

## Lasers organiques accordables dans l'UV (309–322 nm)

S. Forget, O. Mhibik, T. Leang et S. Chénais

*Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS, 93430 Villetaneuse, France*

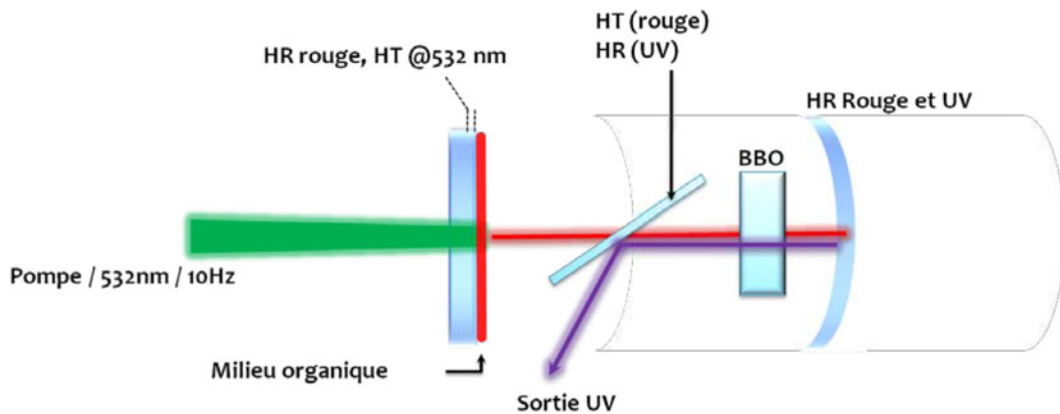
**Résumé.** Une architecture de laser organique solide à base de couche mince, doublé en fréquence intracavité, est présentée. Une émission dans l'UV accordable en longueur d'onde entre 309 et 322 nm avec une efficacité de 2 % ( $1 \mu\text{J}$  à 315 nm) est démontrée. Le dispositif se compose d'une couche mince de poly(méthylmethacrylate) dopé à 1 % avec des molécules de Rhodamine 640, déposée à la tournette sur un miroir plan, ainsi qu'un cristal non linéaire, une lame dichroïque et un miroir concave. L'émission dans l'UV est accordable en faisant coïncider via la rotation du cristal non linéaire la courbe d'accord de phase avec un des modes Fabry-Perot de la couche mince active, qui est par ailleurs d'épaisseur variable. Cette source, pouvant être employée en spectroscopie UV, constitue, potentiellement, une alternative faible-coût aux sources UV conventionnelles.

Les sources laser accordables dans l'UV (200–400 nm) sont d'un intérêt fondamental dans de nombreux domaines tels que la spectroscopie atmosphérique, la spectrométrie d'ionisation, la détection de dangers biologiques, la fluorescence induite par laser, les diagnostics de combustion, ou encore la photobiologie [1].

Pour la plupart de ces applications, des appareils portables et à faible coût sont souhaitables. La génération de rayonnement cohérent accordable dans l'UV a été démontrée jusqu'ici de différentes manières. On peut par exemple utiliser des effets non linéaires pour effectuer la conversion de fréquences optiques dans le visible ou l'infrarouge qu'il est plus facile de générer : par oscillation paramétrique optique [2] ou somme de fréquence à partir de lasers à colorant [3], de lasers Titane-saphir, ou encore de lasers à alexandrite ou à colquiriites dopée au chrome [4]. Le rayonnement UV peut aussi être obtenu directement à partir de cristaux dopés par des ions terres rares pompés par le quatrième ou le cinquième harmonique d'un laser Néodyme [5]. Tous ces systèmes restent coûteux et difficilement transportables.

Les lasers organiques solides sont des sources laser qui offrent la meilleure combinaison entre large accordabilité, faible coût et compacité [6]. Les avantages des lasers organiques sont revenus au goût du jour et ont pris du sens avec le développement récent des lasers à film mince (qui incluent les lasers dits à semiconducteurs organiques), puisque le dépôt du milieu à gain sur un substrat, par dépôt à la tournette ou même par impression jet d'encre par exemple, est un processus rapide et peu onéreux. En outre, de récentes démonstrations en pompage par diode [7] voire par LED [8] de laser organiques ont montré qu'il était possible de s'affranchir des coûteux lasers de pompe utilisés jusqu'à maintenant, et que des sources laser organiques à faible coût largement accordables sont maintenant une réalité.

