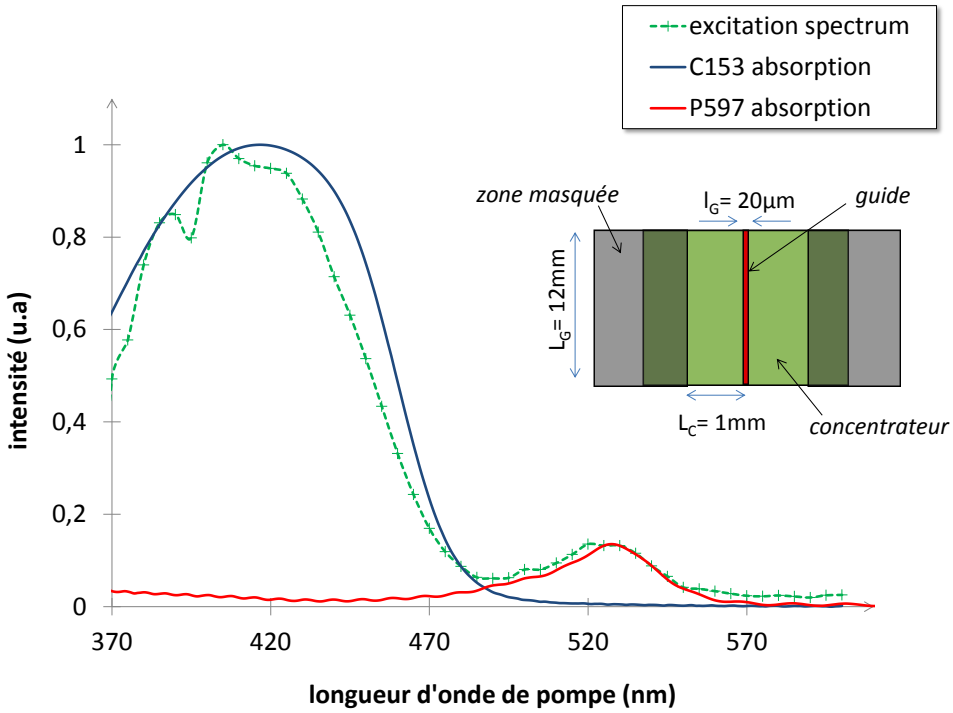


FIGURE 3.17 – *Courbes d'excitation obtenues pour un guide de largeur $l_G = 20\mu m$ et de longueur $L_G = 12mm$ entouré de deux concentrateurs de longueur $L_C = 1mm$. Un schéma de la structure excitée est aussi proposé.*

Le maximum du spectre d'excitation autour de $405nm$ correspond ainsi au pompage des concentrateurs dont l'émission permet ensuite l'excitation du guide. Le deuxième maximum se situe lui autour de $530nm$ et correspond au pompage direct du guide comme en atteste la correspondance de cette portion du spectre d'excitation avec l'absorption du P597. Nous pouvons remarquer des oscillations du spectre d'excitation particulièrement marquées vers $490nm$ qui sont en fait des interférences e Fabry-Pérot dans la couche mince du concentrateur. On mesure en effet un intervalle d'environ $15nm$ (approximatif du fait du pas de $5nm$ utilisé pour nos mesures) entre les maxima, ce qui correspond à une épaisseur $e \approx 5\mu m \pm 3\mu m$ ($\approx 6,5\mu m$) d'après la relation (relation classique d'optique physique [178]) :

$$e = \frac{\lambda^2}{2\Delta\lambda} \tag{3.9}$$

Nous ne nous intéresserons pas à ce phénomène ici.

Evaluons maintenant le ratio des maxima à $405nm$ et $530nm$ afin de quantifier l'apport du pompage indirect du guide par le concentrateur vis à vis de son pompage direct par la lampe blanche :

$$\frac{P_{indirecte}}{P_{directe}} = 7,5 \tag{3.10}$$

Avec $P_{indirecte}$ le signal de fluorescence émis par le guide pour une excitation à $405nm$ de la structure, et P_{direct} le signal de fluorescence suite à une excitation à $530nm$.
Le pompage indirect par concentrateur est donc nettement plus efficace puisque pour notre guide de $20\mu m$ pompé par deux concentrateurs de $1mm$ le signal mesuré est $7,5$ fois plus élevé dans le bleu que dans le rouge, soit $7,5$ fois plus élevé en pompage indirect qu'en pompage direct. Ces valeurs nous donnent l'efficacité réelle du concentrateur inséré dans l'ensemble de la structure mais ne correspondent pas aux grandeurs standards des études sur les concentrateurs luminescents.
Nous allons donc maintenant essayer de retrouver le facteur de concentration C du concentrateur en couche mince de PMMA dopé C153 à partir du ratio $P_{indirecte}/P_{directe}$ évalué précédemment. En notant D_{inc} la densité de puissance incidente (densité de puissance de la lampe blanche que l'on prendra constante avec λ), et en reprenant les notations introduites rappelées en figure 3.3 pour décrire la géométrie de notre système (L_C la longueur du concentrateur, L_G la longueur du guide, l_G la largeur du guide, et e son épaisseur), nous pouvons calculer $P_{abs\ directe}$ la puissance absorbée par illumination directe du guide à la longueur d'onde $\lambda_g = 530nm$ (avec α_g le coefficient d'absorption linéique associé au dopage du guide en P597) :

$$P_{abs\ directe} = D_{inc} \times L_G l_G \times (1 - e^{-\alpha_g(\lambda_g)e}) \tag{3.11}$$

En attribuant un facteur K regroupant la conversion à l'intérieur du guide, le guidage, les éventuelles pertes linéiques, ainsi que les pertes à la sortie du guide, la puissance $P_{directe}$ en sortie de guide est alors :

$$P_{directe} = K \times P_{abs\ directe} \tag{3.12}$$

En nous intéressant maintenant à une illumination par le concentrateur, nous pouvons commencer par calculer la puissance absorbée à la longueur d'onde $\lambda_{conc} = 405nm$ par les

concentrateurs $P_{abs\ conc}$:

$$P_{abs\ conc} = 2 \times D_{inc} \times L_G L_C \times (1 - e^{-\alpha_{conc}(\lambda_{conc})e}) \tag{3.13}$$

Avec α_{conc} le coefficient d'absorption linéique du concentrateur dopé C153.
La puissance $P_{abs\ indirecte}$ qui est alors absorbée par le guide s'exprime selon la relation suivante :

$$P_{abs\ indirecte} = P_{abs\ conc} \times C_{eff} \times \frac{e}{L_C} \times (1 - e^{-\alpha_g(\lambda_{em\ conc})l_G}) \tag{3.14}$$

Avec $\lambda_{em\ conc}$ la longueur d'onde moyenne du spectre d'émission du concentrateur luminescent.
Le facteur de concentration noté ici C_{eff} contient l'ensemble du transfert de l'émission du concentrateur vers le guide c'est à dire aussi le comportement à l'interface PMMA/SU-8. C_{eff} est donc à différencier du facteur de concentration C traditionnel qui repose sur une sortie à l'air libre. Nous pouvons par ailleurs rappeler que l'absorption de l'émission du concentrateur par le guide se fait sur la largeur l_G de ce dernier et non sur son épaisseur e.
La puissance en sortie de guide $P_{indirecte}$ est alors :

$$P_{indirecte} = K \times P_{abs\ indirecte} \tag{3.15}$$

Finalement le rapport de la puissance émise par le guide suite à un pompage indirect par le concentrateur sur la puissance émise par une excitation directe par la lampe est :

$$\frac{P_{indirecte}}{P_{directe}} = 2C_{eff}\frac{e}{l_G} \times \frac{(1 - e^{-\alpha_{conc}(\lambda_{conc})e})(1 - e^{-\alpha_g(\lambda_{em\ conc})l_G})}{(1 - e^{-\alpha_g(\lambda_g)e})} \tag{3.16}$$

Dans notre cas, en observant l'évolution du décalage spectral du spectre de la coumarin 153 lié à la réabsorption (figure 3.18), nous pouvons calculer une longueur d'onde moyenne d'émission $\lambda_{conc} = 532nm$. Le maximum d'émission du guide par excitation directe étant associé à une excitation à $\lambda = 530nm$, il est légitime de faire l'approximation $\lambda_{conc} = \lambda lampe$. La forme pavé du guide de largeur $l_G = 25\mu m$ et d'épaisseur $e = 9,6\mu m$ induit une différence de distance d'absorption $l_G = 2,6e$ entre une absorption sur l'épaisseur et une absorption sur sa largeur. Ainsi bien qu'on ait une absorption totale de l'émission du concentrateur sur la largeur de $25\mu m$, ce n'est pas le cas sur l'épaisseur comme l'a montré une mesure par réflexion effectuée sur la structure guide/CYTOP/wafer[6] à l'aide d'un laser $Nd{:}YAG$ doublé en fréquence à $532nm$. L'absorption totale s'élève ainsi à 81% du signal incident cette valeur correspondant l'absorption du signal en 1 passage ainsi que la proportion absorbée après réflexion par le couple wafer/CYTOP. Le rapport d'absorption dans le guide peut donc être ramené à :

$$\frac{(1 - e^{-\alpha_g(\lambda_{em\ conc})l_G}}{(1 - e^{-\alpha_g(\lambda_g)e})} = \frac{1}{0,81} \tag{3.17}$$

Nous pouvons compléter notre calcul par la mesure d'absorption effectuée sur le film de PMMA dopé C153 à $1,5\%$ qui donnait une absorption de 70% du signal sur un passage.

6. Cette mesure qui consiste en fait en une mesure de signal par réflexion, nous a aussi permis d'évaluer le coefficient de réflexion en puissance du couple CYTOP/wafer à une valeur $R_{CYTOP/wafer} = 0.31$.

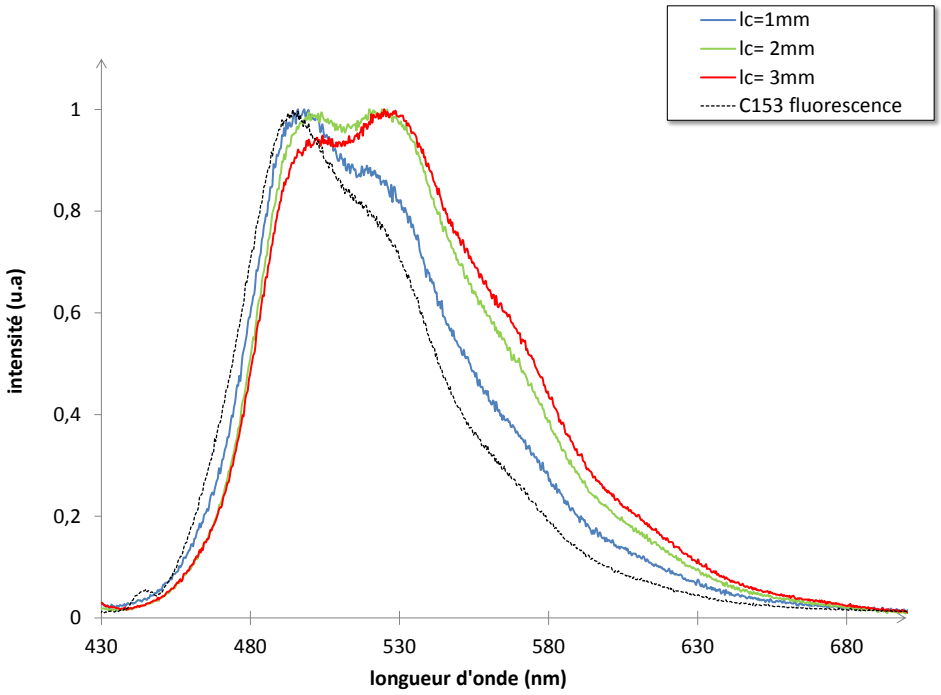


FIGURE *3.18 – Evolution du spectre en sortie de concentrateur en fonction de la longueur de concentrateur excitée L_C. La réabsorption de l'émission de la C153 au cours de sa propagation dans le concentrateur induit un très net décalage du spectre vers les grandes longueurs d'onde.*

En considérant le facteur $R_{CYTOP/wafer} = 31\%$ mesuré à $532nm$ et en supposant un comportement similaire à $405nm$, l'absorption totale du concentrateur peut être évaluée à $A_{405nm} = 77\%$. Le rapport de l'ensemble des proportions d'absorption a finalement pour valeur $0,77/0,81$ soit un facteur $0,95$.
En isolant finalement C_{eff} on obtient :

$$C_{eff} = 0.5 \frac{P_{indirecte}}{P_{directe}} \frac{l_G}{e} \frac{1}{0,95} \tag{3.18}$$

La valeur obtenue pour le guide de $20\mu m$ est ainsi de $C_{eff} \approx 10,3$ qui correspond donc à la valeur du facteur de concentration du concentrateur intégré au guide qu'il excite. Cette valeur est un maximum d'efficacité du concentrateur qui a lieu pour une excitation à $\lambda = 405nm$, or si l'on souhaite rapprocher cette valeur du facteur de concentration mesuré précédemment en sphère intégrante il est nécessaire de considérer plutôt le rapport obtenu pour une excitation à $450nm$. A partir de notre spectre d'excitation en figure 3.17, on relève une intensité (u.a) émise de $0,53$ pour une excitation à $450nm$ (contre 1 à $405nm$) ce qui permet d'évaluer $C_{eff}(450) = 5,4$.
De plus, le facteur de concentration $C = 4,6$ mesuré en sphère intégrante est associé à une longueur de concentrateur $L_C = 6mm$ contre $L_C = 1mm$ dans le cadre de l'étude d'excitation. Le facteur C_{eff} doit de nouveau être extrapolé pour une excitation d'un concentrateur de longueur $L_C = 6mm$. En nous basant sur l'évolution du facteur de concentration avec la longueur L_C du concentrateur simulée (figure 3.8) on relève un facteur $1,8$ entre le facteur de concentration pour $6mm$ de concentrateur et celui pour

$1mm$. En appliquant ce facteur au calcul de C_{eff} on obtient, pour $L_C = 6mm$, la valeur suivante :

$$C_{eff} = 8,6$$

Le facteur de concentration estimé du couple concentrateur/guide est presque deux fois supérieur au facteur de concentration C du concentrateur. Ceci peut s'expliquer en partie par l'adaptation d'indice qui permet de récupérer les rayons piégés [7] mais comme nous l'avons mentionné plus tôt, la vidange par le substrat en CYTOP limite cet effet. Nous devons aussi reconnaître la faible précision de notre calcul en raison des multiples hypothèses simplificatrices utilisées. On mentionnera notamment l'hypothèse implicite qui a été faite sur la qualité des tranches du concentrateur réalisé. En effet, bien que le clivage apparaisse comme propre au microscope optique, il reste difficile d'en conclure que nous sommes en présence d'un concentrateur aux tranches parfaitement définies permettant un guidage optimal dans les trois dimensions comme pouvaient l'être les tranches des monocristaux de Ce:YAG étudiés au chapitre précédent.

3.2.3 Visualisation des limites utiles de dimensionnement

La section précédente nous a permis de mettre en évidence l'efficacité du concentrateur en tant qu'intermédiaire d'excitation mais ne nous donne pas les optima de dimensionnement du module dont la connaissance est indispensable pour répartir nos LED le plus efficacement possible. En effet, la première prévision simulée affichait clairement une saturation du facteur de concentration au-delà d'une longueur L_C de quelques millimètres. L'adaptation du montage expérimental d'obtention de la courbe d'excitation nous a permis d'avoir accès facilement aux deux paramètres de dimensionnement que sont la longueur utile de concentrateur et la longueur utile du dispositif, longueur qui correspond directement à la longueur du guide.

3.2.3.1 Longueur utile de concentrateur

Afin d'obtenir une mesure de l'influence de la longueur du concentrateur sur le signal émis par le guide, le montage initial est complété par l'introduction d'une lame de rasoir montée sur translation au niveau de la fente initiale. La translation de cette lame permet ainsi de faire varier directement la taille du concentrateur comme schématisé sur la figure 3.19. La mesure a été effectuée sur le guide $20\mu m$ éclairé sur toute sa longueur $L_G = 12mm$ et excité par un seul concentrateur dont la longueur L_C est le paramètre modifié.

L'évolution mesurée de la fluorescence en sortie de guide (figure 3.20) présente logiquement une allure similaire à la simulation du facteur de concentration réalisée précédemment 3.8. Un modèle exponentiel de l'intensité normalisée mesurée $I = f(L_C)$ peut

7. En reprenant le calcul du pourcentage de rayons piégés par réflexion totale interne présenté dans le chapitre 2 et appliqué ici au cas du PMMA d'indice $n_{PMMA} = 1,51$, on obtient un pourcentage de rayon piégé $\eta_{pig} = 25\%$, autrement dit près d'un quart de la puissance émise au sein du concentrateur en PMMA est potentiellement piégé à l'intérieur.

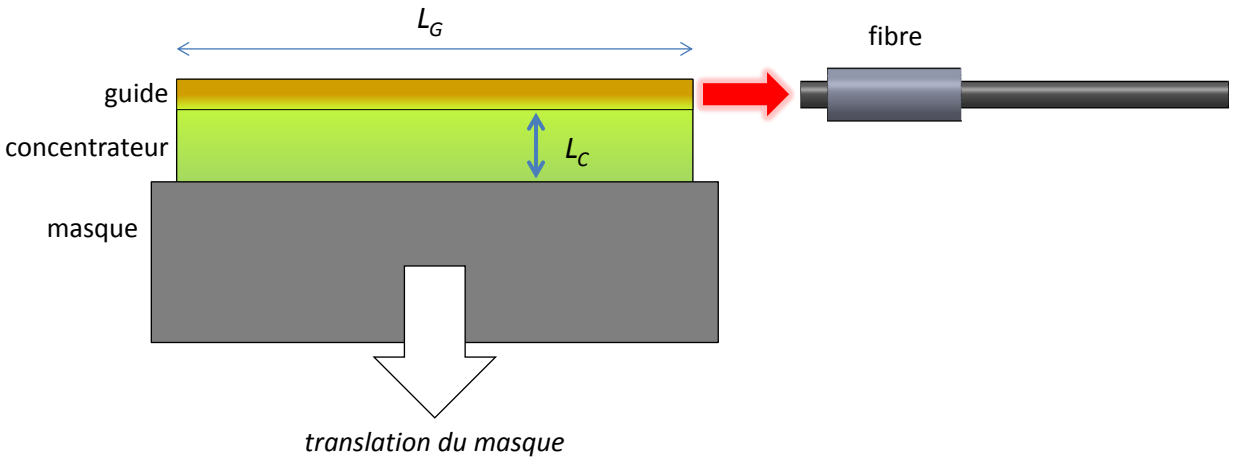


FIGURE *3.19 – Schéma de principe du montage expérimental de mise en évidence de la limite de longueur utile de concentrateur L_C.*

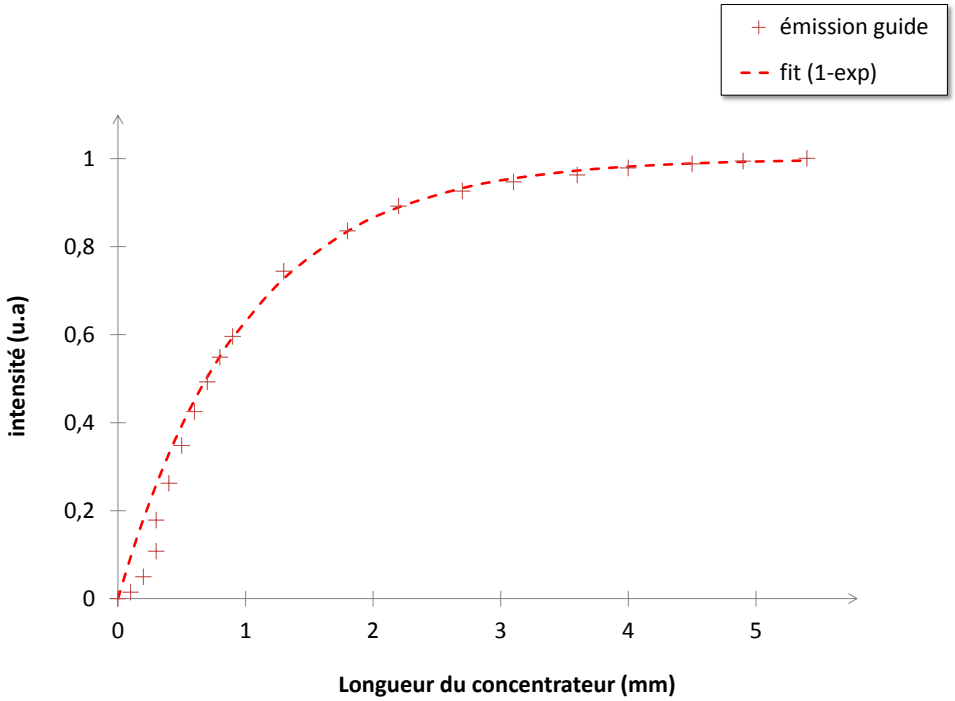


FIGURE *3.20 – Courbe normalisée d'évolution du signal en sortie du guide en fonction de l'accroissement de la longueur L_C d'un seul concentrateur excité. La longueur de guide est constante avec $L_G = 12mm$.*

être parfaitement ajusté à notre courbe expérimentale selon la relation :

$$I = 1 - e^{-L_C/L_{utile}} \tag{3.19}$$

Avec "L_{utile}" notre paramètre ajustable valant ici $1mm$. On retrouve ainsi la présence d'une saturation de la fluorescence au-delà d'une longueur utile de concentrateur excité $L_{Cutile} = 1mm$ (critère à 63% de la valeur de saturation). Comme nous l'avions anticipé à l'aide des simulations, une utilisation de notre structure au maximum de ces performances nécessiterait un pompage sur $L_C = 4mm$ mais les efforts d'architectures ainsi que le coût

supplémentaire semble relativement excessif quand on considère le faible gain encore accessible. Cette courbe nous permet aussi de prévoir quel serait le maximum d'efficacité du couple concentrateurs/guide vis à vis des géométries mesurées.
Afin de compléter cette mesure nous avons mis en place un montage similaire pour mesurer la longueur utile L_G du dispositif.

