

UNIVERSITE PARIS 13 – INSTITUT GALILEE

N° attribué par la bibliothèque

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13

Discipline : Physique

Présentée et soutenue publiquement

par

Anthony COENS

Diode électroluminescente organique en microcavité verticale à miroirs diélectriques multicouches

Soutenue le 20 novembre 2013 devant le jury composé de :

Mme	Valérie VIGNERAS, IMS, Institut Polytechnique Bordeaux	Rapporteur
M.	Georges ZISSIS, LAPLACE, Université Toulouse III	Rapporteur
M.	Bruno LUCAS, XLIM, Université de Limoges	Examinateur
M.	Loïc MAGER, IPCMS, Université de Strasbourg	Examinateur
M.	Christian CHARDONNET, LPL, Université Paris 13	Examinateur
M.	Azzedine BOUDRIOUA, LPL, Université Paris 13	Directeur de thèse
M.	Alexis FISCHER, LPL, Université Paris 13	Directeur de thèse
M.	Mahmoud CHAKAROUN, LPL, Université Paris 13	Encadrant
M.	Bernard GEFROY, PICM-CEA, Ecole Polytechnique Paris	Invité

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire de Physique des Lasers, dans l'équipe de Photonique Organique et Nanostructures. Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, M. Azzedine Boudrioua et M. Alexis Fischer, Professeurs à l'Université Paris 13, pour m'avoir accueillis dans l'équipe PON du laboratoire de Physique des Lasers, et de m'avoir confié ce travail de recherche. Je leur suis reconnaissant pour les conseils prodigués, ainsi que pour les moyens mis à disposition. Merci d'avoir cru en moi.

J'adresse également un chaleureux remerciement à mon encadrant, M. Mahmoud Chakaroun, Maître de Conférences à l'université Paris 13, pour m'avoir suivis tout au long de ces 3 ans. Il m'a beaucoup aidé à comprendre la physique des OLED, puis m'a également transmis son expérience afin d'élaborer et de caractériser les OLED. Son écoute, ses compétences et sa disponibilité m'ont été d'une aide précieuse.

Merci aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter et de juger mes travaux de thèse : Mme Valérie Vigneras, Professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux, M. Georges Zissis, Professeur à l'Université de Toulouse III, M. Bruno Lucas, Maître de Conférences à l'Université de Limoges, M. Loïc Mager, Assistant Directeur de Recherche à l'Université de Strasbourg, M. Christian Chardonnet, Directeur de Recherche à l'Université Paris 13, et M. Bernard Geffroy, Ingénieur/Chercheur à l'École Polytechnique de Paris.

Mes remerciements vont également à M. Fabrice Wiotte pour l'aide apportée afin d'élaborer les différents circuits électronique, qui m'ont été fort utiles pour ces travaux. Merci aussi à Albert Kaladjian pour l'usinage des pièces qui m'ont permis de monter le banc de caractérisation.

Merci à tous les membres de l'équipe PON et plus largement à tous les membres du laboratoire LPL pour les bons moments passés avec eux, ainsi que les discussions échangées.

Cette thèse n'aurait pas été pareille sans la présence des doctorants (et actuels docteurs !) de l'équipe, je pense particulièrement à Dr Quentin Ripault, Dr François Gourdon, Mlle Fadwa Baladi, M. Getachew Ayenew, M. Lei Zeng, et M. Mohamed Lazoul. Un grand merci à chacun pour tous les moments passés avec eux et pour leur soutien sans faille !

Je n'oublie pas non plus les membres de l'Association des Doctorants de Galilée (ADG), à savoir Noémie, Mehdi, Kevin, Bruno, Tarik, Stéphane et Sonia, avec qui j'ai partagé de très bons moments, et avec qui j'ai beaucoup appris sur la vie associative. Merci également à toutes les personnes qui nous ont soutenus à travers cette aventure !

Un grand merci à tous mes amis pour leur joie de vivre et leur bonne humeur hautement contagieuse, merci beaucoup d'avoir réussi à me changer les idées ! Merci

également à ma chérie d'avoir été aussi compréhensive, d'avoir pu me soutenir dans mes moments de doutes, et d'avoir fait l'effort de comprendre mon sujet de thèse !

Enfin, j'adresse ma profonde affection à ma famille, qui m'a soutenue bien au-delà de la thèse, sans quoi rien n'aurait été possible.

Table des matières

Remerciements.....	3
Introduction générale : Contexte et objectifs	11

Chapitre 1. Rappels sur la photonique organique

1.1	Les semi-conducteurs organiques	21
1.1.1	Introduction.....	21
1.1.2	Structure moléculaire des semi-conducteurs organiques.....	23
1.1.3	Structure d'une OLED	24
1.1.4	Injection des charges.....	25
1.1.5	Transport des charges dans les OLED	29
1.1.6	Recombinaison des charges	30
1.1.7	Phénomènes de pertes non-radiatives	32
1.1.8	Transfert d'énergie.....	34
1.1.8.1	Transfert de Förster.....	34
1.1.8.2	Transfert de Dexter	35
1.2	Lasers organiques en pompage optique	37
1.2.1	Le milieu à gain organique	37
1.2.2	Différents types de cavité laser	39
1.2.2.1	DFB (« Distributed FeedBack »).....	39
1.2.2.2	DBR	40
1.2.2.3	Cristaux photoniques 2D	41
1.2.2.4	Les microcavités Fabry-Pérot.....	41
1.2.2.5	Micro-pilier	42
1.3	Vers le laser organique en pompage électrique	43
1.3.1	Etat de l'art.....	43
1.3.2	Axes d'étude	48
1.4	Conclusion	49
1.5	Références.....	50

Chapitre 2. Modélisation et optimisation des microcavités Fabry-Pérot à miroirs diélectriques multicouches pour les lasers organiques

2.1 Introduction.....	58
2.2 Description du type des microcavités étudiées.....	59
2.3 Modélisation et optimisation des microcavités multicouches	60
2.3.1 Méthode des matrices de transfert	60
2.3.2 Microcavité $\lambda/2$ multicouche	62
2.3.3 Optimisation d'une microcavité standard.....	63
2.3.4 Influence du coefficient d'extinction des matériaux organiques sur le facteur de qualité	63
2.3.5 Influence de la présence de matériaux organiques et d'une cathode métallique dans la microcavité sur le facteur de qualité.....	64
2.4 Optimisation de microcavités avancées	65
2.4.1 Optimisation des miroirs.....	65
2.4.2 Optimisation des électrodes.....	68
2.4.3 Optimisation des épaisseurs des couches organiques.....	69
2.4.4 Conclusion sur l'optimisation des microcavités $\lambda/2$	71
2.4.5 Microcavité étendue.....	72
2.4.6 Conclusion sur l'optimisation.....	73
2.5 Microcavité avec confinement latéral	74
2.5.1 Etat de l'art.....	74
2.5.2 Continuum de modes longitudinaux et dépendance angulaire.....	76
2.5.3 Continuum de modes longitudinaux en cavité étendue	78
2.5.4 Etude des modes transverses.....	79
2.5.5 Modes longitudinaux et transverses en cavité	82
2.6 Conclusion	84
2.7 Références.....	85

Chapitre 3. Etude des propriétés électriques et optiques des OLED en microcavité

3.1 Contexte de l'étude en cavité.....	90
3.2 Hétérostructure OLED en microcavité Fabry-Pérot.....	91

3.3 OLED en $\frac{1}{2}$ cavité.....	92
3.3.1 Les différentes étapes de réalisation et de caractérisations des hétérostructures OLED.....	93
3.3.1.1 Réalisation des composants.....	93
3.3.1.2 Caractérisation des dispositifs.....	96
3.3.2 La structure générale de l’OLED multicouche utilisée.....	97
3.3.2.1 La couche d’injection et de transport de trous.....	97
3.3.2.2 La couche émettrice.....	99
3.3.2.3 La couche de blocage des trous.....	103
3.3.2.4 La couche de transport des électrons.....	103
3.3.2.5 La cathode.....	104
3.3.3 Etude du phénomène de résonance dans l’OLED en $\frac{1}{2}$ cavité.....	107
3.3.3.1 Etude de la pénétration du champ optique dans une fine couche d’aluminium.....	107
3.3.3.2 Profondeur de pénétration dans le miroir diélectrique.....	109
3.3.3.3 Influence de l’épaisseur de l’hétérostructure OLED sur la longueur d’onde de résonance de la microcavité.....	110
3.3.3.4 Etude du diagramme de rayonnement.....	112
3.3.3.5 Bilan de la puissance émise.....	115
3.3.4 Influence de l’épaisseur et la nature de la cathode sur les performances de l’OLED en microcavité.....	118
3.3.4.1 Influence de l’épaisseur de la cathode d’aluminium sur les performances électriques et optiques de l’OLED en $\frac{1}{2}$ cavité.....	118
3.3.4.2 OLED en $\frac{1}{2}$ cavité utilisant une cathode d’argent.....	120
3.3.4.3 Comparaison en caractérisation optique d’une couche d’Ag et d’une couche d’Al.....	121
3.3.4.4 OLED hors cavité avec une cathode d’argent.....	122
3.3.4.5 Les caractéristiques J-V-L d’une OLED en $\frac{1}{2}$ cavité ayant une cathode d’Al/Ag et celle ayant une cathode d’Al.....	124
3.4 Etude de la microcavité complète.....	126
3.4.1 Introduction.....	126
3.4.2 Présentation du banc de caractérisation.....	126
3.4.3 Procédure d’alignement des miroirs diélectriques.....	127
3.4.4 Caractérisation passive de la cavité complète.....	129
3.4.5 Caractérisation active sous pompage optique.....	130