Toutefois, l'accordabilité des systèmes organiques pi-conjugués est limitée au spectre visible [6], et l'extension des propriétés remarquables des lasers organiques à de plus faibles longueurs d'onde est fondamentalement limitée au domaine de l'UV proche. Les colorants UV ayant des segments pi-conjugués à la fois courts et rigides pour garantir une émission efficace dans l'UV sont rares, et qui plus est l'excitation dans l'UV profond nécessaire pour le pompage optique conduit à une photodégradation extrêmement rapide qui empêche le plus souvent d'atteindre le seuil laser avant le seuil de dégradation. La plus basse longueur d'onde laser obtenue à ce jour directement à partir d'un matériau organique en couche mince est de 361 nm [9].

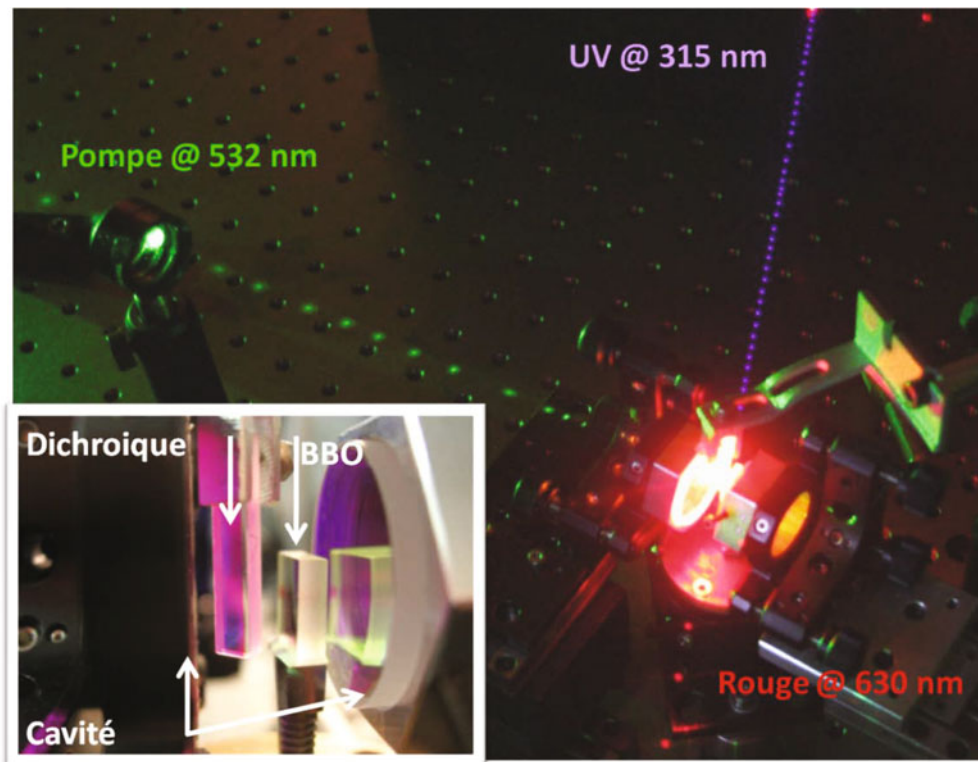


**Figure 1.** Dispositif expérimental.

Nous proposons dans cet article un itinéraire alternatif pour atteindre le domaine UV avec un dispositif organique, tout en ne compromettant pas sa photostabilité : il s'agit d'utiliser une architecture laser originale démontrée par notre équipe [10] avec un milieu à gain émettant dans le rouge et de procéder à un doublement de fréquence intracavité. Alors que le doublement de fréquence a été couramment utilisé dans les lasers à colorants liquides, il est resté largement inexploré dans les lasers organiques à l'état solide, d'une part parce que les intensités disponibles sont souvent trop faibles, et d'autre part parce que les géométries standard planaires de type DFB ou DBR ne s'y prêtent pas [11]. Nous avons basé la conception de notre système laser organique doublé en fréquence sur deux principes de construction simples : 1) le faisceau laser à la longueur d'onde fondamentale doit avoir une densité de puissance élevée, à savoir une puissance crête importante et une qualité de faisceau élevée, et 2) le résonateur doit être ouvert pour permettre l'insertion d'un cristal non linéaire efficace à l'intérieur de la cavité.