3.2.3.2 Longueur utile de guide excité

Comme schématisé sur la figure 3.21, nous nous sommes placés dans les conditions expérimentales de la mesure de courbe d'excitation effectuée sur le guide $20\mu m$, c'est à dire l'excitation d'un guide par deux concentrateurs de longueur $L_C = 1mm$. La longueur L_G de la structure est modifiée par translation d'une lame de rasoir dans la direction perpendiculaire à l'étude précédente.

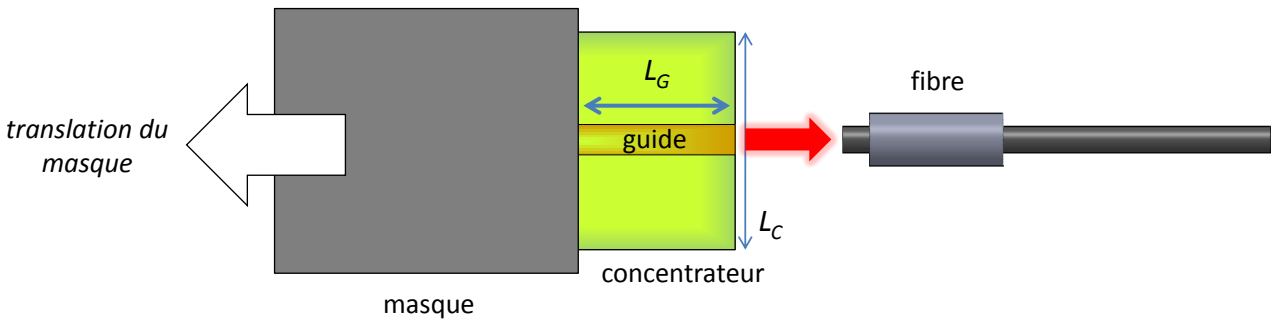


FIGURE *3.21 – Schéma de principe du montage expérimental de mise en évidence de la limite de longueur utile de guide excité L_G.*

La courbe d'évolution obtenue (fig 3.22) présente la encore une excellente correspondance avec le modèle 3.19 mais cette fois caractérisant la longueur utile de guide qui vaut $L_{Gutile} = 2,2mm$ (à 63%). Alors que la saturation précédente était entièrement liée à la propagation de la fluorescence de la coumarin dans le concentrateur, la saturation observée ici expose une limite du guide en SU8 dopé P597. Elle traduit un défaut de propagation de la fluorescence du pyrrométhène dans le guide qui peut provenir d'un défaut de confinement ainsi qu'à des pertes à la propagation comme nous l'avons déjà observé dans le chapitre 1 lors de l'étude de barreaux massifs de SU8. Nous aurons par la suite l'occasion de mesurer plus précisément les pertes associées à notre guide lors de l'étude du seuil d'ASE de la structure.
Au-travers du résultat de cette mesure nous pouvons constater que l'excitation du guide $20\mu m$ obtenue lors de l'établissement de la courbe d'excitation était réalisée largement au-delà du maximum de longueur utile L_G du couple concentrateurs/guide puisque l'excitation avait lieu sur 12mm de long. Nous pouvons aussi noter que le circuit de LED étudié au chapitre 1 permet une excitation sur 9mm c'est à dire approximativement la longueur

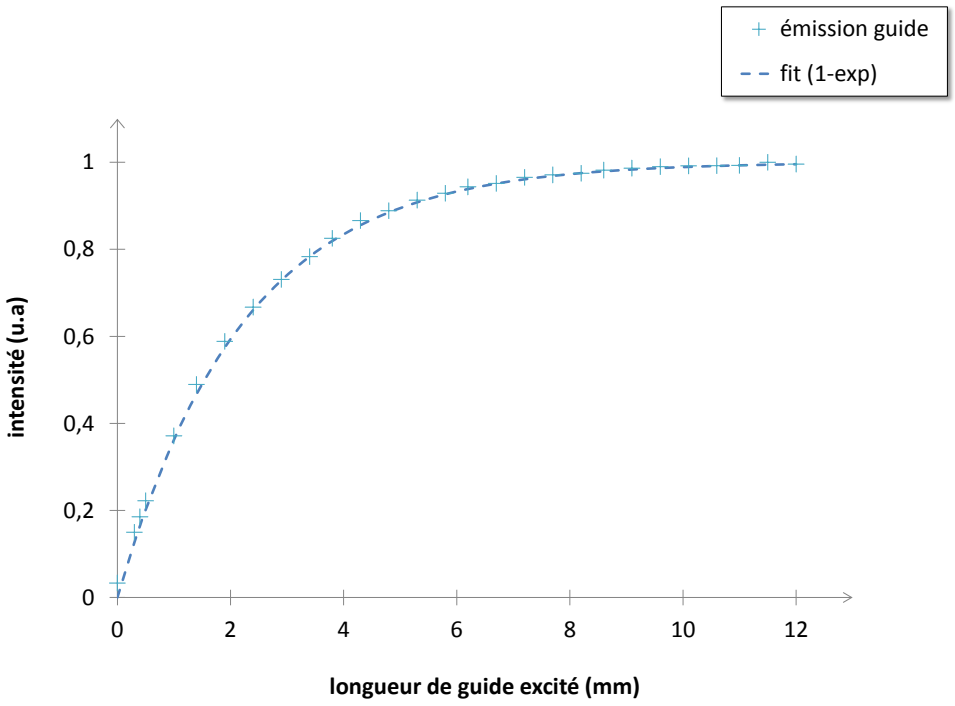


FIGURE *3.22 – Courbe normalisée d'évolution du signal en sortie de guide en fonction de l'accroissement de la longueur L_G du concentrateur. Le guide est excité par 2 concentrateurs de longueur fixe identique $L_C = 1mm$.*

de saturation de la fluorescence du guide.

Arrivé au terme de la caractérisation de l'efficacité de notre architecture il nous est possible d'envisager les paramètres nécessaires à l'obtention des performances maximales accessibles.
La surface d'excitation devrait ainsi consister en deux concentrateurs de longueurs $L_{Cmax} = 4mm$ et de longueur $L_{Gmax} = 9,5mm$. D'après la courbe 3.20, passer de $1mm$ de concentrateur à $4mm$ de concentrateur permettrait d'augmenter l'intensité émise par le guide d'un facteur $1,55$. Nous pourrions alors espérer une augmentation du rapport $\frac{P_{indirecte}}{P_{directe}} = 7,5$ à $11,6$.
Par ailleurs, une optimisation de réalisation est encore réalisable de manière à avoir un guide d'épaisseur égale à celle du concentrateur permettant d'éviter un accroissement de la face de sortie du concentrateur (passant ici d'une hauteur de $6,5\mu m$ à près de $9,6\mu m$). Sans avoir d'impact sur la quantité de fluorescence générée, cette optimisation permettrait d'augmenter la densité de puissance accessible (ici d'un facteur $\approx 1,5$), la densité de puissance étant un paramètre fondamental vers le passage à une architecture laser.
La section suivante présentera ainsi les premiers résultats d'une étude permettant de voir les performances actuelles de notre design dans l'idée de l'obtention d'un effet laser.

3.3 Recherche d'émission spontanée amplifiée

L'architecture telle que nous l'avons définie et réalisée dans la section précédente ne comporte pas de cavité et n'est donc pas en tant que telle une architecture laser. Les résultats de l'étude que nous présentons ici repose donc sur la recherche d'un phénomène d'émission spontanée amplifiée (ASE).

3.3.1 Mesure des pertes à la propagation dans le guide

Une étape préalable au pompage de la structure est la caractérisation du milieu amplificateur et donc ici du guide en SU-8 dopé à $0,4\%$ de pyrrométhène 597. Nous avons choisi pour cela de réaliser une mesure de pertes via l'évolution de la fluorescence du guide pour une excitation ponctuelle que l'on éloigne progressivement de la sortie guide. Le faisceau d'excitation provient d'un laser Nd:YAG doublé en fréquence délivrant donc un faisceau de pompe à 532nm. Il est mis en forme à l'aide du montage schématisé sur la figure 3.23a dont les éléments principaux sont un premier bloc comportant une lame $\lambda/2$ suivie d'un cube séparateur le tout permettant de contrôler la puissance de pompe incidente. Ce dispositif est suivi de deux lentilles permettant d'agrandir le faisceau et de le recollimater avant de l'orienter grâce à deux miroirs de renvois (HR à 532nm). Un dernier bloc permet de transformer le faisceau gaussien en une ligne de pompe, nécessaire au pompage transverse du guide, grâce à une lentille cylindrique. La forme de la ligne finale mesurée à l'aide d'une caméra WincamD possède un waist de $38\mu m$ dans la plus petite dimension, pour $3,5mm$ dans la grande dimension. Ce profil permet de pomper le guide sur toute sa largeur et de façon homogène sur environ la moitié de sa longueur ce qui correspond à la longueur utile constatée expérimentalement dans la section précédente. Ce dispositif sera utilisé dans la suite pour rechercher le seuil d'ASE de notre structure.
La mesure des pertes du guide ne nécessitant qu'une excitation ponctuelle, la ligne crée est tournée de 90° de façon à n'exciter le guide que sur une surface $2 \times 38 \times l_G$, soit $1,65.10^3\mu m^2 << S_{Guide}$. Afin d'avoir un maximum de contrôle sur les conditions expérimentales, l'échantillon est monté sur une translation sur laquelle est directement placé notre détecteur (ici un spectromètre fibré). L'échantillon est alors translaté de façon à connaître parfaitement les positions des excitations successives par la ligne de pompe fixée comme représenté sur le détail en figure 3.23b.

La courbe d'atténuation (figure 3.24) ainsi obtenue présente l'allure d'une décroissance exponentielle dont la longueur caractéristique est évaluée à $L_{carac} = 1,75mm$. On remarquera que cette fonction exponentielle correspond bien au modèle issu de l'équation différentielle suivante :

$$dI(z) = -\frac{1}{L_{carac}} I(z)dz \tag{3.20}$$

Evolution de I pour un milieu sans gain.
Nous aurions normalement dû retrouver la distance $L_{Gutile} = 2,2mm$ évaluée lors de l'étude de la limite utile de longueur de guide effectuée dans la section précédente mais nous obtenons ici une distance caractéristique légèrement plus faible signe de pertes plus importantes. Une explication possible est la dégradation progressive du dopant de notre

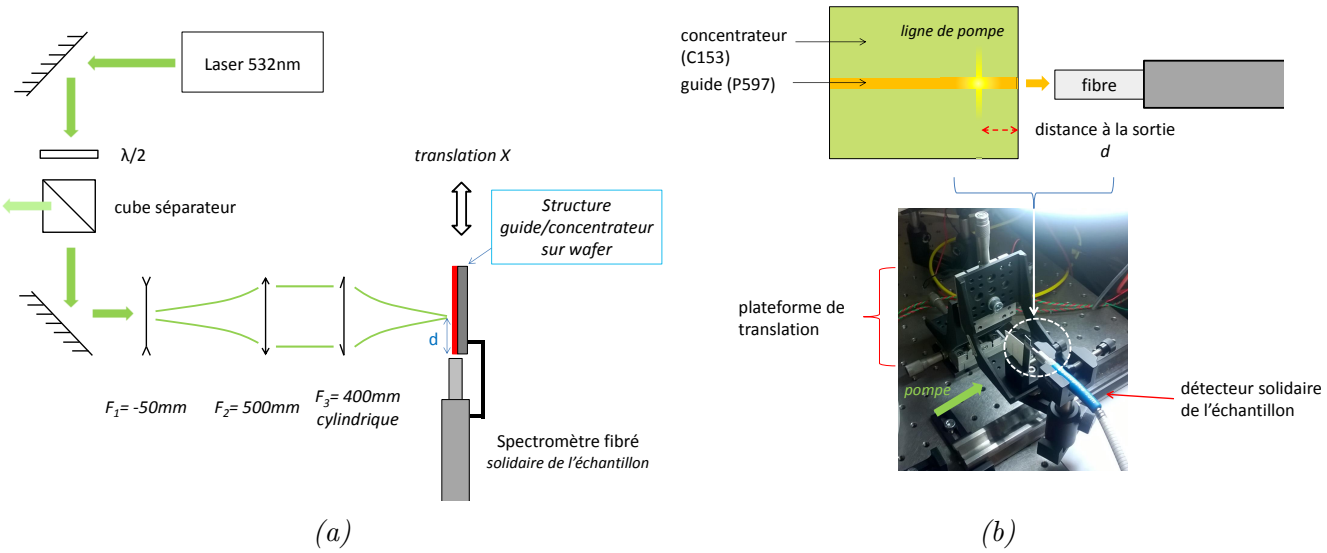


FIGURE *3.23 – a) Schéma du montage expérimental de mesure de l'atténuation à la propagation dans le guide de SU-8 dopé P597. b) Détail et visuel de la plateforme de translation de l'échantillon liée à un spectromètre fibré.*

guide suite aux expositions répétées nécessaires aux différentes mesures effectuées (dégradation qui peut par exemple se traduire par une modification des caractéristiques spectrales du pyrrométhène 597 dans le film de SU-8).
Ce résultat vient néanmoins conforter les ordres de grandeurs mesurés précédemment et donc le dimensionnement du dispositif pour un futur pompage à l'aide de notre circuit de LED.

3.3.2 Pompage de la structure complète

Avant de procéder à un pompage par LED ($\lambda_{LED} = 405nm$) nous avons utilisé le montage précédent afin de procéder à une excitation directe du guide par le laser à $\lambda_{laser} = 532nm$. $\lambda = 532nm$ correspondant d'une part au pic d'excitation directe du guide et d'autre part à la longueur d'onde moyenne de l'émission en sortie de concentrateur, la réponse du guide à cette longueur d'onde nous donnera une information directement interprétable de la possibilité d'un phénomène laser à l'aide d'un pompage par LED.
Afin d'adapter le montage utilisé pour la mesure d'atténuation, nous avons dans un premier temps réorientée la ligne de pompe de manière à la superposer sur le guide. La précision de l'alignement est vérifiée à l'aide d'une caméra Ueye couplée à une lentille de $100mm$ visible sur la figure 3.25. L'échantillon est éclairé à l'aide d'un éclairage complémentaire pour permettre une visualisation du guide en l'absence d'excitation, et l'alignement peut être réalisé en déplaçant l'échantillon monté sur la plateforme de translation déjà présentée.

La puissance incidente a été relevée à l'aide d'un énergie-mètre (Coherent) "J-10MT-10KHz" et complétée par la mesure du waist de la ligne de pompe effectuée précédemment afin d'obtenir la densité de puissance incidente sur le guide. En observant l'évolution des

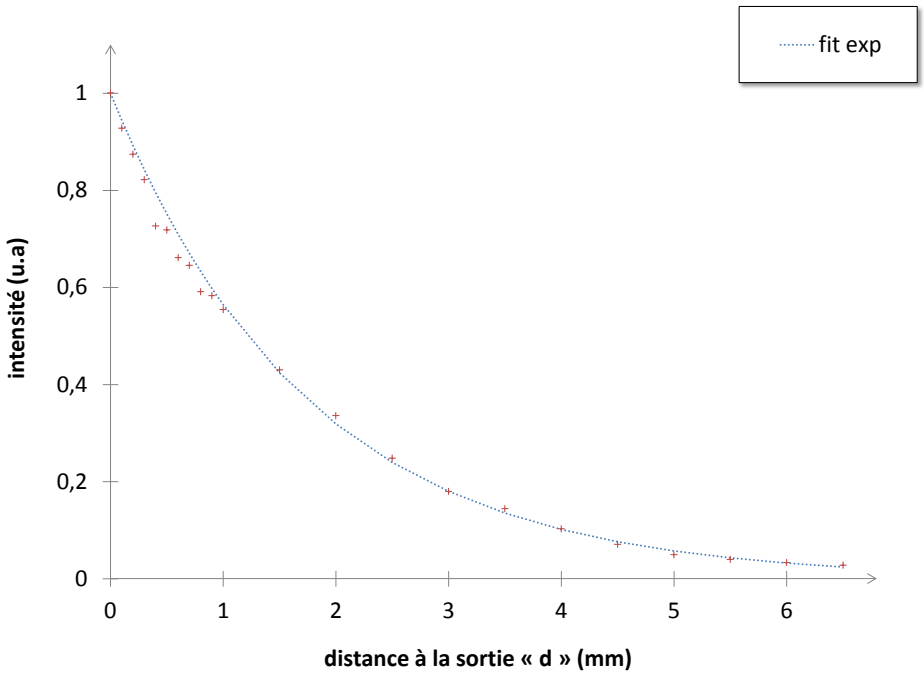


FIGURE 3.24 – *Courbe d'atténuation de la fluorescence du guide 20μm en fonction de la distance du point d'excitation par rapport à la sortie.*

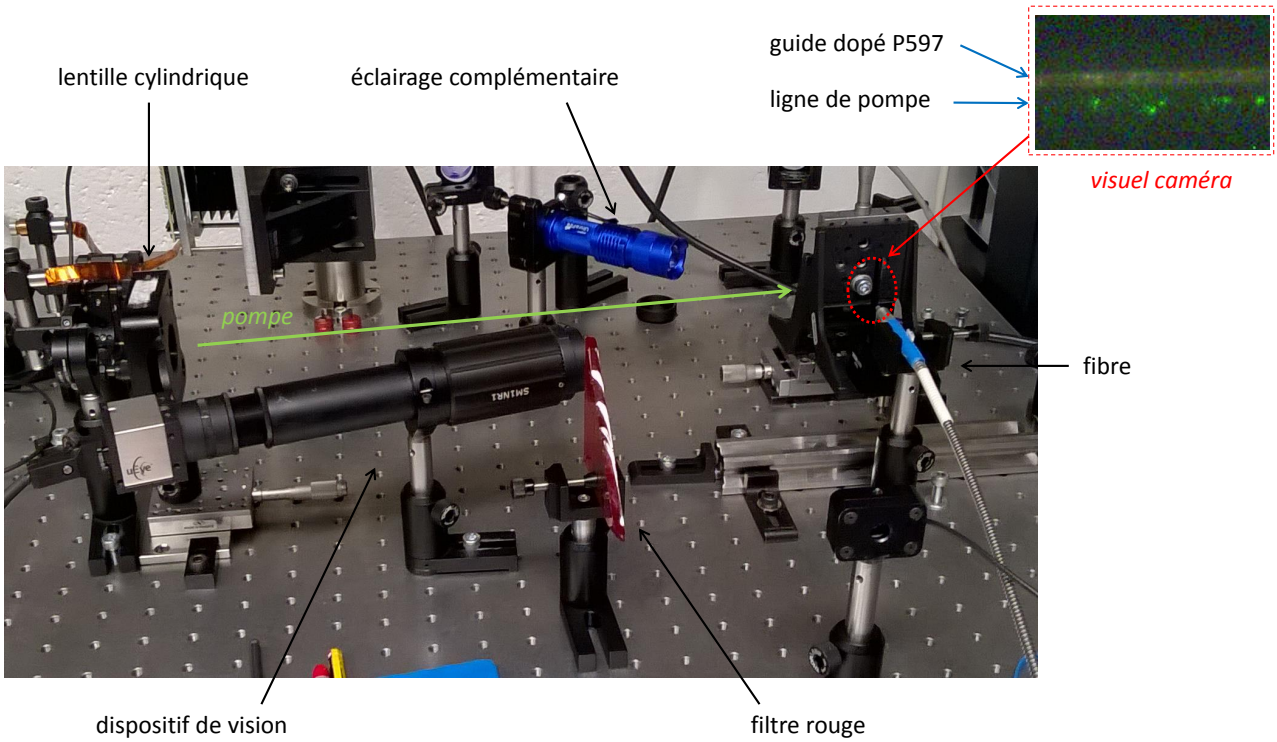


FIGURE 3.25 – *Dispositif de visualisation du contrôle de l'alignement de la ligne de pompe sur le guide SU-8 dopé P597.*

spectres présentés en figure 3.26, nous constatons d'une part un filtrage spectral lié au phénomène de réabsorption lors de la propagation dans le guide, ce filtrage se traduisant

par un affinement spectral par absorption des basses longueurs d'onde vis à vis du spectre de fluorescence du pyrrométhène 597 (dans une matrice SU-8). D'autre part, nous pouvons voir l'apparition d'émission spontanée amplifiée au-travers d'une bosse spectralement plus fine à l'intérieur du spectre de fluorescence.
En estimant l'apparition d'ASE autour de $E = 4\mu J$ incidents répartis sur une surface de pompe $S_{pompe} \approx 0.53mm^2$ pour des pulses de pompe de $T = 7ns$, la puissance crête de seuil d'ASE peut être évaluée à :

$$D_{seuil} = \frac{E}{S_{pompe} * T} \tag{3.21}$$

$$D_{seuil} = 110kW/cm^2 \tag{3.22}$$

La puissance crête de nos circuits de LED à $405nm$ étant de $D_{LED} = 1,4kW/cm^2$ nous constatons que nous sommes prêt de deux ordres de grandeur en dessous d'un éventuel seuil d'ASE en pompage par LED. Évaluons maintenant l'augmentation de densité de puissance apportée par le concentrateur.
Nous pouvons pour cela utiliser le facteur de concentration C_{eff} défini comme le rapport de la densité de puissance incidente sur le concentrateur en PMMA avec la densité de puissance transmise par la tranche de sortie à l'interface PMMA/SU-8, afin de calculer la densité de puissance transmise au guide à partir de nos LED. Ce coefficient est particulièrement adapté ici puisqu'il nous offre une estimation directe de la densité de puissance $D_{LED/concentrateur}$ d'excitation du guide par le concentrateur pompé par le circuit de LED :

$$D_{LED/concentrateur} = D_{LED} \times C_{eff} \tag{3.23}$$

En prenant la valeur $C_{eff} = 10,3$ évaluée à partir du spectre d'excitation mesuré sur notre guide excité par deux concentrateurs de $1mm$ (tels qu'il le serait par notre circuit de LED), nous calculons :

$$D_{LED/concentrateur} = 14,4kW/cm^2 \tag{3.24}$$

Comme l'a montré la discussion sur l'optimisation possible des paramètres de la structures pour une utilisation au maximum de ses performances, le facteur C_{eff} expérimentalement obtenu peut raisonnablement être augmentée d'un facteur $\approx 1,6$ en augmentant la longueur pompée du concentrateur. De plus, en adaptant parfaitement l'épaisseur du guide (ici de $9,6\mu m$) à l'épaisseur des concentrateurs luminescents ($6,5\mu m$), la surface de sortie peut également être divisée d'un facteur $1,5$ augmentant d'autant la densité de puissance en sortie de concentrateur. En sortie de concentrateur, la densité de puissance que l'on peut espérer idéalement atteindre avec notre système atteindrait :

$$D_{LED} = 34,5kW/cm^2 \tag{3.25}$$

$$\tag{3.26}$$

Même en utilisant notre architecture au maximum de ses capacités, les densités de puissances atteignables à partir de nos LED resteraient $3,3$ fois inférieurs au seuil nécessaire à l'apparition d'ASE dans notre structure.