3.4.6	OLED en microcavité sous pompage électrique.....	133
3.4.6.1	OLED en microcavité avec cathode en aluminium.....	134
3.4.6.2	OLED en microcavité avec cathode en argent	136
3.5	OLED en régime impulsionnel à haute tension.....	137
3.5.1	Introduction.....	137
3.5.2	Générateur d'impulsion	138
3.5.3	Caractérisation IVL en régime pulsé	139
3.6	Conclusion	141
3.7	Références.....	142
	Conclusion générale et perspectives.....	147
	Annexe 1 : Réalisation de micro-OLED	151
	Annexe 2 : Résolution de l'équation des modes guidés	154
	Publications et Conférences.....	159
	Résumé & Abstract	162

Introduction générale

Dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons à la diode laser organique. Plus particulièrement, nous étudions les conditions expérimentales nécessaires pour transformer une OLED en une diode laser organique. Outre un véritable challenge académique, ce dispositif suscite de vifs intérêts dans le domaine industriel. En effet, les lasers organiques sous pompage optique font déjà l'objet de nombreuses applications : ils permettent, par exemple, en biologie de caractériser un grand nombre de tissus et de protéines sans les endommager. Bien d'autres applications de spectroscopie sont également possibles. Un des avantages est que l'émission des matériaux organiques couvre l'ensemble du spectre visible. Néanmoins, le pompage optique de ces lasers est particulièrement contraignant pour certaines applications. Un coût et un encombrement moindres permettraient par exemple de vulgariser et de miniaturiser ces dispositifs. Le laser organique sous pompage électrique permettrait ainsi de résoudre ces problèmes. Par ailleurs, des diodes lasers organiques infrarouges trouveraient des applications dans le domaine des télécommunications. L'avantage de cette filière serait vraisemblablement le temps de fabrication beaucoup moins long que le temps de fabrication des diodes laser à base de matériaux inorganiques cristallins (III-V), ce qui ouvre les portes des marchés de masse comme la Fibre à la maison (Fiber To The Home « FTTH »). La disponibilité de la matière première est également un facteur important motivant le développement de cette filière de sources organiques.

Un bref historique des lasers organiques

Le développement des lasers organiques débute dès 1966 avec la démonstration quasi concomitante par plusieurs équipes aux USA et en Allemagne du laser à colorant. En effet, deux équipes dont celle de P.P Sorokin et J.R. Lankard des laboratoires IBM à Yorktown Height (NY) d'un côté [Sorokin, 1966], et celle de F.P. Schäffer, W. Schmidt et J. Wolze de l'Université de Marburg [Schaffer, 1966] d'un autre côté, rapportent les premières démonstrations de l'effet laser en utilisant comme milieu à gain des colorants en solution. Par la suite, B.H. Soffer et B.B. McFarland présentent en 1967 des lasers organiques à base de rhodamine 6G en solution dans de l'éthanol, mais aussi en matrice solide de polyméthylmethacrylate (PMMA) [Soffer, 1967]. Les résultats rapportés à cette époque indiquent des largeurs de raie de 6 nm ($Q = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 92$) en cavité à miroir diélectrique, et de seulement 60 pm ($Q = 9200$) avec un réseau placé dans la cavité. Ce n'est qu'en 1996, que F. Hide et son équipe parviennent à démontrer le premier laser organique constitué de polymère semi-conducteur en tant que milieu à gain [Hide, 1996]. Ces résultats suivis de ceux

de N. Tessler [Tessler, 1996], vont ainsi ouvrir la voie à de nombreux travaux sur les lasers organiques, utilisant une grande variété de cavités laser.

Les premiers travaux concernant les petites molécules organiques semi-conductrices de type DCM2 (4-(Dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(4-diméthylaminostyryl)-4H-pyran) co-é vaporées avec de l'Alq3 (Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium) ont été publiés en 1997 par l'équipe de S. Forrest de l'Université de Princeton. Les auteurs démontrent ainsi l'effet laser en utilisant des structures rubans ou DFB. Quelques années auparavant, Tang et Van Slyke avaient introduit ce système dit hôte-dopant (Guest-host system), fait de deux matériaux co-é vaporés en couche mince permettant d'améliorer l'efficacité de la couche d'émission des hétéro-structures organiques des Diodes Électroluminescentes Organiques (OLED) [Tang, 1987].

Outre les guides rubans rapportés par Kozlov *et al.*, mentionnés plus haut, il faut citer les cavités à rétroaction répartie (Distributed FeedBack – DFB) à base de Rhodamine présentées par M. Kogelnik et C.V. Shank dès 1971 [Kogelnik, 1971]. D'autres avancées significatives permettant des réductions de seuil laser obtenues avec ce type de cavité ont été publiées par S. Riechel de l'Université de Munich en 2000 et G. Heliotis de l'Imperial Collège à Londres en 2003 [Riechel, 2000][Heliotis, 2003]. En 2006, N. Tsutsumi et M. Yamamoto obtiennent un effet laser avec un facteur de qualité $Q = 2160$, et un seuil de seulement $130 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ dans une structure DFB créée par un réseau holographique dynamique [Tsutsumi, 2006].

Les cavités de type défaut dans un cristal photonique sont davantage plus que des DFB 2D, car outre de bons facteurs de qualité, ce sont leurs faibles volumes modaux qui ouvrent la voie, via l'effet Purcell, d'une approche de laser sans seuil ou à faible seuil. Ainsi en 2005, Kitamura *et al.* réalisent un cristal photonique dans une membrane d'oxyde de silicium ($Q \sim 1000$), et y déposent le système hôte dopant Alq3:DCM2 pour obtenir une émission laser [Kitamura, 2005]. En 2010, Murshidy *et al.* obtiennent une émission laser avec un cristal photonique réalisé dans une membrane de nitrure de silicium, et caractérisé par un facteur de qualité $Q = 1200$ [Murshidy, 2010]. En 2012, Gourdon *et al.* obtiennent l'effet laser avec un cristal photonique gravé dans du nitrure de silicium, et recouvert d'un système hôte-dopant à base d'Alq3 et de DCJTb (4-(dicyanométhylène)-2-t-butyl-6(1,1,7,7-tetraméthyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran) offrant une largeur de raie de 4 nm avec un seuil laser de $9.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, ce qui figure parmi les plus faibles seuils laser [Gourdon, 2012].

Les microcavités Fabry-Pérot réalisées avec des miroirs diélectriques multicouches offrent un confinement à une dimension, orienté selon un axe perpendiculaire au plan des couches qui permet également d'atteindre de hauts facteurs de qualité. En 1998, S. Forrest et son équipe rapportent l'effet laser avec un seuil de $300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ et un facteur de qualité $Q = 420$ [Bulovic, 1998]. En 2005, M. Koschorreck *et al.* placent un milieu à gain composé d'Alq3 et de DCM2 entre deux miroirs diélectriques multicouches et obtiennent un facteur de qualité $Q = 4500$, avec un seuil de

seulement $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ [Koschorreck, 2005]. Le plus faible seuil avec ce type de microcavités a été rapporté par T. Granlund *et al.* de l'université de Linköping, avec un seuil de $120 \text{ nJ}/\text{cm}^2$ et étonnamment un facteur de qualité de seulement $Q=167$ [Granlund, 1998].

Malgré une revendication [Liu, 2009], dont les résultats ont été remis en cause par la communauté scientifique, personne à ce jour n'est parvenu à démontrer l'effet laser sous pompage électrique. Certaines difficultés sont évoquées comme la forte absorption des électrodes dans le visible, le faible confinement du champ électromagnétique au sein des couches organiques, du fait de leur faible indice de réfraction ($n=1,7$), ou encore le pompage des états triplets [Kranzelbinder, 2000] [Samuel, 2007]. L'enjeu du laser sous pompage électrique est cependant partagé par de nombreuses équipes dans le monde [Horowitz, 1998] [Tessler, 2000] [Baldo, 2002] [Samuel, 2007].