Aucune de ces conditions n'est vérifiée dans les structures de lasers organiques à couches minces traditionnelles telles que les lasers DFB ou DBR, les microcavités ou les microdisques. Nous proposons une structure hybride composée d'un matériau luminescent rouge déposé sous forme de film mince dans un résonateur laser ouvert comprenant un cristal de BBO dans la cavité. Cette architecture s'inspire du concept du VECSEL organique ou VEC SOL (Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Laser) récemment démontré dans notre groupe [10]. Le milieu à gain est constitué d'une couche mince ( $21,7 \mu\text{m}$ ) d'un polymère transparent (polyméthacrylate de méthyle (PMMA)) dopé avec un colorant organique rouge (Rhodamine 640, à 1 % en masse) déposée à la tournette (spin coating) sur un miroir plan hautement réfléchissant à la longueur d'onde laser ( $R = 99,5\% @ 600\text{--}650 \text{ nm}$ ). La cavité est fermée par un miroir concave ( $R = 200 \text{ mm}$ , également hautement réfléchissant à la fréquence du laser ainsi qu'à la fréquence doublée). La structure est pompée optiquement par un laser Nd:YAG doublé en fréquence fonctionnant à 10 Hz avec des impulsions longues de 7-ns à mi-hauteur (SAGA, Thalès Laser). Le diamètre du spot de la pompe sur l'échantillon a été fixé à 180 microns, afin de correspondre à la taille du mode fondamental de la cavité. Des rendements de conversion ( $E_{\text{laser}}/E_{\text{pompeabsorbée}}$ ) élevés ont été obtenus (jusqu'à 57 %, correspondant à une puissance crête dans la gamme du kW en sortie, et plusieurs dizaines de kW intracavité), avec une excellente qualité de faisceau ( $M^2 = 1$ , voir réf. [10] pour les détails). Le dispositif expérimental permettant d'atteindre l'UV est décrit et illustré sur les figures 1 et 2. Le cristal de BBO ( $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}$ ) pour le doublement de fréquence a été taillé pour avoir un accord de phase de type I à  $620 \text{ nm}$  ( $\Theta = 38,9^\circ$ ,  $\varphi = 90^\circ$ ).

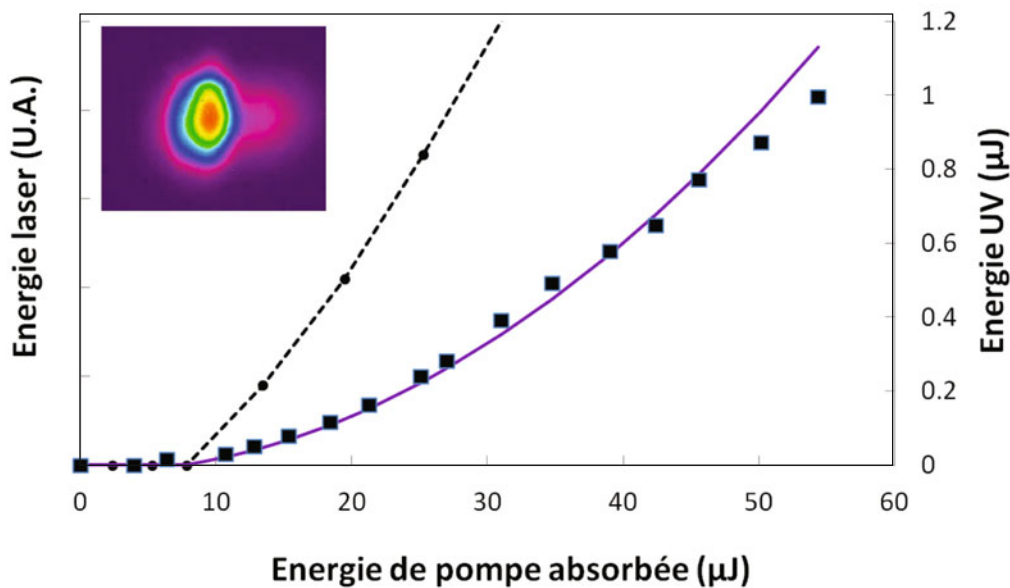
Toutes les expériences (y compris le spin-coating) ont été effectuées dans l'air à température ambiante. L'échantillon de colorant dopé absorbe 85 % de la puissance de pompe incidente à 532 nm.