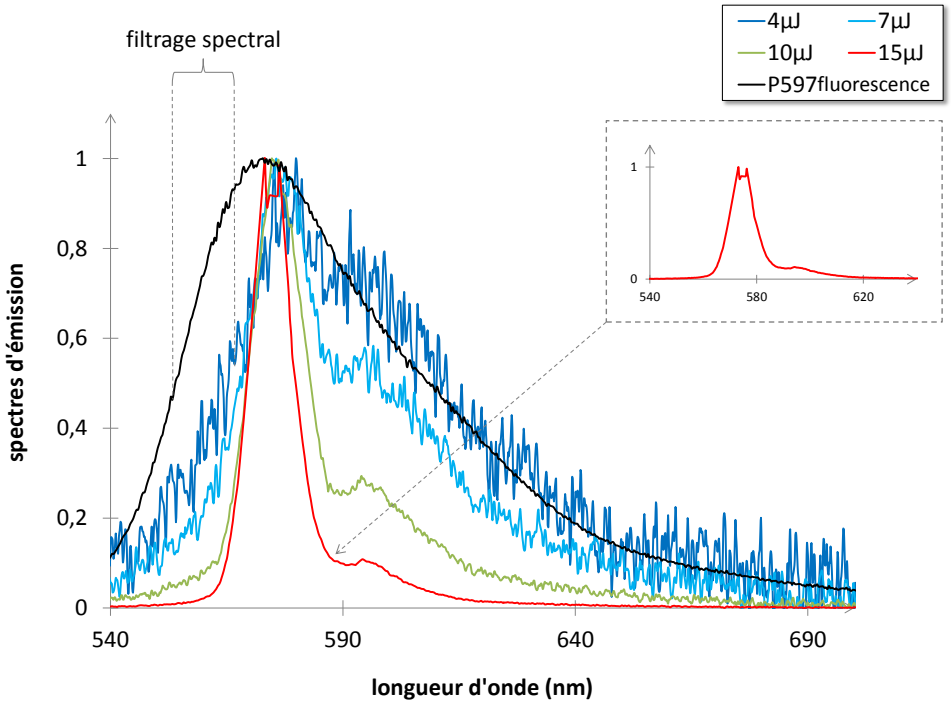


FIGURE *3.26 – Spectres mesurés en sortie d'un guide SU-8 dopé pyrrométhène 597 de longueur $L_G = 7mm$ pour différentes énergies de pompe incidente.*

3.4 Conclusion du chapitre

L'adaptation de l'excitation par LED associées à un concentrateur luminescent au pompage de structures micrométriques, dans notre cas un guide, nous a conduits en premier lieu à redéfinir un concentrateur efficace à ces échelles. Ainsi, afin d'obtenir une absorption efficace du rayonnement des LED sur quelques microns, nous avons choisi d'utiliser non plus un monocristal de $Ce{:}YAG$, mais plutôt un colorant laser (la coumarin 153) dissous dans une matrice polymère de PMMA. Une fois ce matériau concentrateur choisi, nous avons pu l'associer à la structure à exciter qui consistait en un guide en SU-8 dopé en pyrrométhène 597. Le choix du pyrrométhène était bien sûr conditionné par l'obligation d'une absorption efficace à la longueur d'onde d'émission du concentrateur dopé en coumarin.

Une fois la réalisation du module guide/concentrateur luminescent à l'aide de techniques de salles blanches (spin-coating, photo-lithographie), nous avons commencé par caractériser l'efficacité du concentrateur (un pavé de $6mm \times 6mm \times 6,5\mu m$ clivé sur ses quatre tranches) par une mesure de son facteur de concentration en sphère intégrante à l'aide d'un protocole adapté aux dimensions millimétriques du concentrateur étudié. Suite à cette caractérisation du concentrateur seul, nous avons mis en place un montage expérimental permettant d'évaluer l'efficacité de l'association guide/concentrateur.
Cette évaluation reposait sur la mesure d'un spectre d'excitation de notre structure, ce dernier traduisant la réponse de notre système à différentes longueurs d'onde d'excitation. Nous avons ainsi mis en évidence l'apport significatif d'une excitation du guide par

le concentrateur puisque celle-ci s'est révélée $7,5$ fois plus efficace qu'une excitation directe du guide (de $25\mu m$ de large) à densité de puissance incidente équivalente.

Ce succès nous a incité une fois de plus à étudier la faisabilité d'un pompage laser par LED assistées par concentrateur mais cette fois de notre guide micrométrique. La mesure d'un seuil d'émission spontanée amplifiée de près de $110kW/cm^2$ nous a montré les limites de notre dimensionnement qui même optimisé ne nous permet pas de passer un éventuel seuil laser. Néanmoins, l'efficacité de l'excitation indirecte du guide par le concentrateur reste claire et nous pourrions donc tout à fait envisager d'adapter notre architecture à un laboratoire sur puce où l'association d'une forte densité de puissance accessible à partir de LED à une excellente compacité de notre système seraient des atouts intéressants.

Quelles solutions pourrions-nous envisager pour rendre possible un pompage laser ? Le premier pas serait déjà d'inclure une cavité à notre guide par exemple en disposant des miroirs à ces extrémités. Cette idée qui est similaire à l'approche étudiée au chapitre 1 risque néanmoins de ne pas suffire comme nous l'avons constaté avec le pompage de milieu amplificateur massifs. L'option la plus efficace serait probablement de redimensionner une nouvelle fois le dispositif à une échelle permettant l'utilisation d'une architecture DFB plus classique afin d'avoir une cavité la plus efficace possible. La diminution de l'épaisseur de notre architecture aurait l'avantage d'offrir des facteurs de concentration géométrique encore plus élevés qui pourrait conduire à des facteurs de concentration eux aussi nettement plus élevés. Néanmoins, la très faible épaisseur d'absorption requiert l'utilisation de matériaux très fortement absorbants tels que les polymères conjugués [33] dont les rendements quantiques de fluorescence sont encore aujourd'hui généralement inférieurs aux meilleurs colorants laser. Le BsBcz :CBP dont les performances récemment rapportées sont exceptionnellement élevées (notamment un rendement quantique élevé et une réabsorption raisonnable) [131], [179] est un matériau qu'il serait particulièrement intéressant de tester en tant que matériau concentrateur.
Par ailleurs, réaliser une architecture à l'échelle du nanomètre nous amènerait bien sûr à assimiler notre milieu amplificateur à un guide d'onde, mais aussi le concentrateur lui-même qui deviendrait un guide planaire. Nous pourrions ainsi espérer bénéficier d'effets de microcavité [180], [181], [182], pour encore augmenter l'efficacité du guidage dans le concentrateur et donc la densité de puissance disponible.

Nous avons effectué, avec l'aide de Cédric Blanchard [8], quelques simulations préliminaires par propagation d'ondes planes afin d'observer les conséquences de la diminution de l'épaisseur du concentrateur sur le rayonnement propagé à l'intérieur. La géométrie utilisée pour ces simulations était constituée de deux plans parallèles infinis séparés par un milieu d'indice n supposé sans pertes tel que représenté en figure 3.27. La grandeur mesurée était alors la proportion de puissance extraite par les deux faces infinies (assimilables aux grandes faces d'un concentrateur) par rapport à la puissance totale émise dans le concentrateur par des émetteurs ponctuels répartis le long de son épaisseur. Une diminution de l'extraction par ces grandes faces signifie donc une augmentation du rayonnement guidé dans le guide plan.

8. Post-doctorant dans notre équipe de février à septembre 2016.

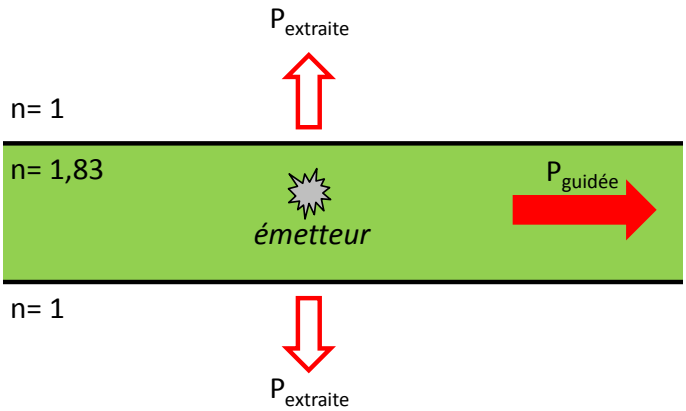


FIGURE *3.27 – Schéma représentant la géométrie utilisée pour nos simulations par propagation d'onde plane.*

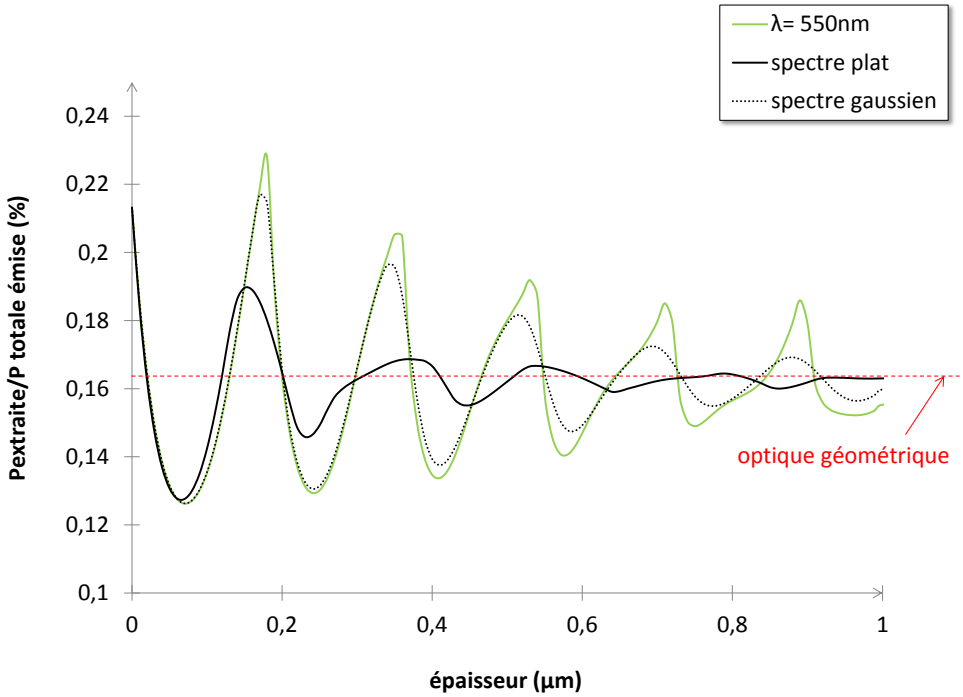


FIGURE *3.28 – Evolution du rapport $P_{extraite}/P_{totalemise}$ pour trois spectres d'émission distincts le premier étant un spectre ponctuel à 550nm, le second un spectre plat sur la bande [400, 800]nm, et le dernier un spectre gaussien centré à 550nm de $FWHM = 50nm$.*

Nous noterons que l'indice de réfraction utilisé était celui du $Ce{:}YAG$ ce qui nous permettait de rapprocher les résultats obtenus ici de ceux déjà obtenus à des simulations par tracé de rayons. Les résultats présentés en figure 3.28 ont été obtenus à partir de trois spectres d'émission différents, l'un étant un Dirac a $550nm$, le second un spectre plat sur la gamme $[400, 800]nm$, et le dernier un spectre gaussien de $50nm$ de large (à mi-hauteur) et centré sur $550nm$. Ils affichent nettement des résonances périodiques avec l'épaisseur du guide plan, qui se traduisent par des oscillations de la puissance extraite par les grandes faces, oscillations qui ont lieu autour d'une valeur correspondant à la valeur prédite par l'optique géométrique (simulation par tracé de rayons). L'amplitude de ces oscillations est

directement liée à la largeur du spectre émis puisque plus le spectre est large, plus les effets d'interférences sont moyennés sur les différentes longueurs d'onde chacune d'entre elles ayant des épaisseurs de résonances propres.
Les variations observées ne s'élèvent qu'à quelques pour cents ce qui tend à relativiser l'influence de cet effet, d'autant plus qu'aucune perte n'a été prise en compte ici. Néanmoins l'existence de ces variations montre aussi qu'il est encore possible d'optimiser le dimensionnement du concentrateur, voir même son architecture puisque nous pouvons par exemple imaginer ajouter des dispositifs réfléchissants nano-structurés sur les différentes faces de façon à récupérer un maximum de rayonnement. Transposer le concentrateur luminescent à ces échelles constituerait un champ d'étude radicalement différent de celui présenté ici mais qui pourrait se révéler fascinant.

Conclusion Générale et perspectives

Résumé

Nous avons commencé ce manuscrit en étudiant la possibilité d'utiliser les diodes électroluminescentes en tant que source de pompe directe pour des lasers organiques solides. Ce domaine encore peu exploré n'est effectivement pas la piste d'application des LED la plus évidente puisqu'elle repose entièrement sur la capacité des LED à dépasser ou non le seuil laser de la cavité pompée. Nous avons vu que des cavités intégrées à structures DFB permettaient effectivement de relever ce défi mais avec toutes les contraintes en termes de qualité de faisceau, d'adaptabilité, et de puissance laser qui accompagnent généralement ce type de structure. Afin d'élargir les perspectives des lasers organiques solides pompés par LED, nous avons décidé d'étudier le pompage d'une architecture laser radicalement différente : un laser organique solide à cavité externe pompée transversalement.
Nous avons pour cela commencé par dimensionner un module de pompage à partir de LED commerciales dont nous avons ensuite caractérisé les performances en régime pulsé, le régime de pompe imposé par la photo-physique des milieux amplificateurs organiques. Nous avons ainsi mis au point un module de pompage capable de fournir des pulses optiques d'environ $40ns$ et près de $1,4kW/cm^2$ de densité de puissance à $405nm$ sur deux rangées de 6 LED côte à côte (soit une surface de pompe d'environ $2,2mm \times 9mm$).
Ces valeurs nous ont ensuite servi à vérifier la faisabilité de notre approche à partir des valeurs de seuil laser obtenues sur des dispositifs expérimentaux. Ceux-ci ont été réalisés à partir d'un colorant, le pyrrométhène 597, que nous avons dissous dans deux matrices polymères différentes. La première était une matrice à base de SU-8, un matériau qui présente l'avantage d'une mise en forme facile par photolithographie UV. Nous avons néanmoins constaté que bien qu'il soit couramment utilisé pour des circuits photoniques micrométriques, sa transmission n'est pas suffisante pour envisager son application en tant que matériau photonique massif puisque le seuil laser obtenu était plus de deux ordres de grandeur trop élevé. Nous nous sommes alors orienté vers le PMMA qui présente une bien meilleure transparence dans le visible, mais qui nécessite par ailleurs de passer par une synthèse *in situ* dans un moule préparé à cet effet. Avec un coefficient de pertes linéiques 10 fois plus faible que celui mesuré dans la résine SU-8, nous avons pu significativement améliorer le seuil de notre laser pompé transversalement en restant toute fois plus d'un ordre de grandeur au-dessus des $1,4kW$ fournis par notre module de pompe.

Nous avons alors étudié dans un second chapitre la possibilité d'utiliser les concentrateurs luminescents, dispositifs issus du domaine photovoltaïque, pour augmenter la densité de puissance fournie par nos LED, sources lambertiennes dont on ne peut pas

améliorer la luminance à l'aide de systèmes optiques linéaires traditionnels. Dans un premier temps nous avons détaillé l'ensemble des paramètres géométriques et phénomènes photo-physiques intervenants dans le phénomène de concentration et tout particulièrement le phénomène de réabsorption qui rend complexe une évaluation analytique des performances de ces dispositifs. Nous avons notamment souligné l'une des spécificités majeures de notre application qui réside dans la nécessité d'extraire efficacement le rayonnement guidé hors du concentrateur pour qu'il soit utilisable pour de l'illumination. Nous avons alors mis en place un formalisme simple basé sur l'analyse dans l'espace des $\vec{k}$ de la propagation des rayons dans le concentrateur afin d'appréhender et de quantifié l'importance de cette problématique dans nos systèmes.
Nous avons ensuite analysé les phénomènes de pertes introduits par le luminophore à l'aide d'un modèle analytique. Nous avons ainsi isolé trois paramètres essentiels à optimiser que sont le rendement quantique de fluorescence, le recouvrement spectral entre l'absorption et l'émission, et leur efficacité d'absorption. A partir de ces trois paramètres il nous a été possible de sélectionner quelques matériaux (organiques ou inorganiques) parmi les plus efficaces pour être utilisés en association avec nos LED. Nous avons alors mis en évidence qu'il n'y avait pas un matériau optimal mais que chaque famille de matériau pouvait être appliquée de façon efficace sur des gammes de longueurs et d'épaisseurs spécifiques. Les semi-conducteurs organiques sont par exemple bien adaptés pour la réalisation de concentrateurs de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur au-delà desquels les colorants font de très bon luminophores, et finalement, les composés inorganiques (monocristaux dopés et quantum dots) sont apparus comme les meilleurs matériaux pour la réalisation de concentrateurs massifs.
Nous nous sommes intéressé tout particulièrement aux monocristaux de $Ce{:}YAG$ qui malgré une absorption relativement faible possèdent aussi un excellent rendement quantique de fluorescence et une faible réabsorption. Après avoir caractérisé un concentrateur de $100mm \times 9mm \times 1mm$ en mesurant notamment un facteur de concentration de $9,6$, nous avons rapporté les résultats en pompage laser d'un cristal de vanadate obtenus dans le cadre de notre collaboration avec le laboratoire Charles Fabry. Nous nous sommes ensuite attaqués à la problématique de l'extraction, particulièrement importante dans le cas du $Ce{:}YAG$ où près de 52% du rayonnement émis est théoriquement piégés dans le concentrateur. Deux solutions ont été étudiées pour répondre à ce défi, d'une part l'utilisation d'un dépoli sur la face de sortie et d'autre part le biseautage de cette dernière, deux modifications qui peuvent être réalisé sans collage d'une optique supplémentaire telle qu'une lentille ou un CPC. Nos mesures expérimentales complétées par des simulations par tracé de rayons (LightTools®) nous ont permis de montrer l'efficacité de ces solutions non seulement sur l'extraction du rayonnement piégé mais aussi sur la brillance obtenue en sortie de concentrateur. En effet, la représentation dans l'espace des $\vec{k}$ montre clairement le filtrage angulaire introduit par un biseau et finalement la modification significative du profil d'intensité. Il est ainsi possible, par cette modification simple de la forme pavé standard d'un concentrateur, d'augmenter l'intensité émise dans des directions privilégiées. Nous avons finalement terminé notre étude par la simulation de concentrateurs idéaux intégralement recouverts de dispositifs réfléchissants. Alors que la contribution de la plus part des miroirs est apparue comme optionnelle, l'ajout d'un miroir sur la face opposée à la sortie du concentrateur présente un véritable intérêt.