Une analyse quantitative de la littérature

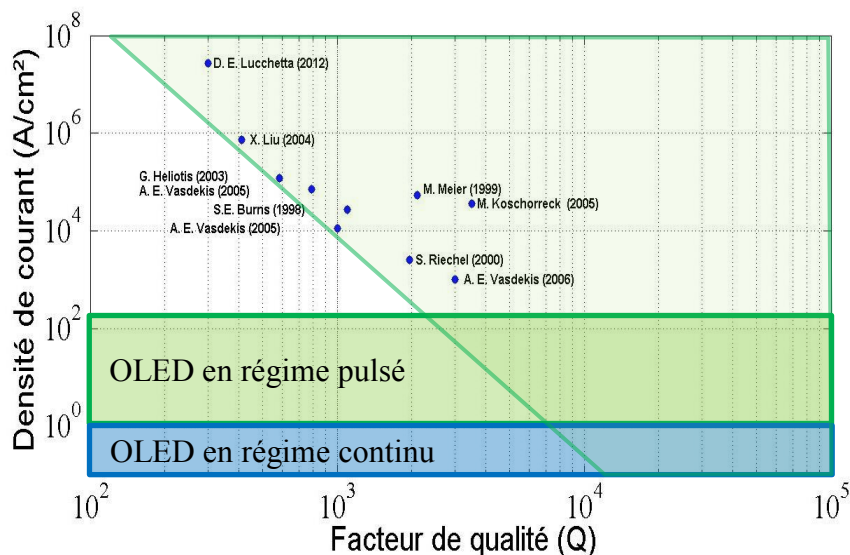


Figure 0.1 - Densité de courant équivalente, fonction du facteur de qualité, pour différents lasers organiques réalisés.

Sur la figure 0.1, la synthèse des résultats rapportés dans la littérature dont celles citées ci-dessus est représentée par des points ayant pour abscisse le facteur de qualité et pour ordonnée le seuil laser exprimé en densité de courant équivalente. La densité de courant J_{th} équivalente à la densité d'excitation obtenue en pompage optique I_{th} au seuil laser est donnée par la relation suivante [McGehee, 2000]:

$$J_{th} = \frac{q}{\chi h v \tau} I_{th} \quad (0.1)$$

q : Charge de l'électron
 χ : Probabilité de recombinaison radiative par fluorescence
 h : Constante de Planck
 ν : Fréquence de la transition
 τ : Temps de vie du photon en cavité

De ce nuage de points, il est possible d'extrapoler une tendance qui indique que le seuil laser diminue lorsque le facteur de qualité Q augmente.

Par comparaison, les densités de courant maximales que peuvent supporter les OLED avec une excitation électrique continue est de 1 A/cm² et de 100 A/cm² avec une excitation impulsionnelle. Ces dernières sont représentées par les rectangles bleu et vert, respectivement. Nous observons immédiatement qu'il existe un écart entre les seuils les plus faibles obtenus en pompage optique et les densités de courant maximales que les OLED peuvent accepter. Cet écart illustre la difficulté qu'il y a pour démontrer l'effet laser dans une diode laser organique.

Néanmoins, l'extrapolation de la tendance permet de penser que si des facteurs de qualité de l'ordre de $Q = 10\,000$ à $20\,000$ étaient obtenus, les seuils d'excitation laser attendus pourraient être réduits à des valeurs équivalentes aux densités de courant d'OLED en régime continu.

Si on considère maintenant une excitation électrique en régime impulsionnel, la tendance montre que des facteurs de l'ordre de $Q > 2000$ permettraient d'espérer des seuils lasers au niveau des densités de courant maximales que les OLED sont capables d'accepter.

Objectifs

Cette analyse de la littérature, suggère qu'il doit être possible de réduire le seuil laser en réalisant des cavités lasers à haut facteur de qualité. Elle fixe également les ordres de grandeur à atteindre pour ces facteurs de qualité $Q > 10\,000$ pour une excitation électrique équivalente à un régime continu, et $Q > 2\,000 \sim 3\,000$ pour une excitation électrique impulsionnelle, afin que les seuils lasers soient au niveau des densités de courant maximales que les OLED peuvent supporter.

Ceci permet d'entrevoir une stratégie scientifique pour progresser vers la diode laser organique. En effet, s'il est possible de concevoir des microcavités à haut facteur de qualité qui restent compatibles avec un pompage électrique, alors il est envisageable de transformer une OLED en diode laser organique.

Transformer une OLED en diode laser organique en la plaçant dans une microcavité nécessite de combiner les contraintes électriques et optiques c'est à dire une densité de courant importante et un fort facteur de qualité. La difficulté qu'il y a à combiner de bonnes propriétés optiques et électriques réside, entre autre, dans la nécessité d'introduire des électrodes éventuellement métalliques au sein de la cavité, qui est source de pertes par absorption et donc de réduction du facteur de qualité.

L'objectif de ces travaux est donc de concevoir et de réaliser une microcavité à haut facteur de qualité et d'y placer une OLED. Il s'agit ainsi de modifier les hétérostructures organiques pour les rendre compatibles avec les exigences optiques de la microcavité à haut facteur de qualité. Pour cela, plusieurs problématiques doivent être considérées : tout d'abord, les électrodes métalliques qui induisent des pertes par absorption doivent être limitées en épaisseurs, sans pour autant réduire les densités de courant. Ensuite, l'épaisseur de l'OLED doit être augmentée à une demi-longueur d'onde, afin de définir la longueur d'onde d'émission de la microcavité, mais sans pour autant réduire l'efficacité de l'OLED, ni la densité de courant qui la traverse.

La méthode mise en œuvre pour atteindre ces objectifs est la suivante :

- ✦ Avant toute réalisation expérimentale, il s'agit dans un premier temps, d'étudier d'une part les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs organiques, et d'autre part la structure d'une OLED dans la perspective de l'adapter à une microcavité. L'état de l'art des lasers organiques en pompage optique d'une part et des OLED en microcavité d'autre part, apporteront des éléments essentiels pour affiner la stratégie scientifique et notamment arrêter le choix de la cavité.
- ✦ Dans un deuxième temps, il s'agit de modéliser numériquement une microcavité incorporant une OLED. Les simulations doivent permettre de dimensionner la cavité et d'optimiser son facteur de qualité en fonction des différents paramètres et notamment des électrodes. Il s'agira de vérifier si des facteurs de qualité de l'ordre de 10 000 peuvent être obtenus malgré la présence des électrodes.
- ✦ Dans un troisième temps, il s'agit de réaliser expérimentalement une hétérostructure organique spécifiquement adaptée à une microcavité, en modifiant les différentes couches qui la constituent. Il s'agit ensuite d'étudier les conséquences de ces modifications sur les performances électriques et optiques des OLED, également en régime impulsif. L'accent sera mis sur les paramètres qui permettront de conserver une bonne densité de courant.
- ✦ Enfin dans un quatrième temps il s'agit de mesurer les propriétés électriques et optiques d'une OLED en microcavité, afin d'étudier les limites restant à franchir pour atteindre le seuil laser.

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit est donc organisé comme suit :

Nous rappellerons dans le premier chapitre la physique mise en jeu dans le cas des matériaux organiques, notamment en termes d'injection et de transport, avant de considérer les hétérostructures organiques et les OLED. L'OLED étant destinée à être placée en cavité, nous présenterons un état de l'art des cavités lasers organiques sous pompage optique, et celui des OLED en microcavité. Il s'agira notamment d'arrêter un choix de microcavité.

Nous verrons ensuite dans le deuxième chapitre la modélisation des microcavités basée sur l'utilisation de miroirs diélectriques multicouches. Pour cela, une étude numérique basée sur les matrices de transfert sera menée. Elle aura pour objectif de vérifier s'il est possible de concevoir des microcavités à haut facteur de qualité, malgré la présence des électrodes. Nous étudierons les différents paramètres afin d'optimiser le facteur de qualité. Nous approfondirons également cette étude théorique par l'analyse de cavités verticales ayant un confinement transverse supplémentaire, afin d'identifier les différents modes de couplages de l'émission spontanée de l'OLED en cavité.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons tout d'abord la réalisation expérimentale de l'hétérostructure organique, spécifiquement dédiée à être insérée dans une cavité. Nous chercherons à optimiser cette hétérostructure organique, afin d'atteindre des luminescences élevées, des densités de courant importantes, et une épaisseur qui corresponde à la taille de la microcavité soit une demi longueur d'onde. Nous étudierons ensuite des OLED en microcavité. Nous verrons tout d'abord l'impact électrique et optique d'une hétérostructure organique placée entre un miroir diélectrique et une cathode en métal, c'est à dire une demi-cavité. Nous étudierons les phénomènes de résonance optique engendrés. Enfin, en se basant sur l'ensemble des résultats et de l'analyse des chapitres précédents, nous étudierons du point de vue électrique et optique des OLED en cavité complète, c'est-à-dire placée dans une microcavité de type Fabry-Pérot.

La conclusion permettra de dresser les perspectives envisageables pour la suite de ces travaux.