**Figure 2.** Photographie de l'installation montrant le faisceau de pompe (venant de la gauche), une fuite du faisceau rouge (en bas) et le faisceau UV, visible via la fluorescence d'une feuille de papier blanc (en haut). Insérer : zoom sur la cavité (longueur 10 mm).

Une lame dichroïque est insérée à l'angle de Brewster à l'intérieur de la cavité de 10 mm de long. La face de cette lame située en regard du cristal est traitée haute réflectivité dans l'UV (dans la gamme 300–330 nm) pour la polarisation s et traitée haute transmission dans le rouge (600–650 nm) pour la polarisation p. La seconde face non traitée a des pertes théoriques nulles pour la polarisation p. Le rôle de cette lame est d'une part de forcer l'émission du laser en polarisation p, assurant ainsi une conversion de fréquence en type I efficace, et de servir de lame de sortie pour le faisceau UV. Pour s'assurer une efficacité maximale, le laser de pompe doit être également polarisé en p (horizontalement.) Dans cette configuration, les photons UV générés ne frappent jamais le milieu organique (voir fig. 1), et ne peuvent donc par conséquent pas participer de quelque façon que ce soit à la photodégradation du milieu, qui peut être bien contrôlée et très lente pour un matériau rouge pompé dans le vert.

Les performances de la source [12] sont présentées figure 3 : les émissions rouges (à 630 nm) et UV (à 315 nm) présentent une évolution linéaire et parabolique en fonction de la puissance de la pompe, respectivement, comme prévu par la théorie lorsque la déplétion de la pompe est négligeable. L'énergie UV est de l'ordre de  $1 \mu\text{J}$  par impulsion, ce qui correspond à une puissance crête de 250 W. Le rendement de conversion optique-optique de l'ensemble du système laser+conversion de fréquence (énergie UV divisée par l'énergie de pompe absorbée) est de 2%. Pour des niveaux plus élevés de puissance de pompe, la photodégradation provoque une inflexion de la courbe de rendement (voir les derniers points de la fig. 3) et une durée de vie réduite. Le profil spatial du faisceau UV est indiqué dans l'encart de la figure 3. Le faisceau laser fondamental est limité par la diffraction, et l'anisotropie légère du spot UV est due à l'acceptance spectrale du cristal de BBO. Ici pour un cristal de 3 mm d'épaisseur, l'acceptance