Le chapitre 3 a finalement été l'occasion d'appliquer l'ensemble de nos analyses précédentes à l'excitation d'une structure organique. Nous nous sommes intéressés à la pos-

sibilité d'utiliser les concentrateurs luminescents associés à des LED comme une source d'excitation compacte et peu coûteuse que l'on pourrait intégrer à un laboratoire sur puce. Nous avons pour cela dimensionné et réalisé une architecture constituée d'un guide en SU-8 dopé au pyrrométhène 597 excité sur chacune de ses faces latérales par un concentrateur luminescent en PMMA dopé à la coumarin 153. La caractérisation d'un concentrateur en couche mince de $6mm \times 6mm$ a mis en évidence l'influence du substrat sur la propagation du rayonnement au-travers d'un facteur de concentration plus faible que le facteur de concentration géométrique ne l'aurait laissé prévoir. Néanmoins, la mesure du spectre d'excitation de la structure complète guide/concentrateurs a montré que l'excitation indirecte du guide par des concentrateurs était, pour notre structure, $7,5$ fois plus efficace qu'un pompage direct à densité de puissance incidente égale. Bien que ces performances restent insuffisantes pour dépasser le seuil d'émission spontanée amplifiée du guide multimode, elles valident la preuve de concept d'une source d'excitation assistée par concentrateur pour la photonique intégrée.

Perspectives

Ces travaux ont mis en avant les limites actuelles des sources que sont les diodes électroluminescentes lambertiennes tout en montrant le potentiel que leur association aux concentrateurs luminescents peut apporter en tant que sources d'illumination. En effet ces sources à bas coût dont la principale limitation, à l'heure actuelle, reste une brillance relativement faible peuvent se voir significativement améliorée une fois couplée à un concentrateur luminescent. Cet ensemble que nous avons appelé ici concentrateur luminescent pour l'illumination ouvre de nombreuses perspectives et notamment dans deux directions que nos travaux ont commencé à explorer.

Tout d'abord, la possibilité d'avoir une source incohérente intense à base de LED pour une application d'éclairage en champ lointain. Nous avons vu que des modifications très simples permettent de significativement améliorer l'extraction du rayonnement tout en modifiant significativement le profil d'intensité. Le dépoli de la face de sortie, malgré sa simplicité, s'est révélé efficace et il serait maintenant intéressant d'envisager des textures de surface plus complexes en s'inspirant notamment des approches déjà utilisés dans l'extraction lumineuse de systèmes optiques tels que les LED ou les OLED. Réaliser des structures à cristaux photoniques par nano-structuration de la face de sortie est ainsi une piste qu'il serait intéressant d'explorer. Par ailleurs, entre notre étude de la forme simple du biseau et les techniques plus abouties tel que l'ajout d'un CPC, de nombreuses modification géométriques originales peuvent encore être explorées [82]. Nous pouvons ainsi penser à des formes similaires à des biseaux multiples pour tendre par exemple vers des formes pyramidales [183], ou encore coniques. J'espère à ce sujet que la vison apportée par une représentation dans l'espace des $\vec{k}$ pourra faire germer des idées avant d'avoir recours aux outils de simulations numériques beaucoup plus lourd et beaucoup plus cher.
Cette thématique du concentrateur pour l'illumination ouvre aussi des pistes sur des développements de matériaux plus spécifiquement dédiés à ses problématiques. Le Ce:YAG s'est présenté comme un monocristal remarquablement bien adapté en permettant d'émettre efficacement un rayonnement spectralement large dans le vert à partir de LED bleues. Nous pouvons maintenant utiliser la conversion de longueur d'onde introduite par la physique

même des concentrateurs luminescents pour élargir nos perspectives vers d'autres gammes spectrales par exemple entre deux et trois microns où les diodes lasers ne sont plus disponibles. Utiliser un modèle analytique afin de hiérarchiser, selon les applications visées, l'efficacité de différents matériaux peut être un moyen simple de rapidement sélectionner les plus susceptibles d'être utilisés.
De ce point de vue, profiter de la recherche active sur des matériaux avec peu de réabsorption et au rendement quantique élevé encore réservés à des applications photovoltaïques peut être une opportunité à saisir. Les quantum dots, dont les dernières propriétés photophysiques rapportés sont enthousiasmantes constitue une piste très sérieuse qui pourrait être plus spécifiquement adaptée en vue d'une application pour l'illumination.

Le second axe d'intérêt que j'aimerais évoquer ici est la porte ouverte de l'application du couple LED/concentrateur luminescent à des échelles submicroniques. Nous avons déjà montré la possibilité d'utiliser des structures à concentrateur pour l'excitation de circuits micrométriques. Elles sont ainsi des sources lumineuses compactes, peu couteuses et relativement simples à réaliser qui peuvent être facilement intégrées dans un laboratoire sur puce en tant que source lumineuse pour de la spectrométrie ou encore pour une excitation prolongée sur des distances étendues. L'utilisation du concentrateur permet notamment de déporter la source lumineuse ce qui en fait alors une source intense et ergonomique tout en permettant de rentabiliser des zones potentiellement inutilisées du substrat sur lequel reposerait le système intégré.
Nous pourrions d'ailleurs utiliser cet avantage à des échelles nanométriques pour un tout autre domaine : l'excitation électrique d'un matériau luminescent. En effet, une architecture à concentrateur pourrait répondre à la problématique connue dans les OLED de l'absorption par l'électrode métallique en utilisant le concentrateur luminescent (conducteur) comme un intermédiaire permettant de séparer la génération des porteurs de la génération finale de l'émission souhaitée. En adaptant l'épaisseur du concentrateur pompé électriquement de façon à ce que le mode qu'il propage ne soit pas absorbé, il guiderait avec très peu de perte sa fluorescence (tout en bénéficiant de l'effet de concentration) jusqu'à un milieu qu'il exciterait efficacement. Cette idée pourrait ainsi être vue comme une piste de plus dans la quête du laser organique pompé électriquement.
L'utilisation possible du concentrateur luminescent à des échelles nanométriques apporterait bien d'autres possibilités offertes par les nouvelles propriétés physiques qui rentrent en jeux à ces échelles. Bien sûr nous pouvons évoquer la possibilité d'atteindre des facteurs de concentration de plusieurs ordres de grandeurs plus élevés que ceux étudiés dans nos travaux, mais ce propos doit être nuancer d'une part en raison de la problématique de la réabsorption mais aussi en raison d'une absorption efficace difficile à réaliser sur quelques centaines de nanomètres tout au plus. On notera qu'un moyen de répondre à cette dernière problématique serait d'utiliser des semi-conducteurs organiques dont nous avons vu qu'ils étaient des concentrateurs luminescents efficaces à ces échelles.
Par ailleurs, en utilisant des concentrateurs luminescents d'épaisseurs nanométriques l'idée ne serait plus uniquement de travailler sur la sortie du concentrateur mais aussi sur toutes les autres faces qui constituaient jusqu'alors des sources de pertes. Parmi les nombreuses pistes explorables nous pouvons évoquer la possibilité de placer le concentrateur au milieu d'un cristal photonique dimensionné pour permettre une réflexion totale sur les tranches du concentrateur, ou encore nanostructurer les grandes faces pour favoriser les modes guidés (problématique déjà étudiée pour l'extraction dans les LED/OLED mais avec un objectif généralement opposé qui est de favoriser l'extraction par les grandes faces [184],

[185]). Ces techniques sont en revanche peu tolérantes en longueur d'onde et il pourra alors être nécessaire de synthétiser des nouveaux matériaux adaptés. De plus, l'étude de l'influence de la réabsorption sur la propagation des modes guidés devrait aussi faire l'objet d'une étude théorique pour dimensionner au mieux la structure d'un concentrateur luminescent nanométrique.

Annexe A

Propriétés spectrales des matériaux luminescents utilisés

Deux des grandeurs essentielles pour caractériser l'efficacité des colorants laser sont la section efficace d'absorption σ_{abs} (cm^2) et la section efficace d'émission stimulée notée σ_{em} (cm^2).
La section efficace d'absorption a été calculée à partir de l'absorbance mesurée $A(\lambda)$ d'un film d'épaisseur e (cm) de polymère (SU-8 ou PMMA) de masse volumique ρ dopé en colorant selon un ratio en masse noté x. En notant $M_{colorant}$ (g/mol) la masse molaire du colorant utilisé, et N_A le nombre d'Avogadro, la section efficace d'absorption est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{M_{colorant} A(\lambda) ln(10)}{x\ N_A\ \rho\ e} \tag{A.1}$$

La section efficace d'émission peut être calculée à partir de la formule de Strickler-Berg [17] :

$$\sigma_{em}(\lambda) = \frac{\lambda^4 \phi_{PL} f(\lambda)}{8\pi n(\lambda)^2 c \tau_F \int f(\lambda) d\lambda} \tag{A.2}$$

Avec ϕ_{PL} le rendement quantique de fluorescence, $n(\lambda)$ l'indice de réfraction de la matrice hôte, c la vitesse de la lumière, τ_F le temps de vie de fluorescence et $f(\lambda)$ le spectre de fluorescence.

A.1 Les colorants

La coumarin 153
La coumarin $C153$ aussi appelée coumarin 540A est un colorant utilisé pour un pompage dans le bleu entre $400nm$ et $450nm$. Le colorant utilisé ici à été fourni par Exciton et possède une masse molaire de $309,29\ g/mol$. Ses sections efficaces d'émission et d'absorption sont proposée en figure A.1.

Le pyrrométhène 597

Le pyrrométhène 597 est un colorant laser couramment utilisé pour son efficacité à laser sous un pompage autour de $530nm$. En figure A.2 sont présentés ses sections efficaces d'émission et d'absorption pour un film de PMMA dopé. Le colorant utilisé est fourni par Exciton et une molaire de $374,12g/mol$ est rapportée.

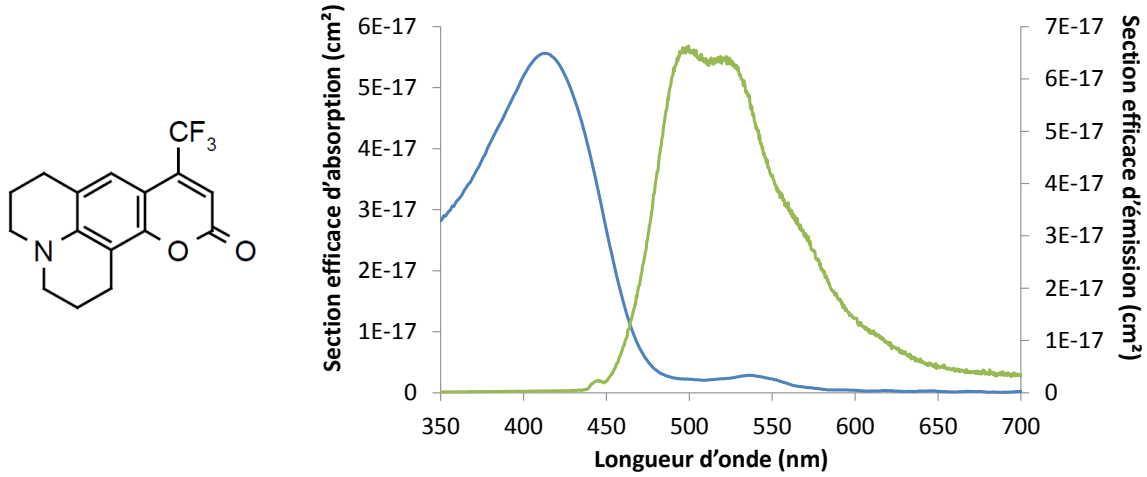


FIGURE *A.1 – Sections efficaces d'absorption et d'émission de la coumarin 153 (cm^2), accompagnés d'une représentation de la molécule de C153.*

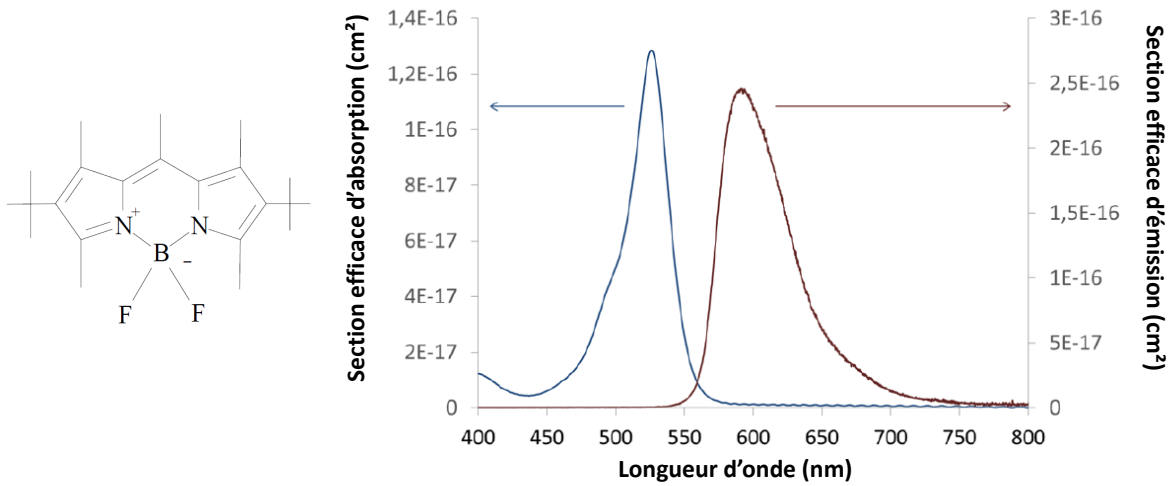


FIGURE *A.2 – Sections efficaces d'absorption et d'émission du pyrrométhène 597 (cm^2), accompagnés d'une représentation de la molécule de P597.*

A.2 Le Cérium YAG

Le YAG dopé Cérium ne présente pas d'émission stimulée dans le visible [**?**] nous ne représenterons donc pas ici ses sections efficaces. Nous pouvons néanmoins rappeler en

figure A.3 ses spectres d'absorption et d'émission, grandeurs indispensables pour l'utiliser en tant que concentrateur luminescent pour pompé un matériau laser.

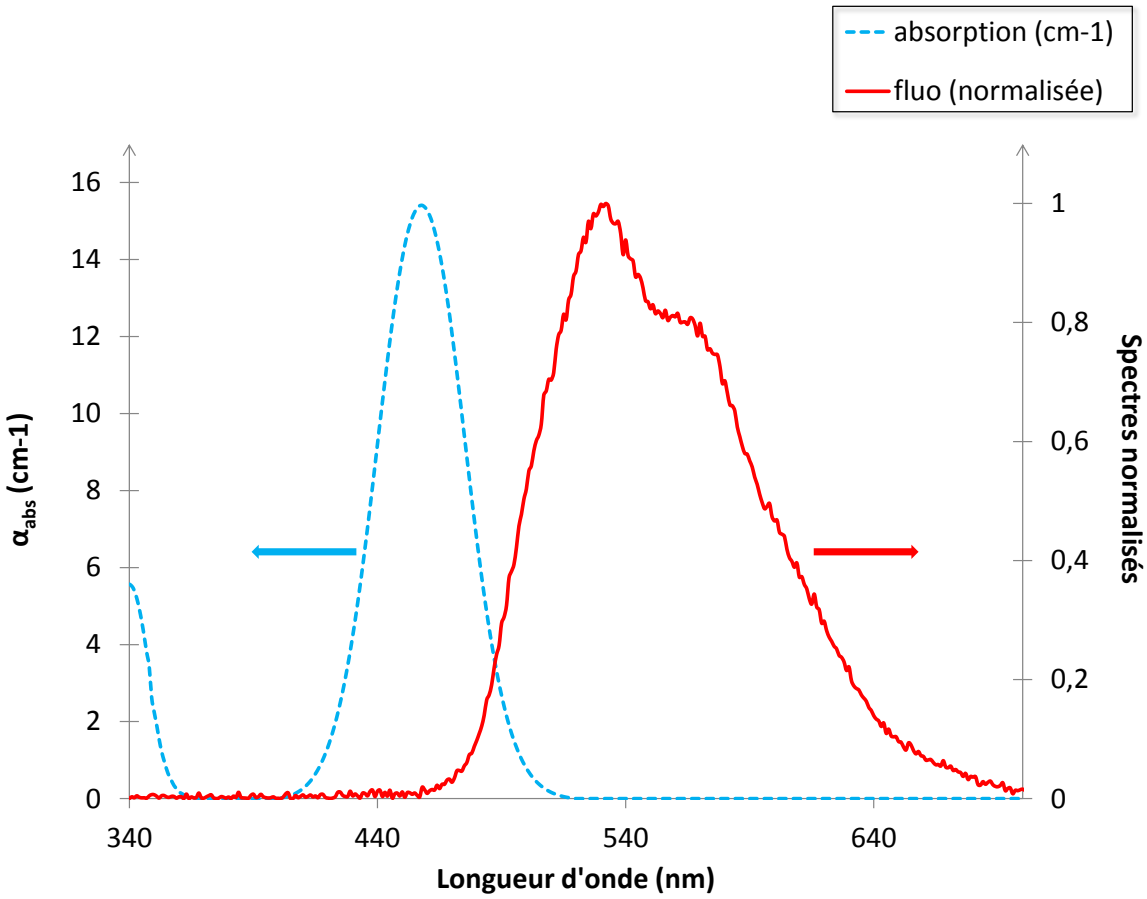


FIGURE *A.3 – Spectres d'absorption et d'émission des cristaux de YAG dopé Cérium utilisés pendant nos études.*

Annexe B

Calcul du seuil laser à partir du gain modal

B.1 Calcul du gain pour une pompe uniforme dans le milieu amplificateur

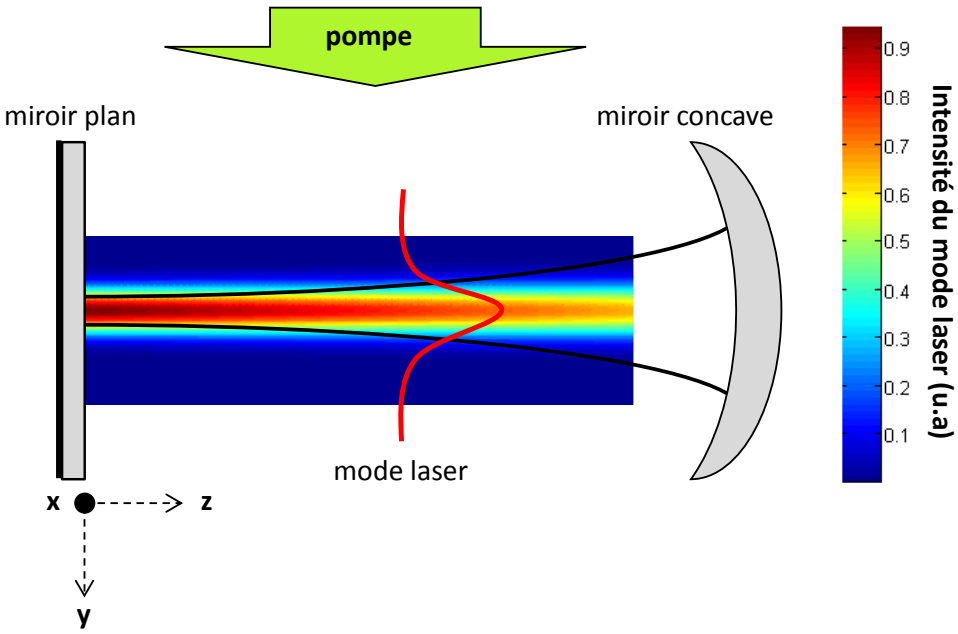


FIGURE *B.1 – Représentation d'une cavité laser telle qu'étudiée ici.*

Le calcul de l'intensité [1] de pompe $I_{p\ seuil}$ $(cm^{-2}.s^{-1})$ (nous considérerons des intensités photoniques ici pour éviter l'introduction de termes supplémentaires) du seuil d'émission laser d'une cavité passe nécessairement par le calcul du gain associé au milieu amplificateur utilisé. Pour commencer, nous allons considérer un matériau massif dans lequel nous pouvons définir un gain linéique local $g_{mat}(x, y, z)$ (cm^{-1}) tel que représenté en figure B.1. Ce gain est défini à partir de l'intensité locale de l'émission laser $I_l(x, y, z)$ $(cm^{-2}.s^{-1})$

1. Le terme d'intensité laser utilisé ici désigne un flux par unité de surface.

dans le milieu amplificateur d'après l'équation suivante :

$$\frac{dI_l(x,y,z)}{dz} = (g_{mat}(x,y,z))I_l(x,y,z) \tag{B.1}$$

Equation qui en présence de pertes linéiques α $(cm{-}1)$ devient :

$$\frac{dI_l(x,y,z)}{dz} = (g_{mat}(x,y,z) - \alpha(x,y,z))I_l(x,y,z) \tag{B.2}$$

Nous allons supposer ici que notre milieu amplificateur se comporte comme un quatre niveaux parfait (hypothèse cohérente dans le cas de colorant organique [17]) qui peut être décrit d'après le diagramme d'énergie proposé en figure B.2. La population volumique locale des différents niveaux N_i, sera écrite ici $n_i(x,y,z)$ (m^{-3}) avec i le numéro de l'état correspondant.