Références :

- [Baldo, 2002] M. A. Baldo, R. J. Holmes, S. R. Forrest, “Prospects for electrically pumped organic lasers”, *Physical review B*, Vol. 66, 035321-1:16, 2002.
- [Bulovic, 1998] V. Bulovic, V. G. Kozlov, V. B. Khalfin, S. R. Forrest, “Transform-Limited, Narrow-Linewidth Lasing Action in Organic Semiconductor Microcavities”, *Science*, Vol. 279, 553-555, 1998.
- [Gourdon, 2012] F. Gourdon, M. Chakaroun, N. Fabre, J. Solard, E. Cambri, A.-M. Yacomotti, S. Bouchoule, A. Fischer, and A. Boudrioua, “Optically pumped lasing from organic two-dimensional planar photonic crystal microcavity”, *Applied Physics Letters* 100, 213304-1:4, 2012.
- [Granlund, 1998] T. Granlund, M. Theander, M. Berggren, M. Anderson, A. Ruzeckas, V. Sundstrom, G. Bjork, M. Graström, O. Ingegnas, “A polythiophene microcavity laser,” *Chemical Physics Letters*, Vol. 288, 879–884, 1998.
- [Heliotis, 2003] G. Heliotis, R. Xia, D.D.C. Bradley, G.A. Turnbull, I.D.W. Samuel, P. Andrew, W.L. Barnes « Blue surface emitting, distributed feedback polyfluorene lasers », *Applied Physics Letters*, Vol. 83, N° 11, 2118-2120, 2003.
- [Hide, 1996] F. Hide, B. J. Schwartz, M. A. Diaz-Garcla, A. J. Heeger, “Laser emission from solutions and films containing semiconducting polymer and titanium dioxide nanocrystals”, *Chemical Physics Letters* 256, 424-430, 1996.
- [Horowitz, 1998] G. Horowitz, « Vers la diode laser organique ? », *J. Chim. Phys.*, Volume 95, 1325-1330, 1998.
- [Kitamura 2005] M. Kitamura, S. Iwamoto, “Enhanced light emission from an organic photonic crystal with a nanocavity”, *Applied Physics Letters*, Vol. 87, 151119-1:3, 2005.
- [Kogelnik, 1971] H. Kogelnik, C.V. Shank “Stimulated emission in a periodic structure”, *Applied Physics Letters*, Vol. 18, 152-154, 1971.
- [Koschorreck, 2005] M. Koschorreck, R. Gehlhaar, V. G. Lyssenko, M. Swoboda, M. Hoffmann, and K. Leo, “Dynamics of a high-Q vertical-cavity organic laser”, *Applied Physics Letters* 87, 181108-1:3, 2005.
- [Kranzelbinder, 2000] G. Kranzelbinder and G. Leising, « Organic solid-state lasers », *Rep. Prog. Phys.* 63, 729-762, 2000.

- [Liu, 2009] X. Liu, H. Li, C. Song, Y. Liao, and M. Tian, “Microcavity organic laser device under electrical pumping”, *Optics Letters*, Vol. 34, No. 4, 503-505, 2009.
- [McGehee, 2000] M.D. McGehee, A.J. Heeger, “Semiconducting (Conjugated) Polymers as Materials for Solid-State Lasers”, *Advance Materials*, Vol. 12, N°22, 1655-1668, 2000.
- [Murshidy, 2010] M.M. Murshidy, A.M. Adawi, P.W. Fry, D.M. Whittaker, D.G. Lidzey, “The optical properties of hybrid organic-inorganic L3 nanocavities”, *Journal of Optical Society of America*, Vol. 27, N°2, 215-221, 2010.
- [Riechel, 2000] S. Riechel, U. Lemmer, J. Feldmann, T. Benstem, W. Kowalsky, U. Scherf, A. Gombert, and V. Wittwer, “Lasing modes in organic solid state distributed feedback lasers”, *Applied Physics B* 71, 897, 2000.
- [Samuel, 2007] I.D.W. Samuel, G.A. Turnbull, “Organic Semiconductor Lasers”, *Chemical Reviews*, Vol. 107, 1272-1295, 2007.
- [Schäfer, 1966] F.P. Schäfer, W. Schmidt, J. Volze, “Organic dye solution laser”, *Applied Physics Letters*, Vol. 9, 306-9, 1966.
- [Soffer, 1967] B.H. Soffer, B.B. McFarland “Continuously tunable, narrow-band organic dye laser », *Applied Physics Letters*, Vol. 10, N°10, 266-267, 1967.
- [Sorokin, 1966] P.P. Sorokin, J.R. Lankard, “Stimulated emission observed from an organic dye, chloro-aluminum phthalocyanine”, *IBM J. Res. Develop.* 10:162-3, 1966.
- [Tang, 1987] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, “Organic electroluminescent diodes”, *Applied Physics Letters*, Vol. 51, N°12, 913-915, 1987.
- [Tessler, 1996] N. Tessler, G.J. Denton, R. H. Friend, “Lasing from conjugated-polymer microcavities”, *Nature*, Vol. 382, 695–697, 1996.
- [Tessler, 2000] N. Tessler, D.J. Pinner, V. Cleaveland, P.K.H. Hobbs, R.H. Friend, G. Yahioglu, P. Le Barny, J. Gray, M. de Souza, G. Rumbles, “Properties of light emitting organic materials within the context of future electrically pumped lasers”, *Synthetic Metals*, Vol. 115, 57-62, 2000.
- [Tsutsumi, 2006] N. Tsutsumi, M. Yamamoto, “Threshold reduction of a tunable organic laser using effective energy transfer”, *Journal of Optical Society of America*, Vol. 23, N°5, 842-845, 2006.

Chapitre 1 :

Rappels sur la photonique organique

1.1 Les semi-conducteurs organiques

1.1.1 Introduction

Les « OLED » (« Organic Light Emitting Diode ») sont des hétérostructures organiques réalisées par empilements de matériaux semi-conducteurs organiques électroluminescents. Les matériaux organiques sont composés d'atomes de carbone, bien souvent associés à des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et éventuellement des métaux. En 1852, Stokes découvrit la fluorescence des matériaux organiques. En 1963, Pope *et al.* démontrèrent l'électroluminescence utilisant des monocristaux d'anthracène, avec une différence de potentiel appliquée de 400 volts [Pope, 1963]. Le premier brevet fut établi en 1987 par l'entreprise Kodak [Tang, 1987], et les premières applications ont vu le jour dans les années 90, notamment lorsque Burroughes *et al.* démontrèrent l'électroluminescence dans les polymères conjugués [Burroughes, 1990]. A cette époque, les applications visées étaient à courte durée de vie, du fait de la dégradation des matériaux organiques relativement rapide. Depuis, l'ingénierie des matériaux organiques a vite progressée, ce qui a permis l'essor de cette technologie. A l'heure actuelle (2013), la durée de vie des OLED encapsulées excède les 50 000 heures, permettant la réalisation de dispositifs où la qualité est particulièrement recherchée, tels que les téléphones portables, écrans de télévision, etc. Les OLED présentent de nombreux intérêts technologiques.

Contrairement aux technologies issues de l'inorganique, les matériaux organiques présentent de bonnes tolérances mécaniques, intéressantes pour élaborer des écrans souples [Krasnov, 2002], permettant la création de dispositifs novateurs pour le grand public. Les OLED présentent aussi l'intérêt d'émettre leur propre lumière, leur conférant un excellent contraste. Le rétro-éclairage typique des écrans LCD n'est donc plus nécessaire, engendrant également une consommation électrique moindre. De plus, la palette de couleurs accessibles par les matériaux organiques couvre entièrement le domaine du visible.

Au cours de ce chapitre nous allons rappeler dans un premier temps les principes de fonctionnement des OLED, avec pour objectif de proposer un dispositif optimisé pour un fonctionnement en microcavité. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous dresserons un état de l'art des différents types de cavités lasers organiques en pompage optique, ainsi qu'un état de l'art des OLED en microcavité, qui nous permettra de choisir le type de cavité qui sera étudié dans la suite de ces travaux.

1.1.2 Structure moléculaire des semi-conducteurs organiques

Dans les semi-conducteurs organiques, la conductivité s'établit à partir du caractère π -conjugué des liaisons, composées d'une alternance de liaisons simples et doubles. Une double liaison entre deux atomes de carbone est composée d'une liaison σ et d'une liaison π . Prenons le cas simple d'une liaison éthylène $H_2C=CH_2$ (Figure 1.1). L'atome de carbone est ainsi hybridé sp^2 , avec trois orbitales électroniques hybridées à 120° l'une de l'autre. Chaque atome de carbone se lie à deux atomes d'hydrogène, et une orbitale commune aux deux atomes de carbone crée la liaison σ . La liaison σ est responsable de la cohésion de la chaîne moléculaire, c'est le squelette de la molécule. Reste une orbitale non-hybridée p_z à chacune des molécules, orientée perpendiculairement au plan formé par les orbitales sp^2 . Le nuage électronique des orbitales p se superpose alors à celui de la molécule voisine, il s'agit de la liaison π . Les liaisons π participent à la rigidité en torsion des chaînes moléculaires, et vont particulièrement conditionner les propriétés électriques et optiques des matériaux.

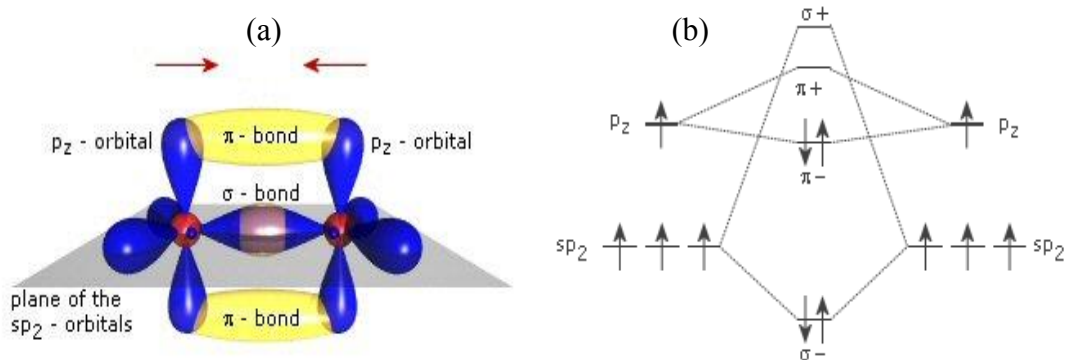


Figure 1.1 - (a) Représentation des orbitales électroniques d'une molécule d'éthylène [www.orgworld.de]. (b) Représentation énergétique des liaisons π et σ d'une hybridation sp^2 .