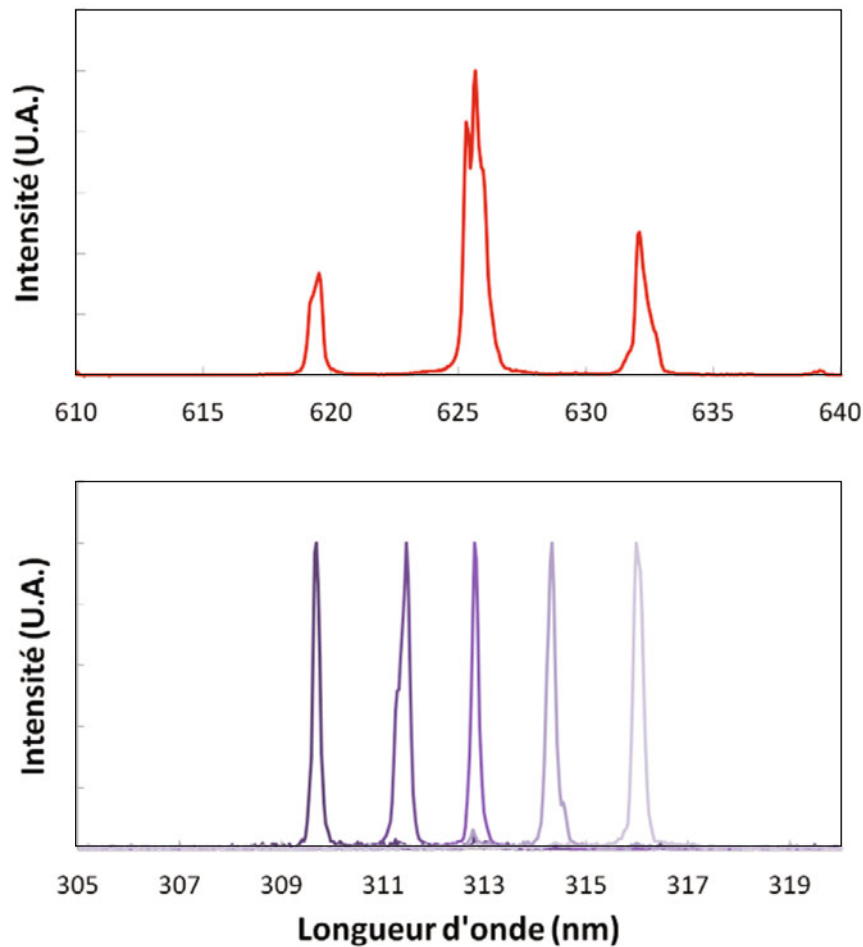


**Figure 3.** Axe de gauche : émission du faisceau fondamental (rouge) en fonction de l'énergie de pompe (pointillés). La structure n'est pas conçue pour produire un rayonnement rouge, donc l'axe vertical représente en unités arbitraires l'intensité du rayonnement capté sur une fuite (réflexion résiduelle sur la lame à Brewster, comme on le voit sur la photo de la figure 2.) Axe de droite : énergie de la sortie UV (à 315 nm) en fonction de l'énergie de pompe absorbée à 532 nm (carrés). En médaillon : profil du faisceau UV.

angulaire est de 0,38 mrad environ. On peut augmenter cette acceptation en choisissant un cristal moins épais (pour 2 mm, elle passe à 0,574 mrad), mais cela induirait une perte d'efficacité de conversion.