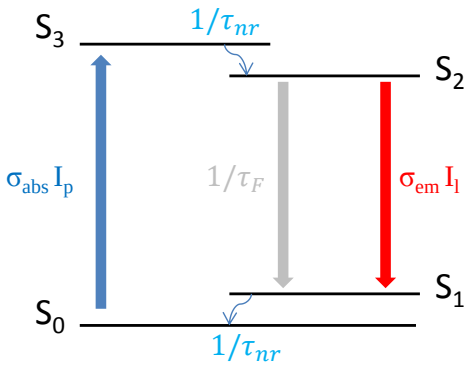


FIGURE B.2 – *Schéma d'un quatre niveaux avec une transition d'émission stimulée (laser) entre les niveaux S_2 et S_1.*

La transition d'émission stimulée responsable de l'effet laser a lieu entre les niveaux N_1 et N_2 et pour un quatre niveaux idéal (en l'absence de réabsorption) l'évolution de l'intensité laser $I_l(x,y,z)$ en fonction du temps peut être directement reliée à la différence de population $\Delta n = n_2 - n_1$ d'après l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dI(x,y,z)}{dz} = \sigma_{em}\Delta N I_l(x,y,z) - \alpha(x,y,z))I_l(x,y,z) \tag{B.3}$$

Autrement dit, le gain linéique du milieu est directement proportionnel à la différence de population locale entre les états S_2 et S_1 :

$$g_{mat}(x,y,z) = \sigma_{em}\Delta N(x,y,z) \tag{B.4}$$

Calculons alors $\Delta N(x,y,z)$ pour avoir accès au gain linéique. L'évolution des populations volumiques respectivement n_1 et n_2 s'évalue à partir des transitions présentes dans le milieu qui sont :

— la transition d'absorption caractérisée par la section efficace d'absorption des émetteurs σ_{abs} (cm^2) et proportionnelle à l'intensité de pompe $I_p(x,y,z)$;
— les transitions de relaxation non-radiatives caractérisées par $1/\tau_{nr}$ et que l'on retrouve entre les niveaux S_3 et S_2, ainsi qu'entre les niveaux S_2 et S_1 ;

— la transition d'émission stimulée caractérisée par la section efficace d'émission σ_{em} $cm2$ des émetteurs et l'intensité laser I_l ;
— les transitions (radiative et non-radiative) entre les niveaux S_2 et S_1 que nous pouvons caractériser à travers un seul terme τ_F, le temps de vie de fluorescence.

En supposant les phénomènes de relaxations non-radiatives instantanés devant les autres transitions ($\tau_{nr} << \tau_F, \sigma_{abs} I_p, \sigma_{em} I_l$), nous pouvons considérer que la population de l'état S_1 est nulle de même que la population de l'état S_3, autrement dit :

$$\Delta N = n_2 \tag{B.5}$$

Ecrivons alors l'équation décrivant l'évolution de la population n_2 au cours du temps :

$$\frac{dn_2}{dt} = \sigma_{abs} I_p n_0 - \frac{1}{\tau_F} \Delta N - \sigma_{em} I_l \Delta N \tag{B.6}$$

En se plaçant en régime stationnaire et en supposant que l'on se place à la limite du seuil, le terme d'émission stimulé devient négligeable et nous pouvons aussi supposer que $n_0 \approx N$ (avec N la densité totale d'émetteurs). Finalement, nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{1}{\tau_F} \Delta N = \sigma_{abs} I_{p\ seuil} N \tag{B.7}$$

La différence de population (ici égale à la population de l'état S_2) vaut donc :

$$\Delta N = \sigma_{abs} \tau_F I_{p\ seuil} N \tag{B.8}$$

En notant $\sigma_{abs} N = \alpha_{abs}$ où α_{abs} (cm^{-1}) représente l'absorption linéique de notre matériau et en supposant qu'il n'ya pas de saturation d'absorption de façon à ce que l'absorption soit constante, le gain linéique peut s'exprimer :

$$g_{mat}(x, y, z) = \sigma_{em} \tau_F \alpha_{abs} I_{p\ seuil}(x, y, z) \tag{B.9}$$

Nous pouvons maintenant calculer l'intensité de seuil $I_{p\ seuil}$ de notre cavité laser à partir de l'équation différentielle B.2, et nous ferons ici l'hypothèse d'une intensité de pompe parfaitement homogène dans le milieu amplificateur, autrement dit, $I_p(x, y, z) = I_{p0}$ et $I_{p\ seuil}(x, y, z) = I_{p\ seuil}$:

$$g_{mat}(x, y, z) = g_{mat} = \sigma_{em} \tau_F \alpha_{abs} I_{p\ seuil} \tag{B.10}$$

Nous ferons aussi l'hypothèse de pertes linéiques indépendantes de la position dans le milieu amplificateur.
Evaluons maintenant l'équation différentielle B.2 adaptée à notre géométrie schématisée en figure B.1, c'est-à-dire pour un milieu de longueur L. La résolution de l'équation différentielle nous donne :

$$ln(\frac{I_l(L)}{I_l(0)}) = (g_{mat} - \alpha) L \tag{B.11}$$

Le ratio $I_l(L)/I_l(0)$ s'évalue à partir de la condition dite d'oscillation. En définissant le gain global G de la cavité qui correspond au ratio entre les intensités de sortie et d'entrée dans le milieu amplificateur, soit ici $G = \frac{I_l(L)}{I_l(0)}$, la condition d'oscillation nous impose que

pour qu'un effet laser soit possible,ce gain doit compenser les pertes sur un aller-retour dans la cavité. En notant R_1 et R_2 les coefficients de réflexion de des deux miroirs de notre cavité, cela signifie que l'équation suivante doit être vérifiée :

$$G^2 R_1 R_2 = 1 \tag{B.12}$$

En incluant G dans la solution de notre équation différentielle on obtient :

$$ln(\frac{1}{\sqrt{R_1 R_2}}) = (g_{mat} - \alpha)L \tag{B.13}$$

Pour terminer, Il ne nous reste plus qu'à ressortir le terme d'intensité de pompe seuil du gain linéique ce qui conduit à la relation suivante :

$$I_{p\ seuil} = \frac{1}{\sigma_{em}\tau_F\alpha_{abs}}(\alpha - \frac{1}{2}ln(R_1 R_2)) \tag{B.14}$$

B.2 Calcul pour un recouvrement partiel de la pompe avec le mode laser

Nous pouvons maintenant approfondir le calcul précédent en essayant de tenir compte d'un profil de pompe non homogène qui excite le mode laser de façon non uniforme, autrement dit le gain local varie d'un endroit à un autre. Pour cela nous allons définir un gain dit modal qui à la différence du gain local du matériau considéré précédemment sera défini à partir de la puissance propagée dans le milieu amplificateur.
Notons $P(z)$ la puissance totale traversant une section (dx, dy) de matériau, elle peut être définie à partir de l'intensité locale $I_l(x, y, z)$ selon la relation suivante :

$$P(z) = \iint I_l(x, y, z)dxdy \tag{B.15}$$

De la même façon, tout comme pour l'intensité dont l'évolution en (z) (direction de propagation du mode laser) était décrite par l'équation différentielle B.1 à partir du gain local dans le matériau, nous pouvons décrire l'évolution de la puissance globale propagée à partir d'un gain lui aussi global tel que :

$$\frac{dP(z)}{dz} = g_{mod}(z)P(z) \tag{B.16}$$

En utilisant l'expression de $P(z)$ comme intégrale de l'intensité sur une tranche (dx, dy), l'équation différentielle s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{dP(z)}{dz} = \iint \frac{dI_l(x, y, z)}{dz}dxdy \tag{B.17}$$

Ou encore, en faisant ressortir le gain local à partir de l'équation B.1 :

$$\frac{dP(z)}{dz} = \iint (g_{mat}(x, y, z))I_l(x, y, z)dxdy \tag{B.18}$$

Le gain modal peut finalement être déduit du gain local $g_{mat}(x, y, z)$ et de l'intensité $I_l(x, y, z)$ d'après la relation suivante :

$$g_{mod}(z) = \frac{\iint (g_{mat}(x, y, z))I_l(x, y, z)dxdy}{\iint I_l(x, y, z)dxdy} \tag{B.19}$$

En reprenant notre hypothèse d'un quatre niveaux parfait, nous avions vu précédemment que le gain local $g_{mat}(x, y, z)$ était proportionnel à l'intensité de pompe locale $I_p(x, y, z)$ (gain petit signal non saturé), les deux étant liés par l'équation suivante :

$$g_{mat}(x, y, z) = \sigma_{em}\tau_F\alpha_{abs}I_{p\ seuil}(x, y, z)$$

Nous pouvons donc également exprimer notre gain modal à partir de l'intensité de pompe locale d'après la relation :

$$g_{mod}(z) = \frac{\iint KI_p(x, y, z)I_l(x, y, z)dxdy}{\iint I_l(x, y, z)dxdy} \tag{B.20}$$

Avec K une constante telle que $K = \sigma_{em}\tau_F\alpha_{abs}$. On aura par ailleurs supposé α_{abs} constante.
En définissant $f_p(x, y, z)$ le profil de pompe normalisé tel que :

$$I_p(x, y, z) = I_{p\ max}f_p(x, y, z) \tag{B.21}$$

Et de la même manière, nous pouvons définir l'intensité laser à partir de son profil normalisé $f_l(x, y, z)$ tel que :

$$I_l(x, y, z) = I_{l\ max}f_l(x, y, z) \tag{B.22}$$

En exprimant le gain modal à partir de ces notations on obtient :

$$g_{mod}(z) = KI_{p\ max}\frac{\iint f_p(x, y, z)f_l(x, y, z)dxdy}{\iint f_l(x, y, z)dxdy} \tag{B.23}$$

Le produit $KI_{p\ max}$ correspond au gain local maximum dans notre milieu amplificateur, gain que l'on pourra noter $g_{mat\ max}$.
Le ratio des intégrales pourra être appelé facteur de recouvrement et noté $\Gamma(z)$:

$$\Gamma(z) = \frac{\iint f_p(x, y, z)f_l(x, y, z)dxdy}{\iint f_l(x, y, z)dxdy} \tag{B.24}$$

Finalement, nous pouvons maintenant calculer le maximum de l'intensité de pompe seuil $I_{p\ max\ seuil}$ en résolvant l'équation différentielle sur les puissances :

$$\frac{dP(z)}{dz} = g_{mod}(z)P(z)$$

Formule qui en présence de pertes linéiques (que l'on supposera indépendante de la position dans le milieu) peut aussi s'écrire :

$$\frac{dP(z)}{P(z)} = (g_{mod}(z) - \alpha)d(z) \tag{B.25}$$

Soit finalement :

$$Ln(G) = (\int_0^L g_{mod}(z)d(z)) - \alpha L \tag{B.26}$$

Expression de laquelle nous pouvons sortir l'intensité pour aboutir à la relation suivante :

$$Ln(G) = (KI_{pmax\ seuil} \int_0^L \Gamma(z)d(z)) - \alpha L \tag{B.27}$$

En remarquant que l'intégrale de la fonction de recouvrement est homogène à une longueur. Nous pouvons noter L_{eff} la longueur effective d'amplification telle que :

$$L_{eff} = \int_0^L \Gamma(z)d(z) \tag{B.28}$$

Ce qui nous conduit à l'expression de l'intensité de pompe de seuil maximale suivante :

$$I_{pmax\ seuil} = \frac{1}{\sigma_{em}\tau_F\alpha_{abs}L_{eff}}(\alpha L - \frac{1}{2}ln(R_1R_2)) \tag{B.29}$$

Annexe C

Mise en forme de matrices organiques

C.1 Le spin coating

Le spin-coating est une technique extrêmement répandue pour mettre en forme des couches minces d'épaisseur contrôlée à partir de matériaux en solution. Il consiste à mettre en rotation un substrat sur lequel a été déposée la solution qui va ensuite s'étaler sous action de la force centrifuge. Le spin-coating se décompose ainsi en trois étapes schématisées en figure C.1 que sont :

1. le dépôt du matériau en solution sur un substrat disposé sur le plateau tournant du spin-coater. Le substrat est maintenu sur le plateau par application d'un vide. Des bulles d'air pouvant être présentes suite à cette étape de dépôt, il est important de faire en sorte de les éliminer avant la mise en rotation du substrat pour éviter qu'elles ne restent piégées et ne détériore alors la qualité du film qui sera réalisé ;
2. la mise en rotation du plateau tournant qui est contrôlée par trois paramètres que sont l'accélération du plateau, sa vitesse de rotation, et la durée de la rotation effectuée. Ces trois paramètres sont cruciaux en premier lieu pour la qualité de la planéité du film obtenu, et surtout pour le contrôle de l'épaisseur du film (principalement affectée par la vitesse de rotation). Bien que ces trois paramètres soient généralement fournis dans les documentations des fournisseurs, il est généralement indispensable de les optimiser à notre environnement. En effet, la viscosité des solutions utilisées peut varier avec les conditions de température et d'humidité (de façon plus ou moins importante selon les matériaux). Il est de plus courant qu'une solution âgée finisse par voir sa viscosité légèrement augmenter suite à une évaporation résiduelle de son solvant ;
3. l'évaporation du solvant dans lequel est dissous le matériau. Bien que l'étape de rotation permette l'obtention d'une épaisseur bien définie, l'épaisseur réellement visée n'est en fait obtenue qu'après l'étape d'évaporation. En effet, selon la proportion de solvant présente dans le mélange, l'évaporation de ce dernier entraîne une diminution plus ou moins significative de l'épaisseur du film récupéré après l'étape de rotation. Si l'on prend l'exemple de la SU-8 2150 (fournie par Microchem) qui est l'un des plus visqueux disponible sur le marché, il contient un ratio massique

en résine de $76,75\%$ et environ 23% de cyclopentanone (le solvant). La masse volumique du cyclopentanone étant de $0,95g/cm^3$ et celle de la solution de SU-8 2150 de $1,238g/cm^3$, le solvant occupe ici près de 33% du volume totale de la solution : $1/3$ du volume du film spin-coaté s'évapore.

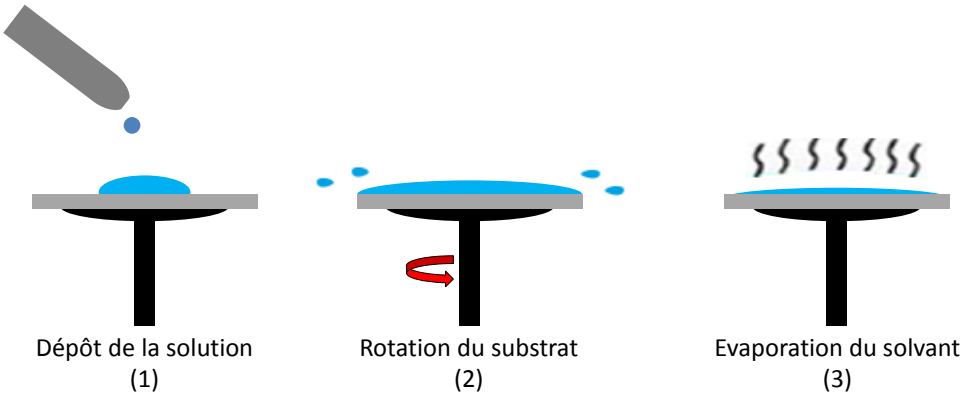


FIGURE *C.1 – Schéma récapitulant les trois étapes d'une mise en forme par spin-coating.*

Avant de passer au récapitulatif des recettes de spin-coating utilisées pour mes travaux, nous pouvons mentionner deux principaux défauts du spin-coating [172]. Le premier est le gaspillage considérable de matériau lors de chaque spin-coating. Sur l'ensemble du volume déposé sur le substrat avant rotation, seuls quelques pour cents vont finalement rester sous forme de couche plane en fin de rotation et le reste est projeté sur les parois du spin-coater par la force centrifuge. Le deuxième défaut est référencé sous le terme de "edge-bed" et consiste en une surépaisseur du film réalisé à proximité des bords du substrat. Cette surépaisseur est une conséquence des tensions de surfaces qui s'appliquent aux extrémités du substrat et qui maintiennent une partie de la solution déplacée par la force centrifuge.

C.1.1 Spin-coating du PMMA A11

L'un des matériaux que nous avons mis en forme par spin-coating est un polymère, le PMMA (polyméthacrylate de méthyle). Il nous a permis de réaliser nos concentrateurs luminescents en couche mince qui composent l'architecture étudiée au chapitre 3. La solution utilisée était une solution à 11% de PMMA dans de l'anisole qui a été préparée par dilution d'une solution commerciale de PMMA A15 fournie par MicroChem. La courbe d'évolution de l'épaisseur des films en fonction de la vitesse de rotation fournie par le fabricant est proposée en figure C.2.

Dans le cadre de notre étude, la recette que nous avons utilisée pour réaliser des films de $6,5\mu m$ d'épaisseur de PMMA A11 spin-coaté sur du CYTOP était la suivante :

	Accélération (rpm/s)	**Vitesse (rpm)**	**Durée (s)**
Etape 1	100	500	10
Etape 2	300	1000	30

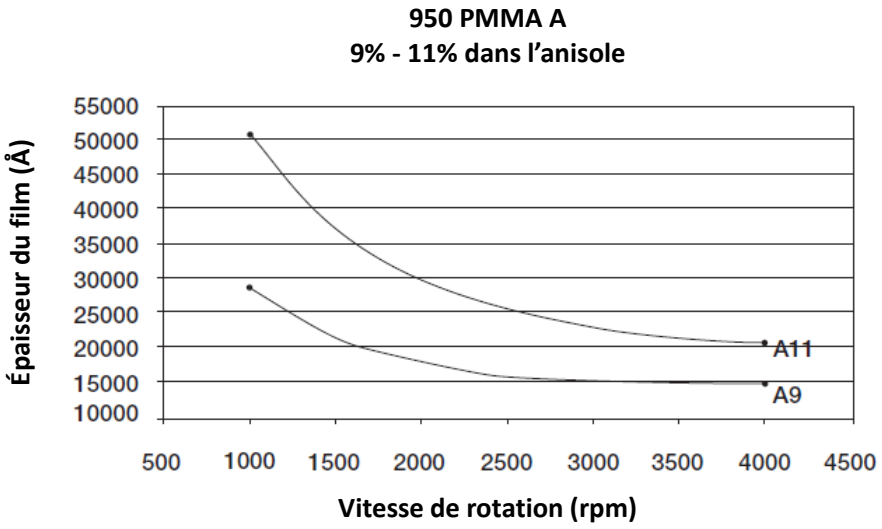


FIGURE *C.2 – Courbe d'évolution de l'épaisseur de films de PMMA A9 et A11 en fonction de la vitesse de rotation (rpm). Traduite de l'anglais à partir de la documentation du fournisseur (MicroChem).*

Les films ont été évaporé pendant $10min$ à $95°C$ sur plaque chauffante.
On notera que la température de transition vitreuse du PMMA est d'environ $100°C$ et que sa température d'ébullition de $130°C$.

C.1.2 Spin-coating de la résine SU-8

Spin-coating de la résine SU-8 2150
Nous avons utilisé deux solutions de SU-8 différentes au cours de nos travaux. La première était une solution de SU-8 2150 fournie par MicroChem qui se caractérise par un ratio de $76,75\%$ de résine dans la cyclopentanone. La viscosité de cette solution est considérable et entraîne presque systématiquement la présence de bulles d'air difficiles à évacuer lors de l'étape de dépôt sur le substrat. Afin de limiter cet effet, nous avons systématiquement précédé nos dépôts de $5min$ de chauffe à $40°C$ de nos solutions permettant d'en diminuer la viscosité. Une fois déposée, nous avons laissé la solution redescendre à température ambiante avant l'exécution de l'étape de rotation. La courbe d'évolution de l'épaisseur des couches réalisées en SU-8 2150 en fonction de la vitesse de rotation fournie par le fabricant est proposée en figure C.3.

La méthode de mise en forme que nous avons utilisée était celle d'un double spin-coating de SU-8 dont les paramètres de la recette sont rappelés dans le tableau ci-dessous :

Etape	Accélération (rpm/s)	Vitesse (rpm)	Durée (s)
1	100	500	10
2	250	1000	30

Cette recette est répétée une seconde fois avec un intervalle de $20min$ à $65°C$ et $120min$ à $95°C$. Les films ainsi réalisés faisaient environ $850\mu m$ d'épaisseur.