A l'équilibre thermodynamique, les électrons se placent au niveau énergétique π^- , la liaison est dite liante. On appellera « HOMO » (Highest Occupied Molecular Orbital) le niveau énergétique des liaisons π^- de la molécule. Quand des électrons sont injectés dans le système, ils vont occuper des états au niveau des liaisons anti-liantes π^+ . On appellera « LUMO » (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) le niveau énergétique des liaisons π^+ . La différence entre le niveau LUMO et HOMO définit le band-gap du matériau organique.

On distingue principalement deux grandes familles de semi-conducteurs organiques, les polymères et les petites molécules. Les polymères se présentent sous forme de grandes chaînes moléculaires. Ils se déposent communément *via* la méthode de spin-coating, utilisant le principe de centrifugation pour étaler le milieu organique. De ce fait, les épaisseurs ne sont pas finement contrôlées, et un empilement multicouche est difficilement envisageable. Les petites molécules présentent davantage d'intérêt dans le domaine des OLED. Elles sont généralement déposées par évaporation sous vide. Bien que plus coûteuse, cette méthode permet de contrôler les épaisseurs au nanomètre près, et permet aussi de créer des empilements de couches organiques, ce qui permet d'optimiser les performances des OLED, comme nous le verrons dans le chapitre 3. Commençons par rappeler de manière plus approfondie les différents mécanismes régissant le fonctionnement d'une OLED. A travers les paragraphes qui vont suivre, nous allons présenter la structure d'une OLED, puis détailler les processus physiques mis en jeu.

1.1.3 Structure d'une OLED

Une diode électroluminescente organique est constituée de plusieurs couches organiques, comprises entre une cathode en métal, et une anode transparente et conductrice. La cathode sert à injecter les électrons, elle est généralement constituée d'aluminium, mais d'autres matériaux peuvent être également employés, tels que l'argent, le magnésium ou encore le calcium. L'anode sert à injecter les trous, elle peut être constituée d'ITO (« Indium Tin Oxide »). En appliquant une différence de potentiel entre les électrodes, les charges sont injectées puis transportées dans les couches organiques. L'électroluminescence produite résulte de la recombinaison des charges. La figure 1.2 présente la structure stratifiée d'une OLED.

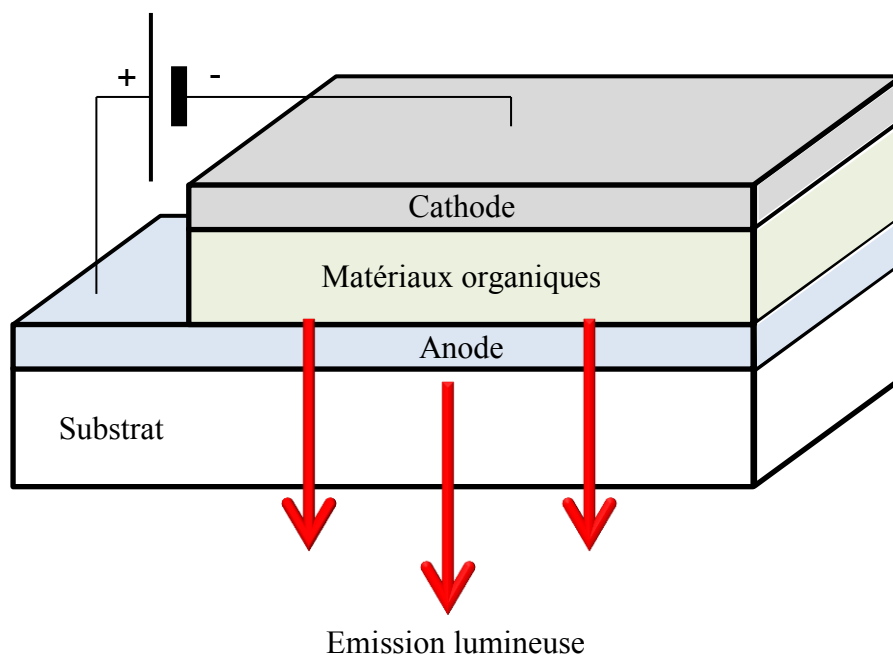


Figure 1.2 - Structure d'une Diode Electroluminescente Organique (OLED).

1.1.4 Injection des charges

Intéressons-nous à présent à l'injection des charges à l'interface entre l'électrode et le semi-conducteur organique. Bien que le transport de charge limite les densités de courant, l'injection est un paramètre important influençant les densités de courant. En effet, pour que les électrons et les trous puissent être injectés dans le semi-conducteur, il faut une énergie supérieure à la barrière énergétique $\Delta E_c = W_c - A$ et $\Delta E_a = I - W_a$, W étant le travail de sortie du contact, I et A étant l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique, respectivement. Le but étant d'avoir des niveaux ΔE suffisamment faibles pour ne pas être limité par l'injection, mais uniquement par le transport des charges. De ce fait, on cherchera à avoir un niveau LUMO proche du niveau de travail de sortie de la cathode, et un niveau HOMO proche du niveau de travail de sortie de l'anode.

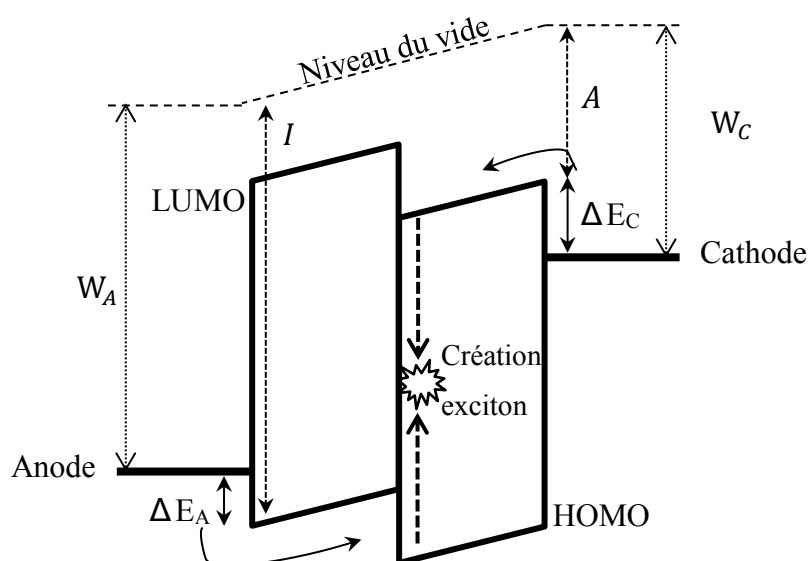


Figure 1.3 - Système bicouche, injection des polarons depuis les électrodes, puis recombinaison et création d'exciton.

On distingue principalement 3 types d'injection à savoir, l'injection thermoélectronique, Schottky, et par effet tunnel. Nous verrons également un modèle souvent utilisé pour modéliser les OLED, le modèle de Scott et Malliaras.

- Injection thermoélectronique :

On identifiera tout d'abord l'injection thermoélectronique, induit par l'agitation thermique, qui provoque une agitation vibrationnelles des molécules. Ce phénomène a été introduit par F. Guthrie en 1873. Occasionnellement, l'énergie thermique parvient à surpasser celle du travail de sortie de l'électrode, produisant un

faible courant. En 1901, la formule de Richardson a permis d'introduire la densité de courant J lié à ce phénomène [Richardson, 1901] :

$$J(W_B, T) = A_G T^2 \exp\left(\frac{-W_B}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

$$\text{Avec } A_G = \lambda_R \frac{4\pi k^2 e}{h^2} \quad (1.2)$$

A_G : Constante de Richardson

T : Température en Kelvins

W_B : Travail de sortie de l'électrode

k_B : Constante de Boltzmann

λ_R : coefficient dépendant du matériau

e : charge de l'électron

h : constante de Planck

Cependant, ce modèle ne prend pas en compte la dépendance avec le champ \vec{E} résultant de la différence de potentiel.