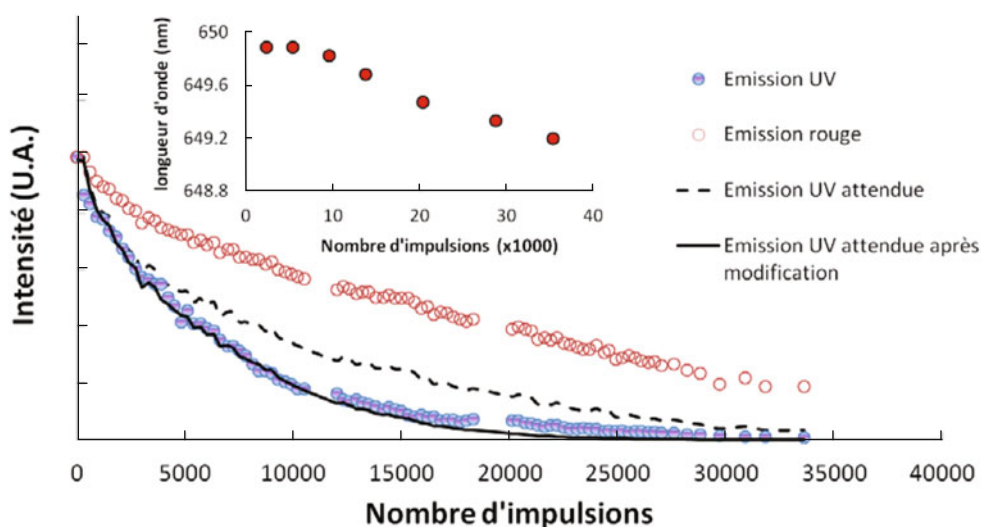
Le spectre du laser rouge est dicté par la cavité Fabry-Perot que forme le film mince organique (voir figure 4) qui se situe entre deux interfaces de réflectivités  $\sim 99,5\%$  et  $\sim 4\%$  (air/polymère) ; il comprend plusieurs pics espacés de 6 nm, correspondant bien à l'intervalle spectral libre d'un étalon d'épaisseur  $21,7\ \mu\text{m}$ . Chaque pic contient de nombreux modes de la cavité externe, qui ne peuvent pas être résolus avec notre spectromètre. Le spectre UV, en revanche, présente un pic unique (avec une largeur spectrale inférieure à 0,5 nm – limitée par la résolution du spectromètre SPEX 270 utilisé), car l'acceptance spectrale du processus non linéaire (également de l'ordre de 0,5 nm) permet à un seul des pics rouges de remplir la condition d'accord de phase pour une orientation de cristal donnée. Lors de la rotation du cristal de BBO d'une fraction de degré, on peut ainsi doubler en fréquence n'importe lequel des pics rouges pour accéder à une accordabilité discrète. En outre, nous avons observé la somme de fréquence non dégénérée entre deux pics rouges adjacents (par exemple,  $626\ \text{nm} + 632\ \text{nm} = 314,5\ \text{nm}$ ), ce qui mène à d'autres pics UV situés à mi-chemin entre les pics correspondant aux fréquences doublées. Dans la fig. 4 une série typique de spectres est représentée correspondant à une position donnée du spot de pompe sur l'échantillon; il correspond à une émission UV accordable par rotation du cristal de BBO, de façon discrète, entre 309,5 et 316 nm. Le système se trouve être en réalité *continûment* accordable entre ces valeurs, en raison de l'inhomogénéité en épaisseur du film, qui survient naturellement à proximité des bords de l'échantillon, car le processus de spin-coating génère un profil d'épaisseur plat au centre et qui remonte progressivement sur quelques mm au niveau de la périphérie [13]. Il est alors possible d'obtenir une accordabilité continue de 309 à 322 nm, en combinant une variation de l'emplacement de la pompe (et donc de la position des pics du Fabry-Perot via l'épaisseur du film) à un contrôle précis de l'orientation du cristal de BBO.

Enfin, nous avons étudié la photostabilité du laser à une énergie de pompe fixée à 4 fois le seuil du laser (figure 5). Plus de 5100 impulsions ont été observées avant que l'intensité UV tombe à la



**Figure 4.** Haut : spectre d'émission typique du laser. En bas : plusieurs pics UV individuels obtenus pour différentes orientations du cristal de BBO (unités arbitraires, normalisés).

moitié de sa valeur initiale. Un scan complet d'un échantillon de 1 pouce de diamètre peut donc fournir des centaines d'heures de fonctionnement à 10 Hz avec une énergie comprise entre 2 et  $0,2 \mu\text{J}$  par impulsion. On observe fig. 5 que la sortie UV décroît plus vite avec le temps que le carré de l'énergie fondamentale rouge, ce qui signifie que contrairement à ce que l'on attend du fait que le matériau organique est « protégé » du rayonnement UV par la lame dichroïque, l'UV subit une dégradation apparente accélérée. Nous relierons cet effet à un léger décalage vers le bleu observé au cours du temps sur la sortie fondamentale (voir encadré de la fig. 5). Ce décalage est induit par une modification de l'indice de réfraction de l'échantillon. Un décalage de 650 à 649,2 nm a été mesuré en une heure de fonctionnement (36000 impulsions), lorsque le niveau de la pompe était 4 fois supérieur au seuil. Les molécules de colorant ont de très fortes sections efficaces d'absorption associées à des bandes d'absorption proches en longueur d'onde (ici dans le vert) : la variation d'indice causée par l'ajout d'une quantité même faible de colorant, exprimée par les relations de Kramers-Krönig, est donc grande, typiquement quelques  $10^{-2}$  sur l'indice. Quand les molécules de colorant se dégradent, l'indice de réfraction diminue pour tendre vers l'indice du PMMA non-dopé ( $n = 1.49$ ), ce qui entraîne un décalage