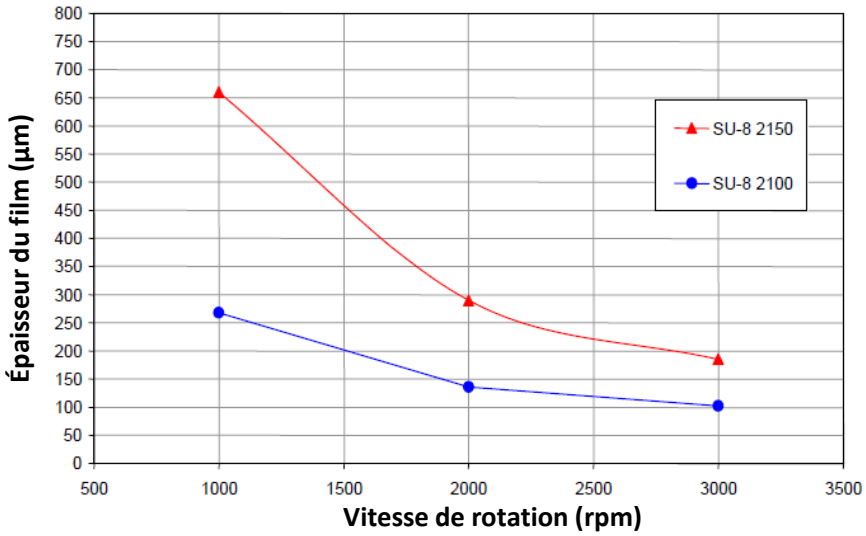


FIGURE *C.3 – Courbe d'évolution de l'épaisseur de films de SU-8 2100 et 2150 en fonction de la vitesse de rotation (rpm). Traduite de l'anglais à partir de la documentation du fournisseur (MicroChem).*

Spin-coating de la résine SU-8 2005

La seconde solution de SU-8 utilisée était une solution de SU-8 2005 réalisée par dilution dans de la cyclopentanone d'une solution de SU-8 2007 fournie par MicroChem. La courbe d'évolution de l'épaisseur des couches réalisées en SU-8 2005 en fonction de la vitesse de rotation fournie par le fabricant est proposée en figure C.4.

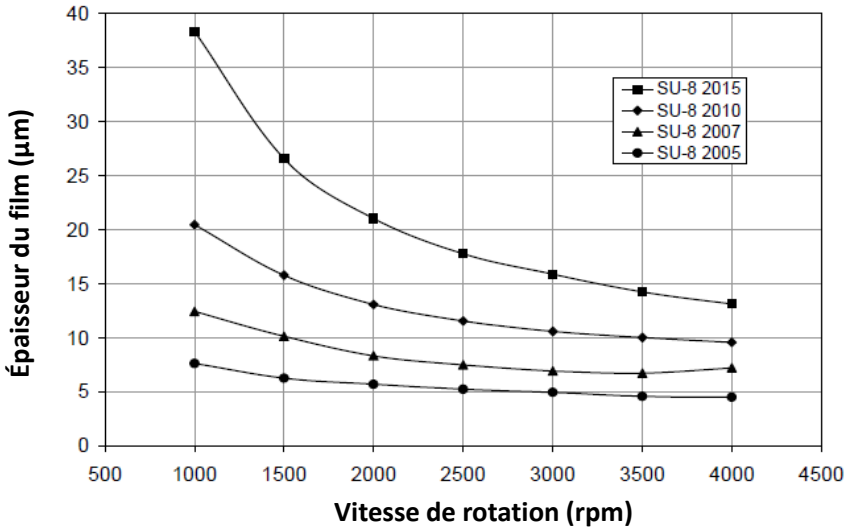


FIGURE *C.4 – Courbe d'évolution de l'épaisseur de films de SU-8 2005/2007/2010/2015 en fonction de la vitesse de rotation (rpm). Traduite de l'anglais à partir de la documentation du fournisseur (MicroChem).*

Afin de réaliser des films de $6,5\mu m$ de SU-8 2005 spin-coatés sur du CYTOP, la recette utilisée était la suivante :

Etape	Accélération (rpm/s)	Vitesse (rpm)	Durée (s)
1	100	500	10
2	300	3000	30

Nous noterons que la mise en forme de la SU-8 requiert une étape de photolithographie indispensable à sa réticulation. Cette étape est décrite dans la section suivante.

C.2 Photolithographie de la SU-8

La photolithographie de la SU-8 a été effectuée à l'aide d'un aligneur de masque MJB4 utilisant une lampe UV à $365nm$. La SU-8 étant une résine photosensible négative, ce sont les zones exposées qui réticulent selon des motifs permis par les masques d'exposition utilisés tels que schématisé en figure C.5. Le processus, une fois le film spin-coaté, requiert quatre étapes que sont :

1. Soft-bake, ou précuit du film pour en évaporer une partie du solvant.
2. L'exposition UV à $365nm$ selon une dose en énergie proposée par le fabricant et qui permet l'activation du catalyseur nécessaire à la réticulation de la résine.
3. La Post Exposure Bake (PEB) ou recuit durant laquelle à lieu la réticulation. A la fin de cette étape la SU-8 est solidifiée. On remarquera que la zone réticulée possède une teinte légèrement plus foncée (voir beaucoup plus comme nous l'avons vérifié pendant nos expérimentations) facilement repérable.
4. Le développement de la SU-8 réticulée qui consiste à éliminer l'ensemble de la résine non exposée à l'aide d'un développeur chimique fourni par MicroChem (SU-8 developer). Cette étape est suivie d'un lavage à l'isopropanol.

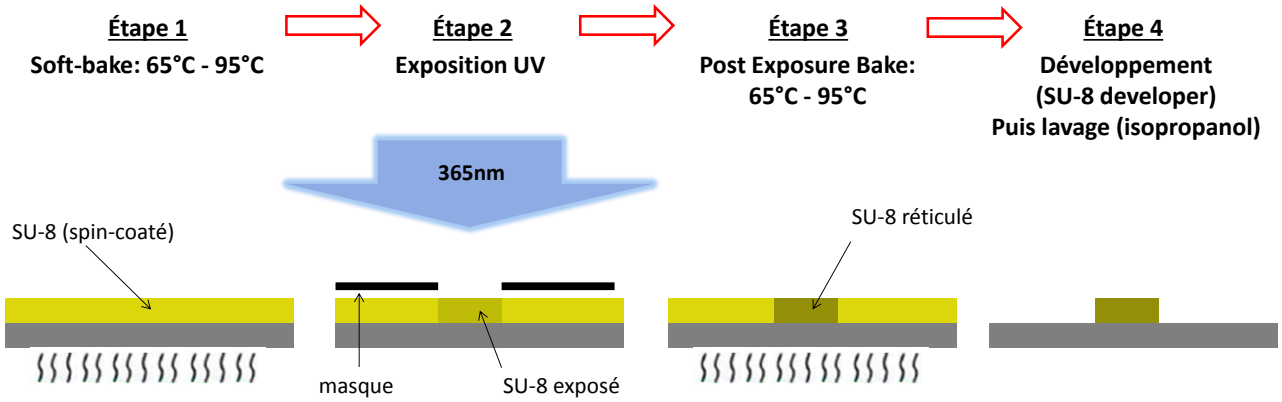


FIGURE *C.5 – Schéma représentant les différentes étapes intervenant durant le processus de photolithographie.*

Les recettes que nous avons utilisées pour la mise en forme es motifs à partir de SU-8 2005 et de SU8-2150 dopé au pyrrométhène 597 sont les suivantes :

Etape	SU-8 2005	SU-8 2150
Soft-Bake à $65°C$ **(min)**	1	20
Soft-Bake à $95°C$ **(min)**	3	120
Exposition (J)	0,45	0,97
PEB à $65°C$ **(min)**	1	5
PEB à $95°C$ **(min)**	4	60

Nous noterons que la température de transition vitreuse de la SU-8 est d'environ 60°C avant réticulation pour 200°C après réticulation [61].
Remarque : La résine SU-8, une fois réticulé, est un non seulement très solide mais aussi résistante à le plus part des solvants. Cette caractéristique en fait une excellente résine pour réaliser des canaux de microfluidique mais la rend aussi particulièrement difficile à retirer des surfaces sur lesquels elle a parfaitement adhéré sans les abîmer [186]. Je conseille vivement de nettoyer soigneusement les équipements utilisés dès la fin de leur utilisation afin d'éviter toute réticulation.
Les données fabricant pour ces solutions (pures) de SU-8 2005 et 2150 sont proposées en figure C.6.

SU8-2005

EPAISSEUR microns	DUREE SOT BAKE minutes @ 95°C
0.5 - 2	1
3 - 5	2
6 - 15	2 - 3
16 - 25	3 - 4
26 - 40	4 - 5

EPAISSEUR microns	ENERGIE D'EXPOSITION mJ/cm^2
0.5 - 2	60 - 80
3 - 5	90 - 105
6 - 15	110 - 140
16 - 25	140 - 150
26 - 40	150 - 160

EPAISSEUR microns	DUREE PEB minutes @ 95°C
0.5 - 2	1 - 2
3 - 5	2 - 3
6 - 15	3 - 4
16 - 25	4 - 5
26 - 40	5 - 6

SU8-2150

EPAISSEUR microns	DUREE SOFT BAKE (65°C)* minutes	(95°C) minutes
100 - 150	5	20 - 30
160 - 225	5 - 7	30 - 45
230 - 270	7	45 - 60
280 - 550	7 - 10	60 - 120

EPAISSEUR microns	ENERGIE D'EXPOSITION mJ/cm^2
100 - 150	240 - 260
160 - 225	260 - 350
230 - 270	350 - 370
280 - 550	370 - 600

EPAISSEUR microns	DUREE PEB (65°C)* minutes	DUREE PEB (95°C) minutes
100 - 150	5	10 - 12
160 - 225	5	12 - 15
230 - 270	5	15 - 20
280 - 550	5	20 - 30

FIGURE *C.6 – Récapitulatif des paramètres d'exposition et de cuisson proposés par Microchem pour les solutions de SU-8 2005 et de SU-8 2150.*

Annexe D

Les simulations par tracé de rayons : LightTools

D.1 Principes de base des simulations par tracé de rayons

L'un des outils sur lequel nous nous sommes particulièrement appuyé pour réaliser nos études est le logiciel de simulation LightTools® qui permet la réalisation de simulations dites par tracé de rayons. Cette méthode consiste à analyser les propriétés imageantes d'un système optique à partir de la propagation de rayons dont on considère les interactions successives avec les éléments composants le milieu de propagation (typiquement le comportement au passage d'une interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents) [187].
Puisque l'on assimile systématiquement le comportement du rayonnement lumineux à celui d'un ou plusieurs rayons propagés, cette méthode ne repose que sur les principes d'optique géométrique. Il n'est donc pas possible de traiter les phénomènes faisant intervenir la physique des ondes tels que les phénomènes d'interférences (certains logiciels peuvent proposer des fonctions supplémentaires pour approximer ces processus physiques mais la description des phénomènes reste limitée). Autrement dit, les résultats extraits des simulations par tracé de rayon ne reste pertinents que pour des systèmes qui restent dans le domaine de validité de l'optique géométrique, c'est à dire dont les dimensions sont nettement supérieures à la longueur d'onde du rayonnement propagé. L'étude d'effet de guides d'onde, de couches minces, de microcavités, ou encore de structure de nanophotonique est donc impossible.

L'analyse de l'influence d'un système optique sur la lumière générée par une source passe en premier lieu par la modélisation de la source elle-même avant d'en faire partir les rayons. Cette dernière peut être assimilée à un volume ou une surface desquels sont lancés des rayons qui sont caractérisés par leur position (x_0, y_0, z_0) d'origine, leur direction initiale (k_{x0}, k_{y0}, k_{z0}), et leur longueur d'onde. Il est bien sûr aussi possible d'attribuer une puissance initiale P_0 aux rayons générés afin de caractériser le système optique d'un point de vue énergétique.
Une fois la source mise en place, il est nécessaire de modéliser le système optique qui se

caractérise par son indice de réfraction ainsi que par des parois auxquelles il est possible d'appliquer des propriétés optiques particulières (de réflexion, de transmission ou encore d'absorption). Les interfaces qui donnent lieu aux phénomènes de réfraction, réflexion... sont traitées à partir des solutions approchées des équations de Maxwell qui ne restent valides que dans la limite d'une propagation dans un système suffisamment grand par rapport à la longueur d'onde. Afin de traitée aussi une éventuelle absorption linéique du matériau composant le système, il est possible d'ajouter un terme de transmission caractérisant l'atténuation du rayon propagé avec la distance qu'il parcoure.
Finalement, le dernier élément à modéliser est le détecteur qui est décrit par une surface à travers laquelle les rayons passent selon une position finale (x_f, y_f, z_f) et une orientation (k_{xf}, k_{yf}, k_{zf}). En ajoutant la donnée de l'énergie finale P_f du rayon propagé à sa position d'intersection avec la surface de détection, nous obtenons une description relativement complète du système.

D.2 La méthode de Monte-Carlo

Afin de pouvoir analyser un comportement plus réel du système optique étudié, et surtout sa réponse à une source lumineuse réelle (émettant sur un spectre large, dans un champ angulaire étendue, selon une luminance spécifique), il est nécessaire de pouvoir considérer une génération aléatoire de rayons (en position, en direction, et en longueur d'onde). Ceci est rendu possible par l'utilisation de simulations de Monte-Carlo [188] qui offrent un traitement statistique du tracé de rayons décrit précédemment. Il est alors particulièrement important de noter que la précision des résultats obtenus par les simulations de tracé de rayons ainsi effectuées est fortement dépendante du nombre de rayons propagés (évolution de la précision en racine du nombre de rayons considérés). Selon les systèmes étudiés, il est parfois nécessaire de significativement augmenter le nombre de rayons traités pour obtenir une précision acceptable de nos résultats ce qui a pour conséquence de considérablement rallonger les temps de calculs.

L'utilisation d'un outil de simulation statistique est d'autant plus indispensable pour nous qu'il va nous permettre de traité la problématique du phénomène de réabsorption. En effet, il est indispensable de pouvoir modéliser d'une part le caractère aléatoire de l'absorption d'un rayon au cours de sa propagation, et d'autre part sa réémission elle même aléatoire (en direction et en longueur d'onde). LightTools® offre cette fonctionnalité par le biais d'un module supplémentaire (à acheter).

D.3 LightTools® et la problématique de la réabsorption

Afin de pouvoir modéliser la problématique de réabsorption dans un système tel que nos concentrateur luminescent, LightTools® repose son modèle de simulation sur l'introduction aléatoire de particules qui jouent à la fois le rôle d'absorbants du rayonnement

propagé mais aussi d'émetteurs ponctuels (à la manière d'une source telle que décrite précédemment).
Pour caractériser l'influence de ces particules, il faut d'une part attribuer une probabilité de réabsorption d'un rayon propagé sur une distance donnée. Cette probabilité est bien entendue dépendante de la longueur d'onde du rayon propagé mais aussi de l'absorption des particules introduites (nos colorants par exemple). Cette absorption se décompose dans LightTools® en deux grandeurs que sont un spectre d'absorption normalisé $S_{abs}(\lambda)$ [1] (obtenu à partir d'une mesure de la transmission $T_{inerte}(\lambda)$ sur une épaisseur e de nos échantillons (Pertes de Fresnel exclues)), et une longueur moyenne de réabsorption l_{mean} (cm^{-1}). Cette dernière grandeur comporte en fait l'influence de la densité de particules introduites dans le système (c'est à dire notre taux de dopage en colorant). Elle est en effet reliée à la transmission $T_{inerte}(\lambda)$ par la relation suivante :

$$T_{inerte}(\lambda) = e^{-\frac{e\ S_{abs}(\lambda)}{l_{mean}}} \tag{D.1}$$

Au maximum d'absorption ($S_{abs}(\lambda\ min) = 1$), c'est à dire au minimum de transmission $T_{inerte}(\lambda\ min)$, la relation précédente peut être écrite :

$$T_{inerte}(\lambda\ min) = e^{-\frac{e}{l_{mean}}} \tag{D.2}$$

Ce qui permet finalement d'extraire le paramètre l_{mean} :

$$l_{mean} = \frac{-e}{T_{inerte}(\lambda\ min)} \tag{D.3}$$

Une fois le rayon absorbé, il lui est appliqué le terme de rendement quantique ϕ_{PL} ainsi que le défaut quantique q lié à la conversion de longueur d'onde :

$$q = \frac{\lambda_{em}}{\lambda_{abs}} \tag{D.4}$$

Avec λ_{abs} la longueur d'onde du rayon absorbé et λ_{em} la longueur d'onde du rayon nouvellement émis.
Un nouveau rayon est alors émis selon une direction dont la probabilité peut être spécifiée et à une longueur d'onde aléatoire dont la probabilité dépend du spectre de fluorescence $S_{em}(\lambda)$ que nous aurons au préalable spécifié. L'ensemble de ces paramètres permettent ainsi de décrire le processus de réabsorption.

Pour nos simulations, nous avons fait l'hypothèse d'un milieu parfaitement homogène et sans diffusion dans lequel sont immergés nos colorants. Les spectres d'émission et d'absorption ainsi que la longueur moyenne de réabsorption ont été obtenus à partir de nos mesures expérimentales. Nous noterons que nous avons aussi fait l'hypothèse d'émetteur parfaitement isotrope.

1. Afin de conserver la pertinence des notations utilisées dans ce manuscrit, je n'ai pas conservé les notations utilisées dans le logiciel.

Annexe E

Influence de la répartition des émetteurs sur le profil d'intensité

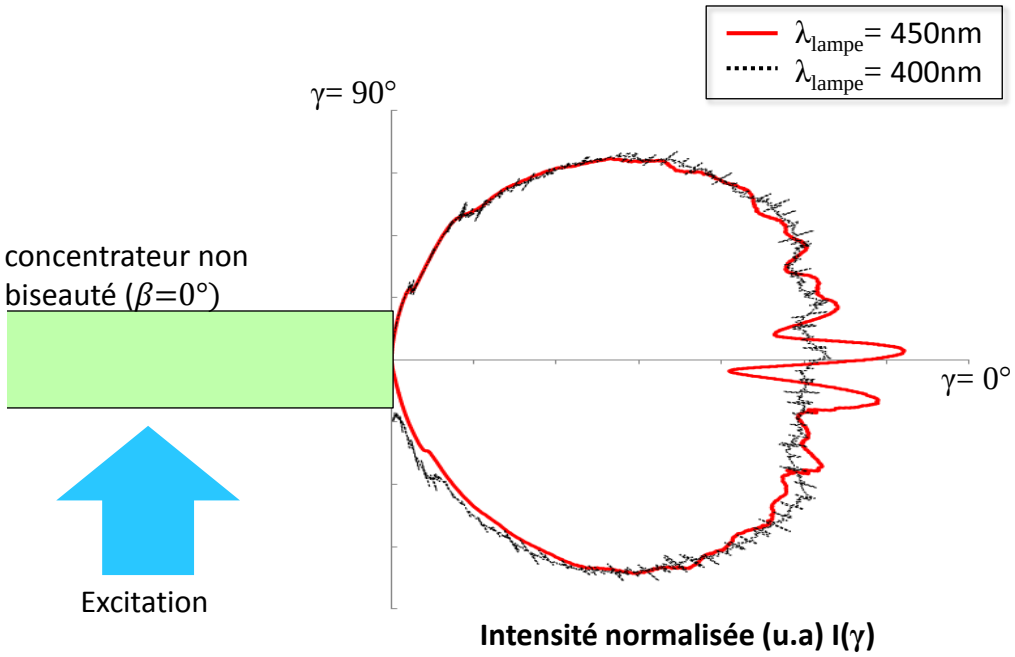


FIGURE *E.1 – Profil d'intensité $I(\gamma)$ pour un concentrateur luminescent de biseau nul ($\beta = 0°$) pour différentes longueurs d'onde d'excitation.*

Nous allons ici expliquer l'origine d'un phénomène "inattendu" que nous avons observé lors de nos mesures des profils d'intensité en sortie de nos concentrateurs luminescents en $Ce{:}YAG$: la présence d'oscillations très marquées de l'intensité ($I = d\phi/d\Omega$, avec $d\phi$ un élément de flux (W) et $d\Omega$ un élément d'angle solide) mesurée en fonction de l'angle γ (angle dans le plan $k_y = 0$).
Comme nous pouvons le voir en figure E.1 ces oscillation sont très marquées autour de $\gamma = 0°$ pour une excitation du concentrateur luminescent à $450nm$ alors que pour une excitation à $400nm$ ce phénomène à tendance à disparaître. L'origine de ces variations est une combinaison du filtrage angulaire par l'ouverture de la face de sortie du concentrateur et d'une inhomogénéité du profil d'excitation dans l'épaisseur : ce phénomène est absent si les émetteurs sont répartis uniformément, et très marqué si l'émission prend par

exemple la forme d'une feuille de lumière concentrée sur une face. Comme nous pouvons le voir en figure E.2, nous pouvons attribuer à chaque nombre de réflexions possibles avant d'atteindre l'interface de sortie une plage angulaire bien définie.
Pour plus de clarté, prenons l'exemple de la plage angulaire hachurée qui correspond aux rayons effectuant exactement deux réflexions avant d'atteindre la face de sortie du concentrateur. Les bornes de cette plage angulaire sont d'une part un angle de réflexion minimum θ limité par la réflexion sur le coin supérieur $(+z)$ du barreau, et d'autre part un angle maximum de réflexion limité par la réflexion sur le coin inférieur du barreau (z). Les zones de fort recouvrement entre les plages angulaires de différents nombres de réflexions correspondent alors à des élévations d'intensité alors que les zones correspondant à des faibles recouvrements sont elles des minima. Ces limites sont bien sûr vraies dans la limite de la condition de réflexion totale $\theta > \theta_{crit}$.