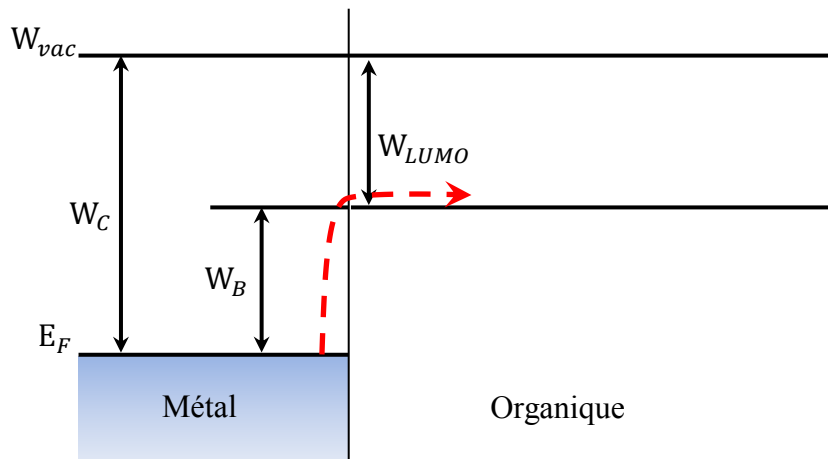


Figure 1.4 - Injection thermoélectronique.

- Injection Schottky :

Afin de représenter l'impact du champ \vec{E} sur l'injection, Schottky a complété la formule (1.2) de la manière suivante :

$$J(W, T, E) = A_G T^2 \exp\left(\frac{-(W_B - \Delta W)}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

$$\text{Avec } \Delta W = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}} \quad (1.4)$$

Suivant l'effet Schottky, le champ \vec{E} permet de diminuer la barrière de potentiel à franchir, facilitant ainsi l'injection des électrons. Néanmoins, la formule (1.3) devient imprécise lors de l'application de champ \vec{E} important, typiquement supérieur à 10^8 V/m. Effectivement, lors de champs \vec{E} importants, des injections par effet tunnel interviennent.

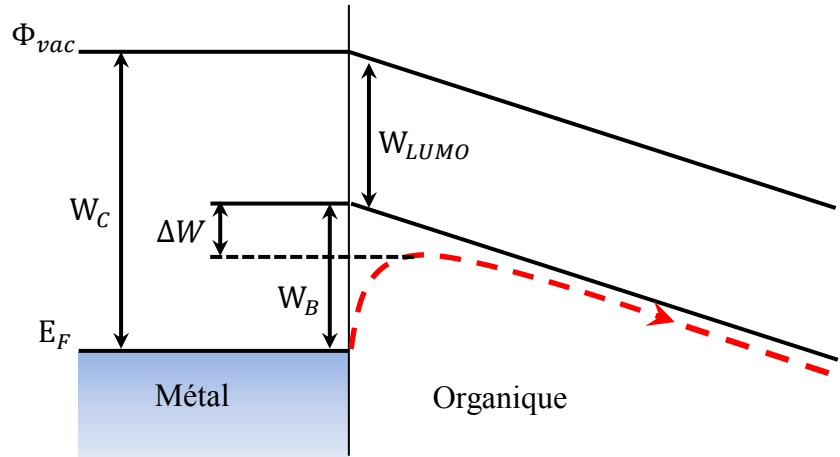


Figure 1.5 - Injection Schottky.

- Injection par effet tunnel :

La formule exprimant la densité de courant par injection tunnel est donc modifiée par R.H. Fowler et L. Nordheim [Fowler et Nordheim, 1928] telle que :

$$J_{FN} = \frac{A^* e^2 E^2}{W_B C^2 k_B^2} \exp\left(\frac{2 C W_B^{1.5}}{3 e E}\right) \quad (1.5)$$

$$\text{Avec } C = \frac{4 \pi \sqrt{2 m^*}}{h}$$

m^* : masse effective du porteur

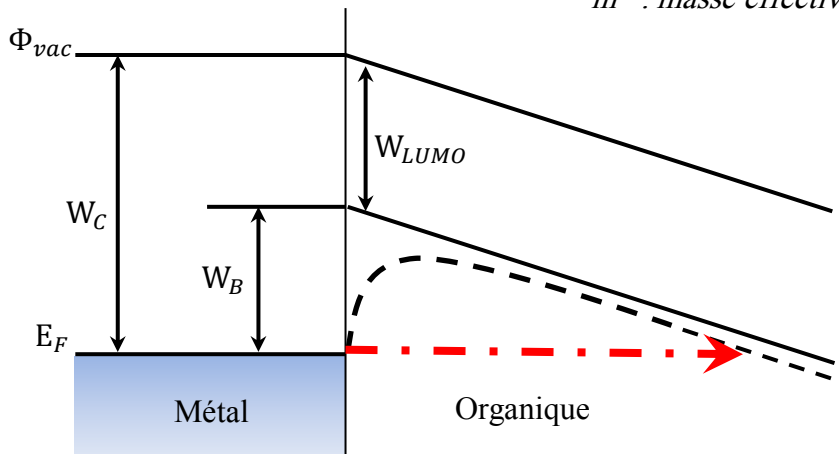


Figure 1.6 - Schéma énergétique de l'interface métal/organique

Ligne en pointillés : injection des charges du métal dans l'organique (Richardson & Schottky). Ligne en Pointillé/point : Injection par effet tunnel (Fowler & Nordheim).

En présence de champ \vec{E} très important, l'injection se fait majoritairement par effet tunnel.

- Le modèle de Scott et Malliaras :

Un modèle ayant obtenu un certain succès dans le domaine de l'électronique organique est celui de Scott et Malliaras [Scott & Malliaras, 1999]. Ce modèle a l'avantage de prendre en compte la structure moléculaire spécifique des matériaux organiques, caractérisée par son transport de charges par saut et ses recombinaisons par mécanisme de Langevin [Langevin, 1903]. Dans ce modèle, deux courants sont introduit et se confrontent, le courant d'injection de charge J_{inj} et le courant de recombinaison J_{rec} .

$$J_{inj} = C \exp\left(\frac{-W_B}{k_B T}\right) \quad (1.6)$$

$$J_{rec} = \frac{16 \pi \varepsilon \varepsilon_0 (k_B T)^2 n_0 \mu}{e^2} \quad (1.7)$$

n_0 : Densité de charge à l'interface

$\varepsilon \varepsilon_0$: Permittivité du matériau organique

μ : Mobilité des électrons

e : Charge élémentaire

Afin de déterminer la constante C d'injection de courant, on se place dans la situation où $\vec{E} = 0$. Nous avons donc le courant thermoélectronique s'opposant au courant de recombinaison :

$$J_{inc} - J_{rec} = C \left[\exp\left(\frac{-W_B}{k_B T} - \frac{n_0}{N_0}\right) \right] = 0 \quad (1.8)$$

N_0 : Densité de sites chargeables

On en déduit la constante C :

$$C = \frac{16 \pi \varepsilon \varepsilon_0 k_B^2 N_0 \mu T^2}{e^2} = A^* T^2 \quad (1.9)$$

A^* : Constante de Richardson

En considérant la dépendance en champ \vec{E} influençant l'injection et la recombinaison, le courant net est défini tel que :

$$J_{SM} = 4 \psi^2 N_0 e \mu E \exp\left(\frac{-W_B}{k_B T}\right) \exp(f^{0.5}) \quad (1.10)$$

Avec le champ électrique réduit définis tel que : $f = \frac{e E r_c}{k_B T}$ (1.11)

r_c : *Rayon de Coulomb*

$$\text{Et } \psi(f) = f^{-1} + f^{-\frac{1}{2}} - f^{-1} \left(1 + 2f^{1/2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

La fidèle modélisation des densités de courant est souvent remise en question. Prenons l'exemple de Braun *et al.* [Braun, 1992], ainsi que de Roman *et al.* [Roman, 1996], qui privilégient une injection par effet tunnel, tandis que Meier *et al.* [Meier, 1997] ainsi que Matsumura *et al.* [Matsumura, 1996] vont privilégier une injection thermoélectronique. D'autant plus que d'autres phénomènes viennent compliquer la modélisation, comme par exemple la diffusion progressive des cathodes dans les matériaux organiques. En effet, des mesures SIMS (« Secondary Ion Mass Spectroscopy ») ont montré que l'Indium contenu dans l'anode en ITO (Indium Tin Oxyd) diffuse sur plusieurs nanomètres dans l'organique, modifiant ainsi l'injection de manière défavorable [Lee, 1999]. Il en va de même pour la cathode en aluminium, mais dans une moindre mesure.

1.1.5 Transport des charges dans les OLED

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, l'interaction entre les charges induites et les atomes de la molécule est très élevée dans les semi-conducteurs organiques. En effet, la charge provoque une déformation localisée de la molécule sur laquelle elle transite. De fortes interactions se produisent alors entre la charge et les vibrations moléculaires (phonons). Cette forte interaction localisée entre la charge et la molécule est décrite telle une quasi-particule, que l'on appelle « polaron ». Par analogie aux semi-conducteurs inorganiques avec les paires électrons/trous, on appelle un polaron négatif et positif, les charges transitant avec un électron supplémentaire ou en défaut, respectivement. La liaison double σ/π crée un recouvrement des orbitales électroniques π , permettant le transport des charges.