**Figure 5.** Courbes de photodégradation mesurée 4 fois au-dessus du seuil laser. La ligne pointillée noire représente l'intensité UV attendue (carré de l'intensité rouge mesurée). La ligne pleine noire est l'intensité UV attendue calculée à partir de la courbe rouge en tenant compte de la modification de l'accord de phase correspondant à la modification de l'indice de réfraction du milieu laser.

des résonances de l'étalon de Fabry-Perot, donc de la longueur d'onde d'émission du laser qui en conséquence vérifie moins bien la condition d'accord de phase imposée par la position angulaire du cristal de BBO. En tenant compte de cet effet, nous avons prédit un comportement d'émission UV qui s'ajuste correctement aux données expérimentales (voir fig. 5).

Un réalignement léger du cristal non linéaire permet à l'énergie UV de revenir à une valeur plus élevée, ce qui confirme que le taux de dégradation accéléré est dû uniquement à un décalage spectral. Un système de suivi actif pourrait facilement être mis en œuvre pour rétablir le profil de dégradation attendu. La durée de vie d'émission UV peut donc être *in fine* considérée comme étant seulement limitée par la durée de vie du colorant rouge, qui peut être extrêmement élevée (plusieurs millions d'impulsions) si des précautions supplémentaires (encapsulation sous atmosphère de gaz inerte) sont prises au moment de la fabrication.

En conclusion, nous avons démontré la génération d'un rayonnement ultraviolet continûment accordable entre 309 et 322 nm par un système laser organique à couche mince. Le dispositif est basé sur un concept de cavité externe (VECSOL), qui produit des faisceaux de haute brillance et permet une efficacité de doublement de fréquence intéressante via l'insertion dans le résonateur ouvert d'un cristal inorganique.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier l'ANR (projet « Bachelor », appel Jeunes Chercheuses/Jeunes Chercheurs) et l'Université Paris 13 (programme BQR) pour le financement de ce travail.

## Références

- [1] *Ultraviolet Spectroscopy and UV Lasers; Vol. 30*, CRC Press, 1st edition, New York 2002
- [2] D. J. Armstrong and A. V. Smith, *IEEE Journal of Selected Topics In Quantum Electronics* **13**, 721–731 (2007)

- [3] E. D. Stokes, F. B. Dunning, R. F. Stebbings, G. K. Walters, and R. D. Rundel, *Opt. Commun.* **5**, 267 (1972)
- [4] F. Balembois, M. Gagnat, F. Louradour, V. Couderc, A. Barthelemy, P. Georges, and A. Brun, *Appl. Phys. B* **65**, 255–258 (1997)
- [5] M. F. Joubert and R. Moncorgé, *Opt. Mater.* **22**, 95 (2003)
- [6] S. Chénais and S. Forget, *Polym. Inter.* **61**, 390–406 (2012)
- [7] T. Riedl, T. Rabe, H. H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, B. Nehls, T. Farrell, and U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 241116 (2006)
- [8] Y. Yang, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 163306 (2008)
- [9] T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, T. Rabe, T. Riedl, H. H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, and P. Hinze, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 161103 (2005)
- [10] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chénais, and A. Siove, *Opt. Lett.* **35**, 1968 (2010)
- [11] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chénais, A. Siove, M-C. Castex, E. Ishow *Appl. Phys. Lett.* **95**, 033305 (2009)
- [12] S. Forget, H. Rabbani-Haghighi, N. Diffalah, A. Siove, S. Chenais, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 131102 (2011)
- [13] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, A. Siove and S. Chénais, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **56**, 34108 (2011)