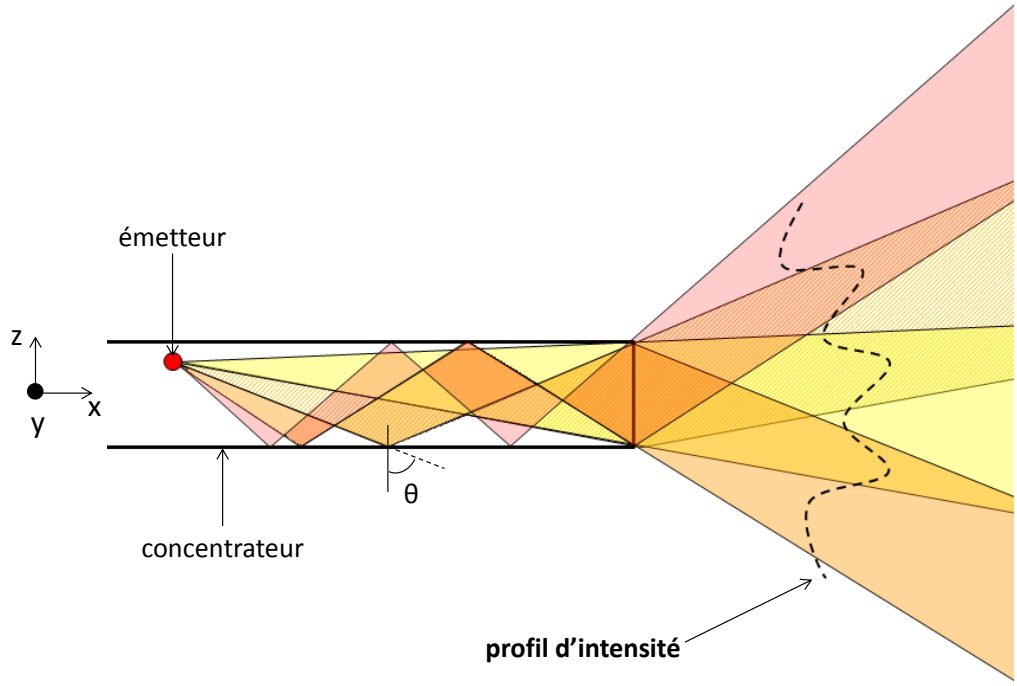


FIGURE *E.2 – Représentation du phénomène de filtrage angulaire par l'ouverture de la face de sortie du concentrateur. Nous n'avons pas représenté la réfraction au passage dans l'air pour faciliter le dessin de la situation.*

L'amplitude et la fréquence de ces oscillations dépendent de plusieurs paramètres. En premier lieu la distance du détecteur à la sortie du concentrateur. Plus le détecteur est éloigné plus les plages angulaires sont séparés (mais plus l'intensité est aussi répartie sur l'espace angulaire). Les autres paramètres qui sont ceux qui nous intéressent principalement ici sont liés à la position des émetteurs dans le concentrateur. Si l'on déplace l'émetteur en (z), le profil angulaire va plus ou moins s'incliner, et si l'on éloigne l'émetteur de la face de sortie du concentrateur, l'espace angulaire aura tendance à se resserrer. On comprend alors que plus la répartition des émetteurs est homogène dans le concentrateur, plus le filtrage angulaire sera moyenné sur la contribution de chacune des positions. Ceci explique la différence très nette d'amplitude relative des oscillations entre le profil d'intensité résultant d'une excitation à $450nm$ où l'absorption du $Ce{:}YAG$ est très élevée,

et le profil d'intensité à $405nm$ où l'absorption est faible. En effet, la transmission étant une fonction exponentielle de la distance de matériau parcouru (loi de Beer-Lambert), la densité d'émetteurs sera beaucoup plus importante à proximité de la face d'excitation dans le cas d'une forte absorption du signal d'excitation.

Pour terminer, nous pouvons remarquer qu'un autre moyen de favoriser l'apparition des oscillations est de limiter la portion de barreau éclairée (ce qui revient à diminuer la zone de répartition des émetteurs) par exemple en disposant un masque tel que représenté en figure E.3. Sur les profils d'intensités rapportés et correspondants à différentes longueurs L de barreau éclairé (quantifiées en proportion de la longueur totale du barreau L_{tot}), on constate une très nette évolution de l'amplitude des oscillations avec un moyennage presque parfait pour un éclairage de toute la longueur du barreau (pour les besoins de la mesure du profil d'intensité, le bout du barreau est systématiquement masqué). Nous avons volontairement présenté les courbes mesurées à partir du concentrateur biseauté à $\beta = 60°$ afin de montrer l'indépendance du phénomène avec l'angle de biseau.

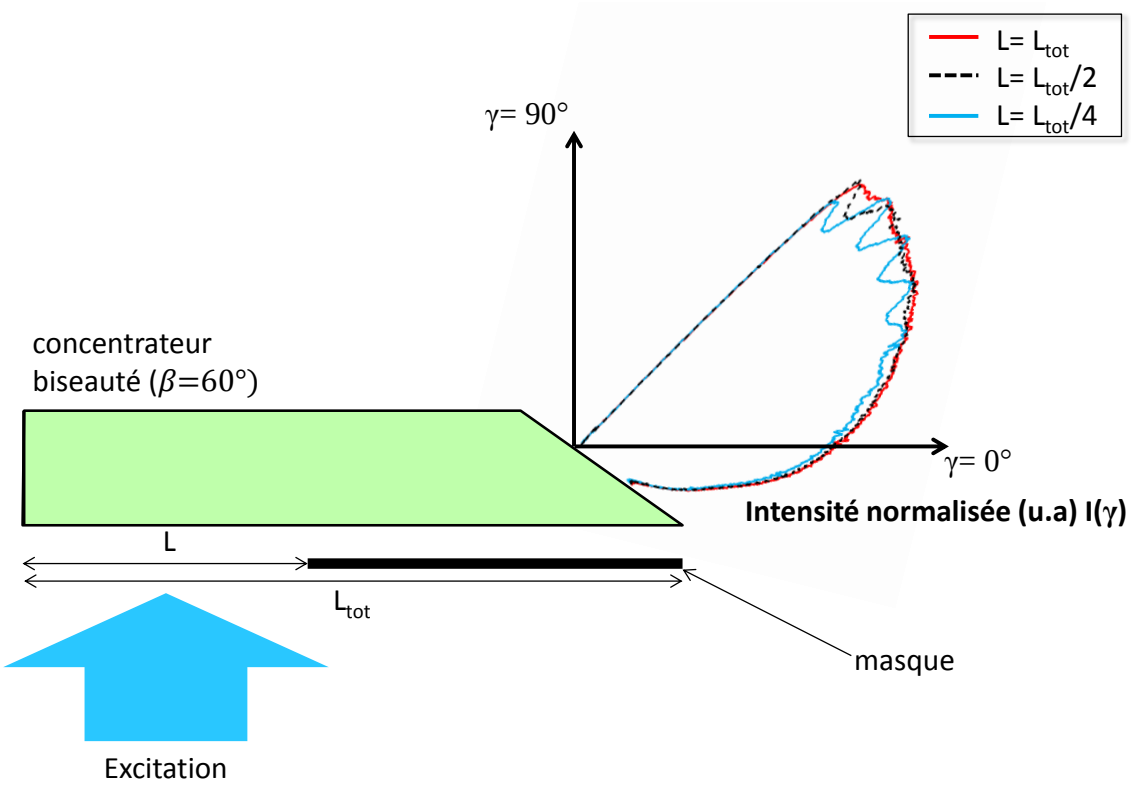


FIGURE *E.3 – Profil d'intensité $I(\gamma)$ pour un concentrateur luminescent biseauté ($\beta = 60°$) pour différentes longueurs L de concentrateur excité.*

Bibliographie

[1] S. M. Sze and K. K. Ng. *Physics of semiconductor devices, 3rd edition.* Wiley, 2007.

[2] N. Zheludev. The life and time of the led - a 100 year history. *Nature Photonics*, 1 :189–192, 2007.

[3] O. Losev. Luminous carborundum detector and detection with crystals. *Telegrafiya i Telefoniya bez Provodov*, 44 :485–494, 1927.

[4] R. Braunstein. Radiative transitions in semiconductors. *Physical review*, 99(6) :1892–1893, 1955.

[5] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh. Candela-class high-brightness ingan/algan double-heterostructure blue-light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 64(13) :1687–1689, 1994.

[6] Y. Shimizu, K. Sakano, Y. Noguchi, and T. Moriguchi. Light emitting device having a nitride compound semiconductor and a phosphor containing a garnet fluorescent material, 1999.

[7] Conseils thermiques. www.conseils-thermiques.org/contenu/comparatif_ampoule_incandescence_fluocompact_halogene_led.php, août 2017.

[8] R. Haitz, F. Kish, J. Tsao, and J. Nelson. The case for a national research program on semiconductor lighting. In *Optoelectronics Industry Development Association forum*, 1999.

[9] Adrien Barbet. *Pompage par LED de matériaux laser émettant dans le visible ou l'infrarouge proche.* PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2016.

[10] T. H. Maiman. Stimulated radiation in ruby. *Nature*, 187 :493, 1960.

[11] P. P. Sorokin and R. Lankard. Stimulated emission observed from an organic dye, chloroaluminium phtalocyanine. *IBM Journal of Research and Development*, 10(2) :162–1963, 1966.

[12] F. P. Schafer, W. Schmidt, and J. Volze. Organic dye solution laser. *Applied Physics Letters*, 9(8) :306–309, 1966.

[13] B. H. Soffer and B. B. McFarland. Continuously tunable, narrow-band organic dye lasers. *Applied Physics Letters*, 10(10) :266, 1967.

[14] E. P. Ippen, C. V. Shank, and A. Dienes. Passive mode locking of the cw dye laser. *Applied Physics Letters*, 21(8) :348–350, 1972.

[15] Tatiana Leang. *Etude des phénomènes de photodégradation et de polarisation dans les lasers organiques solides à cavité verticale externe.* PhD thesis, Université Paris13, 2014.

[16] A. Dubois, M. Canva, A. Brun, F. Chaput, and J-P. Boilot. Photostability of dye molecules trapped in solid matrices. *Applied Optics*, 35(18) :3193–3199, 1996.

[17] S. Forget and S. Chénais. *Organic solid-state lasers.* Springer, 2013.

[18] O. Mhibik, T. Leang, A. Siove, S. Forget, and S. Chénais. Broadly tunable (440–670nm) solid-state organic laser with disposable capsules. *Applied Physics Letters*, 102(4), 2013.

[19] C. Vijila and A. Ramalingam. Photophysical characteristics of coumarin 485 dye doped poly(methyl methacrylate) modified with various additives. *Journal of Materials Chemistry*, 11 :749–755, 2001.

[20] R. Kabe and C. Adachi. Organic long persistent luminescence. *Nature*, 550 :384–387, 2017.

[21] S. Kéna-Cohen, A. Wiener, Y. Sivan, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, A. Horsfield, and S. A. Maier. Plasmonic sinks for the selective removal of long-lived states. *ACSnano*, 5(12) :9958–9965, 2011.

[22] Y. Zhang and S. R. Forrest. Existence of continuous-wave threshold for organic semiconductor lasers. *Physics Review B*, 84(24), 2011.

[23] S. Schols, A. Kadashchuk, P. Heremans, A. Helfer, and U. Scherf. Triplet excitation scavenging in films of conjugated polymers. *ChemPhysChem*, 10(7) :1071–1076, 2009.

[24] R. Bornemann, U. Lemmer, and E. Thiel. Continuous-wave solid-state dye laser. *Optics Letters*, 31(11) :1669, 2006.

[25] Y. Yang, G. A. Turnbull, and I. D. Samuel. Hybrid optoelectronics : a polymer laser pumped by a nitride lightemitting diode. *Applied Physics Letters*, 92(163306), 2008.

[26] W. Streifer, D. R. Scifres, and R. D. Burnham. Coupling coefficients for distributed feedback single- and double-heterostructure diode lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 11(11) :867–873, 1975.

[27] W. Holzer, A. Penzkofer, T. Pertsch, N. Danz, A. Brauer, E. B. Kley, H. Tillmann, C. Bader, and H. H. Horhold. Corrugated neat thin-film conjugated polymer distributed-feedback lasers. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 74 :333–342, 2002.

[28] Y. Wang. *Low threshold organic semiconductor lasers.* Springer, 2014.

[29] C. Karnutsch, C. Pflumm, G. Heliotis, J. C. deMello, D. D. C. Bradley, J. Wang, T. Weimann, V. Haug, C. Gärtner, and U. Lemmer. Improved organic semiconductor lasers based on a mixed-order distributed feedback resonator design. *Applied Physics Letters*, 90(13), 2007.

[30] J. Herrnsdorf, Y. Wang, J. J. D. McKendry, Z. Gong, D. Massoubre, B. Guilhabert, G. Tsiminis, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, N. Laurand, E. Gu, and M. D. Dawson. Micro-led pumped polymer laser : A discussion of future pump sources for organic lasers. *Laser and Photonics Reviews*, 7(6) :1065–1078, 2013.

[31] Y. Wang, P. O. Morawska, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, G. A. Turnbull, and I. D. Samuel. Led pumped polymer laser sensor for explosives. *Laser Photonics revue*, 7(6) :226–228, 2013.

[32] I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull. Polymer lasers : recent advances. *Materials Today*, 7(9) :28–35, 2004.

[33] M. D. McGehee and A. J. Heeger. Semiconducting (conjugated)polymers as materials for solid-state lasers. *Advanced Materials*, 12(22) :1655–1668, 2000.

[34] D. Moses. High quantum efficiency luminescence from a conducting polymer : a novel polymer laser dye. *Applied Physics*, 60(26) :3215–3216, 1992.

[35] H. Rabanni-Haghighi, S. Forget, S. Chénais, and A. Siove. Highly efficient, diffraction-limited laser emission from a vertical external-cavity surface-emitting organic laser. *Optics Letters*, 35(12) :1968–1969, 2010.

[36] S. Forget, H. Rabbani-Haghighi, N. Diffalah, A. Siove, and S. Chénais. Tunable ultraviolet vertically-emitting organic laser. *Applied Physics Letters*, 98(13), 2011.

[37] A. Barbet, F. Balembois, A. Paul, J-P. Blanchot, A-L. Viotti, J. Sabater, F. Druon, and P. Georges. Revisiting of led pumped bulk laser : first demonstration of nd :yvo4 led pumped laser. *Optics Letters*, 39(23), 2014.

[38] Directed Energy, Inc. *PCO-7120 laser diode driver module, installation and operation note.*

[39] S. Nakamura. The roles of structural imperfections in ingan-based blue light–emitting diodes and laser diodes. *Science*, 281 :956–961, 1998.

[40] Ying Yang. *Organic semiconductor lasers : compact hybrid light sources and development of applications.* PhD thesis, University of St Andrews, 2010.

[41] Philips Lumiled. *LUXEON Z, Color Portofolio.*

[42] M. Canva, A. Dubois, P. Georges, and A. Brun. Perylene, pyrromethene and grafted rhodamine doped xerogels for tunable solid state laser. In *SPIE vol. 2288 Sol-Gel Optics 3*, 1994.

[43] J. B. Prieto, F. L. Arbeloa, V. M. Martinez, T. A. Lopez, and I. L. Arbeloa. Photophysical properties of the pyrrométhène 597 dye : solvent effect. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(26) :5503–5508, 2004.

[44] T. Susdorf, D. Del Agua, A. Tyagi, A. Penzkofer, O. Garcia, R. Sastre, A. Costela, and I. Garcia-Moreno. Photophysical characterization of pyrromethene 597 laser dye in silicon-containing organic matrices. *Applied Physics B*, 86 :537–545, 2007.

[45] G. A. Berger, M. Kempe, and A. Z. Genack. Dynamics of stimulated emission from random media. *Physical Review E*, 56(5) :6118–6122, 1997.

[46] Hadi Rabbani-Haghighi. *Nouveaux matériaux et architectures de dispositifs pour les lasers organiques à l'état solide*. PhD thesis, Université Paris 13, 2011.

[47] B. Crist, Maric M. E., G. Raviv, and M. Epstein. Optical absorption in polymer glasses by laser calorimetry. *Journal of Applied Physics*, 51(2) :1160–1162, 1979.

[48] G. Jones II, W. R. Jackson, and A. M. Halpern. Medium effects on fluorescence quantum yields and lifetimes for coumarin laser dyes. *Chemical Physics Letters*, 72(2) :391–394, 1980.

[49] A. Costela, I. Garcia-Moreno, J. M. Figuera, F. Amat-Guerri, and R. Sastre. Polymeric matrices for lasing dyes : recent developments. *Laser Chemistry*, 18 :63–84, 1998.

[50] S. Nad, M. Kumbhakar, and H. Pal. Photophysical properties of coumarin-152 and coumarin-481 dyes : Unusual behavior in nonpolar and in higher polarity solvents. *Journal of Physical Chemistry A*, 107 :4808–4816, 2003.

[51] Camille Delezoïde. *Microrésonateur en anneaux polymères pour capteurs optofuidiques à champ évanescent*. PhD thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2013.

[52] K-H. Jeong, J. Kim, and L. P. Lee. Biologically inspired artificial compound eyes. *Science*, 312 :557–561, 2006.

[53] Grégoire Genolet. *New photoplastic fabrication techniques and devices based on high aspect ratio photoresist*. PhD thesis, Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne, 2001.

[54] C-H. Lin, G-B. Lee, B-W. Chang, and G-L. Chang. A new fabrication process for ultra-thick microfluidic microstructures utilizing su-8 photoresist. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 12 :590–597, 2002.

[55] K. Y. Lee, N. LaBianca, S. A. Rishton, S. Zolgharmain, J. D. Gelorme, J. Shaw, and T. H. P. Chang. Micromachining applications of a high resolution ultrathick photoresist. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 13(6) :3012–3016, 1995.

[56] F. Chollet. http://memscyclopedia.org/su8.html, December 2013.

[57] Microchem. *Processing guidelines for : SU-8 2100 and SU-8 2150*.

[58] Microchem. *Processing guidelines for : SU-8 2000.5, SU-8 2002, SU-8 2005, SU-8 2005, SU-8 2007, SU-8 2010 and SU-8 2015*.

[59] T. A. Anhoj, A. M. Jorgensen, D. A. Zauner, and J. Hübner. The effect of soft bake temperature on the polymerization of su-8 photoresist. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(9) :1819–1824, 2006.

[60] R. Daunton, A. J. Gallant, and D. Wood. Manipulation of exposure dose parameters to improve production of high aspect ratio structures using su-8. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 22(7) :1–8, 2012.

[61] S-W. Youn, A. Ueno, M. Takahashi, and R. Maeda. Microstructuring of su-8 photoresist by uv-assisted thermal imprinting with non-transparent mold. *Microelectronic Engineering*, 85 :1924–1931, 2008.

[62] A. Olziersky, P. Barquinha, A. Vilà, L. Pereira, G. Gonçalves, E. Fortunato, R. Martins, and J. R. Morante. Insight on the su-8 resist as passivation layer for transparent ga2o3–in2o3–zno thin-film transistors. *Journal of Applied Physics*, 108(6), 2010.

[63] A. Mata, J. Fleischman, and S. Roy. Fabrication of multi-layer su-8 microstructures. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(2) :276–284, 2006.

[64] M. Diemeer, L. Hilderink, R. Dekker, and A. Driessen. Low-cost and low-loss multimode waveguides of photodefinable epoxy. *IEEE Photonics Technology Letters*, 18(15) :1624–1626, 2006.

[65] J-S. Kim, J-W. Kang, and J-J. Kim. Simple and low cost fabrication of thermally stable polymeric multimode waveguides using a uv-curable epoxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42 :1277–1279, 2003.

[66] Y. Takezawa, N. Taketani, S. Tanno, and S. Ohara. Empirical estimation method of intrinsic loss spectra in transparent amorphous polymers for plastic optical fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 46 :1835–1841, 1992.

[67] Stefan Baumer. *Handbook of plastics optics*. Wiley-VCH, 2010.

[68] Microchem. *Nano PMMA and copolymer*.

[69] Y. Molard, C. Labbé, J. Cardin, and S. Cordier. Sensitization of er3+ infrared photoluminescence embedded in a hybrid organic-inorganic copolymer containing octahedral molybdenum clusters. *Advanced Functional Materials*, 23 :4821–4825, 2013.

[70] M. Amela-Cortes, Y. Molard, S. Paofai, A. Desert, J-L. Duvail, N. G. Naumov, and S. Cordier. Versatility of the ionic assembling method to design highly luminescent pmma nanocomposites containing [m6qi8la6]n− octahedral nano-building blocks. *Dalton Transactions*, 45 :237–245, 2016.

[71] Y. Yang, I. D. Samuel, and G. A. Turnbull. The development of luminescent concentrators for pumping organic semiconductor lasers. *Advanced Materials*, 21 :3205–3209, 2009.

[72] Nina Sobeschchuk. *Micro-lasers based on polymer composites*. PhD thesis, Itmo University and Université Paris-Saclay, 2015.

[73] O. Veledar, P. O Byrne, S. Danaher, J. H. Allen, L. F. Thompspon, and J. E. McMillan. Simple techniques for generating nanosecond blue light pulses from light emitting diodes. *Measurement Science and Technology*, 18(1) :131–137, 2007.