H. Bässler fut un précurseur dans la théorie du transport de charge dans les semi-conducteurs organiques, notamment en introduisant le concept de transport par sauts (« hopping » en anglais). Il représenta notamment la dépendance de la mobilité avec la température, mais aussi du champ électrique appliqué \vec{E} [Bässler, 1982]. Le

modèle de Poole-Frankel vient compléter cette théorie, qui décrit le transport de charge dans des matériaux à faible conductivité, où l'électron est piégé dans des états localisés de l'atome. Occasionnellement, cet électron piégé peut se mouvoir par énergie thermique, et se retrouver dans un état piégé d'un autre site. Ce modèle décrit également comment le champ électrique appliqué \vec{E} assiste les électrons piégés à se déplacer. Suivant ce modèle, prenant en compte la dépendance du champ \vec{E} et de la température T, la mobilité des charges μ est donnée telle que :

$$\mu(E, T) = \mu_0 \exp\left(\frac{(E/\Phi_{vac})^{1/2}}{k_B T}\right) \quad (1.13)$$

Du fait du transport par saut, les valeurs de la mobilité μ_0 des matériaux organiques sont en général assez faibles, allant de 1.10^{-7} à $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

1.1.6 Recombinaison des charges

Si ces deux charges opposées sont suffisamment proches, c'est à dire à une distance inférieure au rayon de Coulomb r_c , ces charges vont se rapprocher, attirées par leur champ électrique, et vont se recombiner. La recombinaison des polarons de charge opposée donne lieu à la formation d'« exciton ». Cette recombinaison est de type Langevin [Langevin, 1903], démontré en simulation par U. Albrecht *et al.* [Albrecht, 1995], et expérimentalement par P.W.M Blom *et al.* [Blom, 1997].

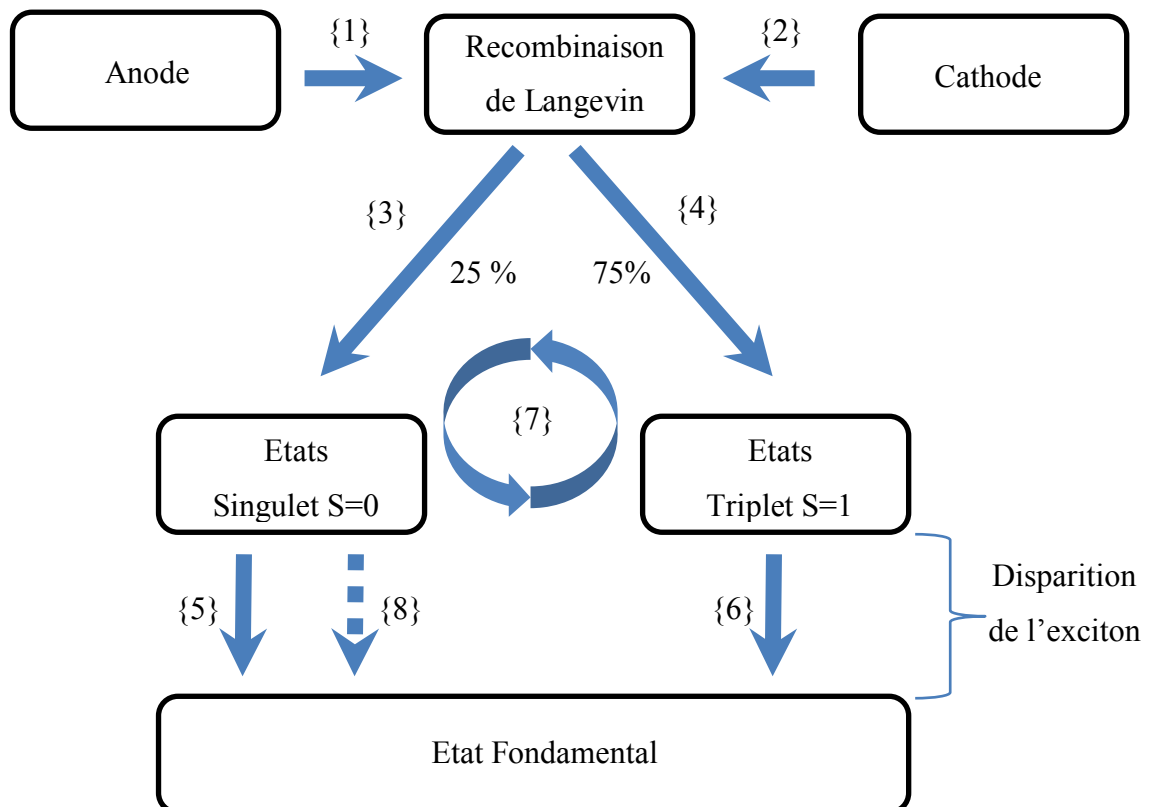
$$r_c = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (1.14)$$

On évalue à environ 20 nm la distance maximale pouvant donner lieu à une interaction [Scott, 1997]. En se recombinant, il y a formation d'un exciton. La production d'exciton -noté $k_{Langevin}$ - est dépendante de la densité des électrons n_e et des trous n_h , mais est aussi dépendante de leur mobilité μ_e et μ_h respectives, comme le décrit la formule (1.4) :

$$k_{Langevin} = \frac{e(\mu_e + \mu_h)n_e(x,t)n_h(x,t)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (1.15)$$

Suite à la recombinaison de type Langevin formant l'exciton, plusieurs états vont pouvoir apparaitre, dépendant du spin des électrons formant cet exciton. Un état excité peut avoir deux états de spin, « up » \uparrow et « down » \downarrow . Chaque électron possède un spin de $\frac{1}{2}$, qui en se combinant avec un autre électron, va former un état total de spin égal à 0 ou 1, correspondant à l'état singulet et triplet, respectivement. Selon les règles de la mécanique quantique, toute radiation à partir d'un état triplet vers l'état fondamental est interdite. L'émission par fluorescence des OLED s'établit donc à

partir des états singulets. La communauté scientifique s'accorde à estimer à 25% la population des singulets, et à 75% la population des triplets [I.D. Parker, 1994] [Bradley, 1996].



- {1} Injection et transport des trous.
- {2} Injection et transport des électrons.
- {3} Recombinaison donnant un spin total $S=0$.
- {4} Recombinaison donnant un spin total $S=1$.
- {5} Extinction radiative de l'exciton à l'état singulet.
- {6} Extinction non radiative de l'exciton à l'état triplet.
- {7} Annihilations bimoléculaires.
- {8} Extinction non radiative des états singulet.

Figure 1.7 - Schéma des recombinaisons au sein d'une OLED.

La figure 1.7 montre les différents processus de recombinaisons menant à l'électroluminescence. Les recombinaisons non radiatives dues aux états triplets sont également représentées. La probabilité d'émettre de manière radiative est donc de 25%. Seulement, d'autres phénomènes de recombinaison existent au sein des OLED, faisant chuter cette probabilité. Indiquée par la flèche circulaire numéroté {7} sur la figure 1.7, un ensemble d'interactions appelées « annihilations bimoléculaires » interviennent, menant à une extinction non radiative des états singulets. Le

diagramme de Jablonski présenté sur la figure suivante permet de représenter ces différents états, ainsi que les différentes transitions possibles.

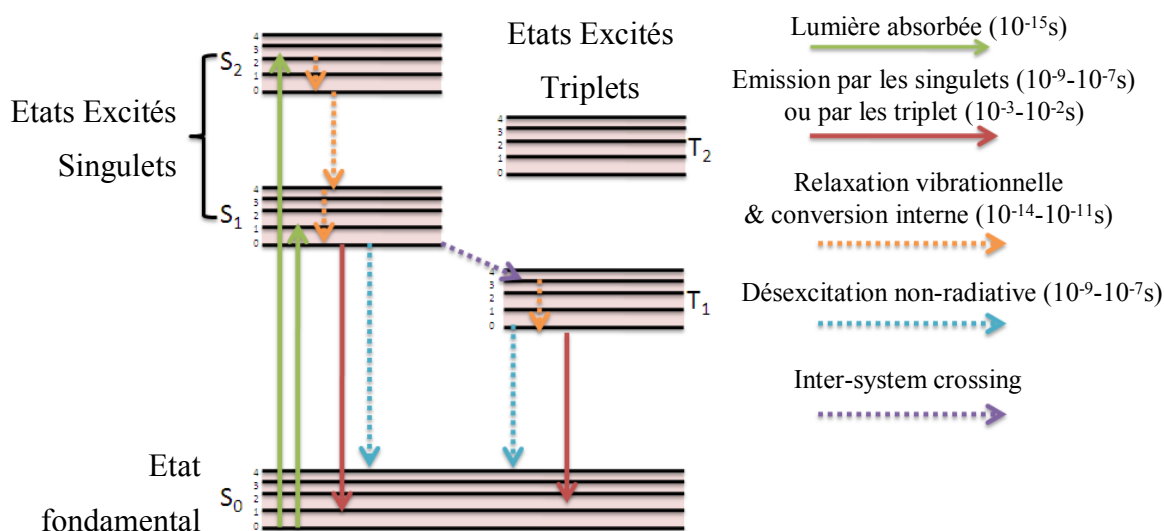


Figure 1.8 - Diagramme de Jablonski.

Le diagramme de Jablonski permet de différencier l'état singulet avec une durée de vie très courte, générant la fluorescence, et l'état triplet avec une longue durée de vie générant de la phosphorescence. Des transitions entre ces états sont également possibles, et nous allons à présent les détailler.