[74] M. J. Damzen, M. Trew, E. Rosas, and G. J." Crofts. Continuous-wave nd :yvo4 grazing-incidence laser with 22.5 w output power and 64 *Optics Communications*, 196(1) :237–241, 2001.

[75] T. Omatsu, Y. Ojima, A. Minassian, and M. J. Damzen. Power scaling of highly neodymium-doped yag ceramic lasers with a bounce amplifier geometry. *Optics Express*, 13(18) :7011–7016, 2005.

[76] H. Ries. Thermodynamic limitations of the concentration of electromagnetic radiation. *Journal of the Optical Society of America*, 72(3) :380–385, 1982.

[77] energysage.com. www.news.energysage.com/what-are-the-most-efficient_solar-anels-on-the-market/, août 2017.

[78] National Renewable Energy Laboratory. www.nrel.gov, novembre 2016.

[79] S. A. Kalogirou. Solar thermal collectors and applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30(3) :231–295, 2004.

[80] P. Gleckman, J. O'Gallagher, and R. Winston. Concentration of sunlight to solar-surface levels using non-imaging optics. *Nature*, 339 :198–200, 1989.

[81] K. Shanks, S. Senthilarasu, and T. K. Mallick. Optics for concentrating photovoltaics : Trends, limits and opportunities for materials and design. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60 :394–407, 2016.

[82] R. Winston, J. C. Miñano, and P. Benítez. *Nonimaging Optics*. Elsevier academic press, 2006.

[83] R. Winston. Principle of solar concentrators of novel design. *Solar Energy*, 16(2) :89–95, 1974.

[84] A. Rabl. Optical and thermal properties of compound parabolic concentrators. *Solar Energy*, 18(6) :497–511, 1976.

[85] D. R. Mills and J. E. Giutronich. Asymmetrical non-imaging cylindrical solar concentrators. *Solar Energy*, 20(1) :45–55, 1978.

[86] W. H. Weber and J. Lambe. Luminescent greenhouse collector for solar radiation. *Applied Optics*, 15(10) :2299–2300, 1976.

[87] M. G. Debije and P. C. Verbunt. Thirty years of luminescent concnetrator research : solar energy for the built environment. *Advanced Energy Materials*, 2 :12–35, 2012.

[88] UbiQD. www.ubiqd.com, 2017.

[89] H. Li, K. Wu, J. Lim, H-J. Song, and V. I. Klimov. Doctor-blade deposition of quantum dots onto standard window glass for low-loss large-area luminescent solar concentrators. *Nature energy*, (16157), 2016.

[90] Y. Zhao and R. R. Lunt. Transparent luminescent solar concentrators for large-area solar windows enabled by massive stokes-shift nanocluster phosphors. *Advanced energy materials*, 3(9) :1143–1148, 2013.

[91] F. Meinardi, S. Ehrenberg, L. Dhamo, F. Carulli, M. Mauri, F. Bruni, R. Simonutti, U. Kortshagen, and S. Brovelli. Highly efficient luminescent solar concentrators based on earth-abundant indirect-bandgap silicon quantum dots. *Nature photonics*, 11(3) :177–185, 2017.

[92] W. G. J. H. M. Van Sark, K. W. J. Barnham, A. J. Chatten, A. Büchtemann, A. Meyer, S. J. McCormack, R. Koole, D. J. Farrell, R. Bose, E. E. Bende, A. R. Burgers, T. Budel, J. Quilitz, M. Kennedy, T. Meyer, C. De Mello Donega, A. Meijerink, and D. Vanmaekelbergh. Luminescent solar concentrators – a review of recent results. *Optics Express*, 16(26) :21773–21792, 2008.

[93] V. I. Klimov, T. A. Baker, J. Lim, A. V. Kirill, and H. McDaniel. Quality factor of luminescent solar concentrators and practical concentration limits attainable with semiconductor quantum dots. *ACS photonics*, 3(6) :1138–1148, 2016.

[94] D. K. G. de Boer, D. Bruls, and H. Jagt. High-brightness source based on luminescent solar concentration. *Optics Express A*, 24(14) :1069–1074, 2016.

[95] A. Barbet, A. Paul, T. Gallinelli, F. Balembois, J-P. Blanchot, S. Forget, S. Chénais, F. Druon, and P. Georges. Led pumped luminescent concentrators : a new opportunity for low cost solid-state lasers. *Optica*, 3 :465–468, 2016.

[96] C. V. Kogelnik and J. Shank. Coupled mode theory of distributed feedback lasers. *Journal of Applied Physics*, 43 :2327–2335, 1972.

[97] J. S. Batchelder, A. H. Zewail, and T. Cole. Luminescent solar concentrators. 1 : Theory of operation and techniques for performance evaluation. *Applied Optics*, 18(18) :3090, 1979.

[98] J. S. Batchelder, A. H. Zewail, and T. Cole. Luminescent solar concentrators. 2 : Experimental and theoretical analysis of their possible efficiencies. *Applied Optics*, 20(21) :3733–3754, 1981.

[99] John Samuel Batchelder. *The luminescent solar concentrator*. PhD thesis, California Institute of Technology, 1982.

[100] J. Roncali and F. Garnier. Photon-transport properties of luminescent solar concentrators : analysis ans optimization. *Applied Optics*, 23(16) :2809–2817, 1984.

[101] M. Kennedy, S. J. McCormack, J. Doran, and B. Norton. Modelling the effect of device geometry on concentration ratios of quantum dot solar concentrators. In *Proceedings of ISES 2007*, 2007.

[102] K. R. McIntosh, N. Yamada, and B. S. Richards. Theoretical comparison of cylindrical and square-planar luminescent solar concentrators. *Applied Physics B : lasers and Optic*, 8(5) :392–399, 2007.

[103] M. D. Hughes, C. Maher, D-A. Borca-Tasciuc, D. Polanco, and D. Kaminski. Performance comparison of wedge-shaped and planar luminescent solar concentrators. *Renewable energy*, 52 :266–272, 2013.

[104] N. Soleimani, S. Knabe, H.B. Gottfried, T. Markvart, and O. L. Muskens. Role of light scattering in the performance of fluorescent solar collectors. *Journal of photonics for energy*, 2(1), 2012.

[105] Lasercomponents. www.lasercomponents.com, août 2017.

[106] N. D. Bronstein, Y. Yao, L. Xu, E. O'Brien, A. s. Powers, V. E. Ferry, A. P. Alivisatos, and R. G. Nuzzo. Quantum dot luminescent concentrator cavity exhibiting 30-fold concentration. *ACS Photonics*, 2 :1576–1583, 2015.

[107] U. Rau, F. Einsele, and G. C. Glaeser. Efficiency limits of photovoltaic fluorescent collectors. *Applied Physics Letters*, 87(17) :171101, 2005.

[108] Julius Adam Stratton. *Electromagnetic theory*. McGraw-Hill book company, 1941.

[109] Chin-Lin Chen. *Foundations for guided-wave optics*. Wiley-interscience, 2007.

[110] S. Roelandt, D. K. G. de Boer, D. Bruls, P. Van De Voorde, and H. Thienpont. Incoupling and outcoupling of light from a luminescent rod using a compoud parabolic concentrator. *Optical Engineering*, 54(5), 2015.

[111] Refractive index database. www.refractiveindexinfo, août 2017.

[112] Marvin J. Waber. *Handbook of optical materials*. CRC press, 2003.

[113] Chunchua Wuang. *Efficiency enhancement of luminescent solar concentrations for photovoltaic technologies*. PhD thesis, University of California, Merced, 2011.

[114] D. Yokoyama, K-I. Nakayama, T. Otani, and J. Kido. Wide-range refractive index control of organic semiconductor films toward advanced optical design of organic optoelectronic devices. *Advanced Materials*, 24(47), 2012.

[115] R. Reisfeld, D. Shamrakov, and C. Jorgensen. Photostable solar concentrators based on fluorescent glass films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 33(4) :417–427, 1994.

[116] G. C. Glaeser and U. Rau. Collection and conversion properties of photovoltaic fluorescent collectors with photonic band stop filters. In *Proceedings of Photonics for Solar Energy System 2006*, 2006.

[117] M. Peters, JC. Goldsmidt, P. Löper, B. Grob, J. Üpping, F. Dimroth, R.B. Wehrspohn, and B. Bläsi. Spectrally-selective photonic structures for pv applications. *Energies*, 3(2) :171–193, 2010.

[118] E. Yablonovitch. Thermodynamics of the fluorescent planar concentrator. *Journal of the Optical Society of America*, 70(11) :1362–1363, 1980.

[119] G. Smestad, H. Ries, R. Winston, and E. Yablonovitch. The thermodynamics limits of light concentrators. *Solar Energy Material*, 21 :99–111, 1990.

[120] Ulrich Brackmann. *lambdachrome laser dye*. Lambda Physik, 3 edition, 2000.

[121] M. J. Currie, J. K. Mapel, T. D. Heidel, S. Goffri, and M. A. Baldo. High-efficiency organic solar concentrators for photovoltaics. *Science*, 321 :226–228, 2008.

[122] Bernard Valeur. *Molecular fluorescence Principles and applications*. Wiley-VCH, 2001.

[123] C. Tummeltshammer, A. Taylor, Kenyon A. J., and I. Papakonstantinou. Losses in luminescent solar concentrators unveiled. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 144 :40–47, 2016.

[124] L. R. Wilson, B. C. Rowan, N. Robertson, O. Moudam, A. C. Jones, and Richards B. S. Characterization and reduction of reabsorption losses in luminescent solar concentrators. *Applied Optics*, 49(9) :1651–1661, 2010.

[125] A. P. Green, K. T. Butler, and A. R. Buckley. Tuning of the emission energy of fluorophores using solid state solvation for efficient luminescent solar concentrators. *Applied Physics Letters*, 102(13) :133501, 2013.

[126] P. P. C. Verbunt, A. Kaiser, K. Hermans, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, and M. G. Debije. Controlling light emission in luminescent solar concentrators through use of dye molecules aligned in a planar manner by liquid crystals. *Applied Physics B*, 19(17) :2714–2719, 2009.

[127] *LightTools Core Module User's Guide*, 2014.

[128] *Phosphor modelling in LightTools*, 2014.

[129] Bauke Heeg, Peter A. DeBarber, and Garry Rumbles. Influence of fluorescence reabsorption and trapping on solid-state optical cooling. *Applied Optics*, 44(15) :3117–3124, 2005.

[130] S. Chandrasekhar. Stochastic problems in physics and astronomy. *Reviews of Modern Physics*, 15(1) :1–89, 1943.

[131] A. S. D. Sandanayaka, T. Matsushima, F. Bencheikh, K. Yoshida, M. Inoue, T. Fujihara, K. Goushi, J-C. Ribierre, and C. Adachi. Toward continuous-wave operation of organic semiconductor lasers. *Science Advances*, 3(4), 2017.

[132] G. A. Reynolds and K. H. Drexhage. New coumarin dyes with rigidized structure for flashlamp pumped dye lasers. *Optics Communications*, 13(3) :222–225, 1975.

[133] V. Bachmann, C. Ronda, and A. Meijerink. Temperature quenching of yellow ce^{3+} luminescence in $yag : ce$. *Chemical Materials*, 21 :2077–2084, 2009.

[134] J. Sathian, J. D. Breeze, B. Richards, N McN.Alford, and M. Oxborrow. Solid-state source of intense yellow light based on a ce :yag luminescent concentrator. *Optics Express*, 25(12) :13714–13727, 2017.

[135] G. Blasse and A. Bril. A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television : yellow-emitting $y_3al_5o_{12} - ce^{3+}$. *Applied Physics Letters*, 11(2) :53–55, 1963.

[136] A. Mills. Phosphors development for led lighting. *The advanced semiconductor magazine*, 18(3) :32–34, 2009.

[137] N. Tsutsumi, S. Nagi, K. Kinashi, and W. Sakai. Re-evaluation of all-plastic organic dye laser with dfb structure fabricated using photoresists. *Scientific Reports*, 6(34741), 2016.

[138] Cargille Laboratories. *Refractive Index Liquid datasheet*, 2015.

[139] P. Pichon, A. Barbet, D. Blengino, P. Legare, T. Gallinelli, F. Druon, A. Paul, J-P. Blanchot, F. Balembois, S. Forget, S. Chénais, and P. Georges. High-radiance light sources with led-pumped luminescent concentrators applied to pump nd :yag passively q-switched laser. *Optics and Laser Technology*, 96 :7–12, 2017.

[140] E. Yablonovitch. Statistical ray optics. *Journal of the Optical Society of America*, 72(7) :899–907, 1982.

[141] E. Fred Schubert. *Light-emitting diodes, 2nd edition.* Cambridge university press, 2006.

[142] I. Schnitzer and E. Yablonovitch. 30% external quantum efficiency from surface textured, thin-film light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 63(16) :2174–2176, 1993.

[143] A. David. Surface-roughened light-emitting diodes : an accurate model. *Journal Of Display Technology*, 9(5) :301–316, 2013.

[144] A. Lenef, J. F. Kelso, and A. Piquette. Light extraction from luminescent light sources and application to monolithic ceramic phosphors. *Optics Letters*, 39(10) :3058–3061, 2014.

[145] J. K. Kim, H. Luo, Y. Xi, J. M. Shah, T. Gessmann, and E. F. Schubert. Light extraction in gainn light-emitting diodes using diffuse omnidirectional reflectors. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(2) :105–107, 2006.

[146] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, and S. P. DenBaars. Increase in the extraction efficiency of gan-basd light-emitting diodes via surface roughening. *Applied Physics Letters*, 84(6) :855–857, 2004.

[147] J. H. Kang, J. H. Ryu, H. K. Kim, H. Y. Kim, N. Han, Y. J. Park, P. Uthirakumar, and C-H Hong. Comparison of various surface textured layer in ingan leds for high light extraction efficiency. *Optics Express*, 19(4) :3637–3647, 2011.

[148] Tobias Schwab. *Top-Emitting OLEDs - Improvement of the light extraction efficiency and optimization of microcavity effects for white emission.* PhD thesis, Technische Universität Dresden, 1986.

[149] W. Li, R. A. Jones, S. C. Allen, J. C. Heikenfeld, and A. J. Steckl. Maximizing Alq_3 oled internal and external efficiencies : charge balanced device structure and color conversion outcoupling lenses. *Journal Of Display Technology*, 2(2) :143–152, 2006.

[150] M. F. Schumann, A. Abass, G. Gomard, S. Wiesendanger, U. Lemmer, M. Wegener, and C. Rockstuhl. Single-pass and omniangle light extraction from light-emitting diodes using transformation optics. *Optics Letters*, 40(23) :5626–5629, 2015.

[151] S. C. Terry, J. H. Jerman, and J. B. Angell. A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer. *IEEE Transactions on electron devices*, 26(12) :1880–1886, 1979.

[152] R. C. Lo. Microfluidics technology : future prospects for molecular diagnostics. *Advanced Health Care Technologies*, 3 :3–17, 2017.

[153] A. Manz, N. Graber, and H. M. Widmer. Miniaturized total chemical analysis systems : a novel concept for chemical sensing. *Sensors and Actuators B : Chemical*, pages 244–248, 1990.

[154] P-L. Auroux, D. Iossifidis, D. R. Reyes, and A. Manz. Micro total analysis systems. 2. analytical standard operations and applications. *Analytical Chemistry*, 74(12) :2637–2652, 2002.

[155] S. D. Petra, K. Tachikawa, and A. Manz. Micro total analysis systems. latest advancements and trands. *Analytical Chemistry*, 78(12) :3887–3907, 2006.

[156] J. West, M. Becker, S. Tombrink, and A. Manz. Micro total analysis systems : Latest achievements. *Analytical Chemistry*, 80(12) :4403–4419, 2008.

[157] J. El-Ali, P. K. Sorger, and K. F. Jensen. Cells on chips. *Nature*, 442 :403–411, 2006.

[158] O. Hofmann, X. Wang, A. Cornwell, S. Beecher, A. Raja, D. D. C. Bradley, A. J. deMello, and J. C. deMello. Monolithically integrated dye-doped pdms long-pass filters for disposable on-chip fluorescence detection. *Lab on a Chip*, 6 :981–987, 2006.

[159] C. Delezoide, J. Lautru, J. Zyss, I. Ledou-Rak, and C. T. Nguyen. Vertically coupled polymer microresonators for optofluidic label-free biosensors. In *Proceedings of SPIE 2012*, volume 8264, 2012.

[160] B. Kuswandia, Nuriman, J. Huskens, and W. Verbomm. Optical sensing systems for microfluidic devices : A review. *Analytica Chemica Acta*, 601 :141–155, 2007.

[161] M. O'Toole and D. Diamond. Absorbance based light emitting diode optical sensors and sensing devices. *Sensors*, 8 :2453–2479, 2008.

[162] F. Dang, L. Zhang, H. Hagiwara, Y. Mishina, and Y. BaBa. Ultrafast analysis of oligosaccharides on microchip with light-emitting diode confocal fluorescence detection. *Electrophoresis*, 24 :714–721, 2013.

[163] S. A. Evenson and A. H. Rawicz. Thin-film luminescent concentrators for integrated devices. *Applied Optics*, 34 :7231–7238, 1995.

[164] B. Lamprecht, H. Ditlbacher, G. Jakopic, and J. R. Krenn. Monolithically integrated organic waveguide photodiode. *Physica Status Solidi*, 2(6) :266–268, 2008.

[165] P. P. Manousiadis, S. Rajbhandari, R. Mulyawan, D. A. Vithanage, H. Chun, G. Faulkner, D. C. O'Brien, G. A. Turnbull, S. Collins, and I. D. W. Samuel. Wide field-of-view fluorescent antenna for visible light communications beyond the étendue limit. *Optica*, 3(7) :702–706, 2016.

[166] InfiniLED. www.infiniLED.com, août 2017.

[167] I. H. Malitson. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica. *Journal of the optical society of America*, 55(10) :1205–1209, 1965.

[168] AGC Chemicals. *Amorphous fluoropolymer CYTOP*, 2016.

[169] MY Polymers. *MY-133 MC datasheet*, 2016.

[170] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chénais, and A. Siove. Highly efficient, diffraction-limited laser emission from a vertical external-cavity surface-emitting organic laser. *Optics Letters*, 35(12) :1968–1970, 2010.

[171] Simon Olivier. *Matériaux photoréticulables à base de fluorophores photopolymérisables : synthèse et caractérisations pour la fabrication d'OLEDs*. PhD thesis, Université de Nantes, 2015.

[172] Gregory A. Luurtsema. *Spin coating for rectangular substrates*. PhD thesis, University of Caligornia, Berkeley, 1997.

[173] G. A. Turnbull and I. Samuel. Integrated organic photonics one step closer. In *SPIE Newsroom*, 2010.

[174] D. P. Pacheco, H. R. Aldag, I. Itzkan, and P. S. Rostler. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Advanced Materials*, 9(3) :230–232, 1997.

[175] B. Bilenberg, T. Nielsen, B. Clausen, and A. Kristensen. Pmma to su-8 bonding for polymer based lab-on-a-chip systems with integrated optics. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14(6) :814–818, 2004.

[176] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Advanced Materials*, 9(3) :230–232, 1997.

[177] Ocean Optics. *USB2000+ datasheet*.

[178] E. Hecht. *Optique*. Pearson, 2005.

[179] T. Rabe, K. Gerlach, T. Riedl, H.-. Johannes, W. Kowalsky, J. Niederhofer, W. Gries, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, F. Galbrecht, and U. Scherf. Quasi-continuous-wave operation of an organic thin-film distributed feedback laser. *Applied Physics Letters*, 89(8) :081115, 2006.

[180] J. Potfajova, B. Schmidt, M. Helm, T. Gemming, M. Benyoucef, A. Rastelli, and Schmidt O. G. Microcavity enhanced silicon emitting pn-diode. *Applied Physics Letters*, 96(15) :23–25, 2010.

[181] H. Benisty, H. De Neve, and C. Weisbuch. Impact of planar microcavity effects on light extraction—part i : Basic concepts and analytical trends. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 34(9) :1612–1631, 1998.

[182] H. Benisty, H. De Neve, and C. Weisbuch. Impact of planar microcavity effects on light extraction—part ii : Selected exact simulations and role of photon recycling. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 34(9) :1632–1643, 1998.

[183] H. Ries, A. Segal, and J. Karni. Extracting concentrated light. *Applied Optics*, 36(13) :2869–2874, 1997.

[184] S. Fan, P. R. Villeneuve, and J. D. Joannopoulos. High extraction efficiency of spontaneous emission from slabs of photonic crystals. *Physical Review Letters*, 78(17) :3294–3297, 1997.

[185] A. Revaux, G. Dantelle, D. Decanini, F. Guillemot, A-M. Haghiri-Gosnet, C. Weisbuch, J-P. Boilot, T. Gacoin, and H. Benisty. Microcavity enhanced silicon emitting pn-diode. *Applied Physics Letters*, 96(15) :23–25, 2010.

[186] G. H. Spencer and M. V. R. K. Murty. Removal of su-8 photoresist for thick film applications. *Microelectronic Engineering*, 61 :993–1000, 2002.

[187] G. H. Spencer and M. V. R. K. Murty. General ray tracing procedure. *Journal of the Optical Society of America*, 52(6) :672–678, 1962.

[188] N. Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. *Journal of The American Statistical Association*, 44(247) :335–341, 1949.