1.1.7 Phénomènes de pertes non-radiatives

Suite à la formation d'exciton, singlet ou triplet, divers phénomènes post recombinaisons peuvent se produire. Il s'agit d'interactions entre deux excitons, ayant particulièrement lieu lors de haute excitation, par augmentation du nombre de collision entre excitons. On parle alors d'annihilations bimoléculaires, dont les principales causes sont les suivantes :

- Absorption polaronique

L'absorption polaronique résulte de la recombinaison entre un exciton, qu'il soit singlet ou triplet, avec un polaron, conduisant à ramener l'exciton à l'état fondamental de manière non radiative.



n : Polaron

S_1 : Exciton à l'état singulet

T_1 : Exciton à l'état triplet

S_0 : Exciton à l'état fondamental

- Singulet-singulet (SSA) :

Lorsque deux excitons à l'état singulet entrent en collision, l'énergie d'un des excitons est transférée au deuxième, qui monte ainsi à un niveau de plus haute énergie, tandis que l'exciton ayant perdu son énergie reviendra à l'état fondamental.



- Singulet-triplet (STA) :

Lorsqu'un exciton à l'état singulet rencontre un exciton à l'état triplet, le premier perd son état excité pour revenir à l'état fondamental, tandis que le second monte à un niveau triplet d'énergie supérieure, pour ensuite se relaxer de manière non radiative. Du fait des durées de vie très longues des états triplets, les excitons singulets ont de fortes probabilités de se retrouver dans ce cas de figure.



- Triplet-triplet (TTA) :

Lorsque deux excitons à l'état triplet se rencontrent, l'un des excitons cèdera son énergie à l'autre, tandis que le second reviendra à son état fondamental. Cette réaction donne lieu à un triplet d'énergie T_2 , d'énergie deux fois supérieure.



L'exciton triplet à l'état T_2 subit alors une désexcitation pouvant s'établir de deux façons différentes, soit formant un état triplet, soit formant un état singulet. Sachant qu'il y a trois fois plus de probabilité de former un exciton triplet que singulet, la probabilité ξ d'avoir un singulet suite à cette réaction est donc de 0,25.

$$T_1 + T_1 \xrightarrow{(1-\xi)k_{TTA}} T_1 + S_0 \quad (1.21)$$

$$T_1 + T_1 \xrightarrow{\xi k_{TTA}} S_1 + S_0 \quad (1.22)$$

Ces différentes annihilations permettent de se rendre compte de l'ensemble des pertes au sein des matériaux semi-conducteurs organiques, faisant drastiquement chuter le rendement quantique. Comme ces recombinaisons sont grandement dépendante de la proximité entre excitons, il est possible de diminuer ces phénomènes de recombinaison non radiatifs en éloignant les excitons. D'où l'intérêt d'utiliser des systèmes dit dopant-matrice ou plus couramment appelés « guest-host ». L'intérêt de ces systèmes est de diminuer la proximité spatiale entre les excitons, en dopant la molécule d'intérêt à quelques pourcents dans une matrice, permettant de minimiser ces annihilations bimoléculaires.

1.1.8 Transfert d'énergie

1.1.8.1 Transfert de Förster

Le transfert de Förster ou FRET (« Fluorescent Resonant Energy Transfer »), postulée en 1948, est un transfert dipôle/dipôle résonant entre des excitons à l'état singulet de deux molécules différentes [Förster, 1948]. Pour que l'énergie soit transférée, il est nécessaire que le spectre d'émission du donneur se superpose au spectre d'absorption de l'accepteur. L'énergie de la molécule donneuse est alors transférée vers la molécule réceptrice. Les interactions électrostatiques coulombiennes vont permettre le passage de l'excitation. Ce transfert est donc fortement dépendant de la proximité des molécules, et peut intervenir sur des distances allant jusqu'à 10 nm. On définit alors le rayon de Förster R_0 tel que :

$$R_0 = \left(8,8 \cdot 10^{17} \frac{\kappa^2}{n^4} \int g_A(E) g_D(E) dE \right)^{\frac{1}{6}} \quad (1.23)$$

κ : Orientation relative des dipôles

n : Indice de réfraction

g_A : Spectre d'absorption normalisé de l'accepteur

g_D : Spectre de fluorescence normalisé du donneur

On définit aussi le taux total de transfert Förster Γ_{DA} :

$$\Gamma_{DA} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (1.24)$$

τ_D : Temps de vie de fluorescence du donneur

R : Distance entre le donneur et l'accepteur

Le transfert de Förster est largement exploité dans le domaine des OLED et les lasers organiques. En effet, ce transfert intervient dans les systèmes dit « guest-host » précédemment évoqués. Il s'agit de combiner deux matériaux, une matrice permettant de transporter les charges, et un dopant qui reçoit l'énergie par transfert de Förster, et produit la luminescence. Ce système permet de diminuer le quenching, source de perte de rendement dans les semi-conducteurs organiques.

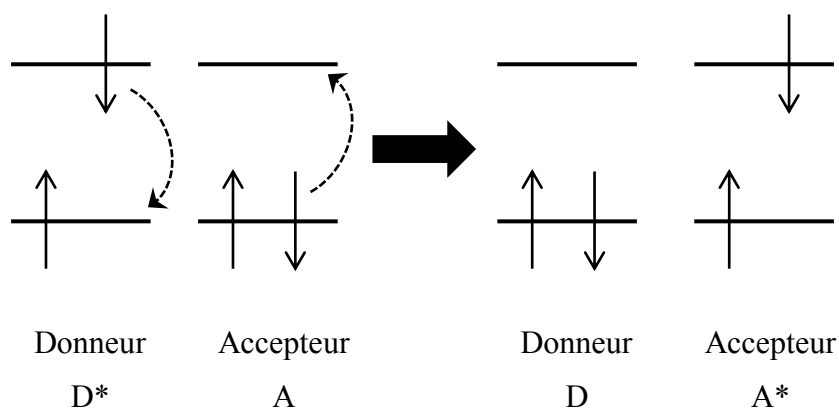


Figure 1.9 - Transfert de Förster.

1.1.8.2 Transfert de Dexter

Le transfert de Dexter [Dexter, 1953] est le transfert d'un électron à l'état excité d'une molécule donneuse, vers une seconde molécule accepteuse. Ce transfert non radiatif se produit s'il existe une zone de recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Tout comme le transfert de Forster, ce transfert est fortement dépendant de la distance r entre les deux molécules. Mais à la différence du transfert de Forster, le passage de l'excitation est induit par un échange direct entre molécules très proches spatialement, passage par saut ou diffusion de l'excitation entre les nuages

électroniques. L'interaction se produit alors sur une distance beaucoup plus courte, de 2 nm au maximum. On définit le taux de transfert d'énergie Dexter Γ_{Dexter} par :

$$\Gamma_{Dexter} \propto J e^{(-2r/L)} \quad (1.25)$$

$$J = \int f_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (1.26)$$

L : Rayon de Van der Waals

r : Distance entre le donneur et l'accepteur

J : Intégrale de la superposition spectrale

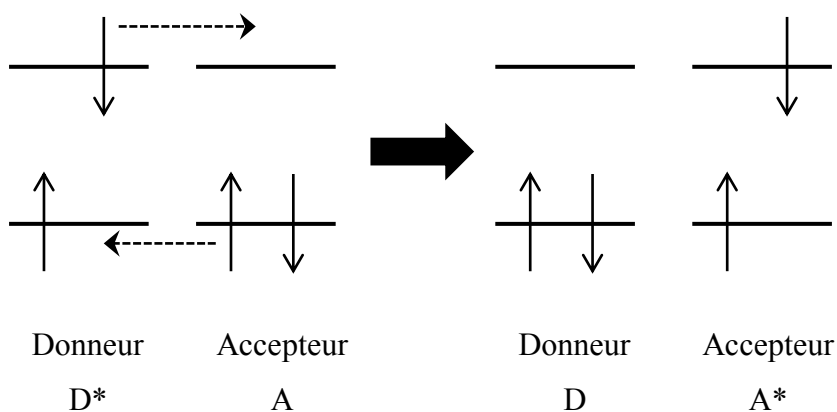


Figure 1.10 - Transfert de Dexter.

Les transferts de Förster et de Dexter participent tous deux au transfert d'énergie singulet/singulet. S'établissant sur de plus longues distances, le transfert de Förster est le mécanisme dominant lorsque le taux de concentration de l'accepteur est bas. Grâce aux systèmes guest-host et au transfert de Förster, il est donc possible d'éloigner spatialement les molécules acceptuses, et ainsi diminuer les recombinaisons non-radiatives, décrites au paragraphe 1.1.7.

1.2 Lasers organiques sous pompage optique

1.2.1 Le milieu à gain organique

L'effet laser résulte de l'amplification de la lumière par émission stimulée, *via* le milieu à gain organique placé en cavité. Comme nous avons pu le décrire dans la première partie de ce chapitre, les semi-conducteurs organiques sont décrits selon leur niveau HOMO et LUMO. La considération de ces deux niveaux ne justifie pas à elle seule un effet laser possible. En effet, un système à deux niveaux rend impossible l'inversion de population. Afin de justifier une possible amplification laser dans les semi-conducteurs organiques, il est nécessaire de considérer les niveaux supérieurs au niveau LUMO, et les niveaux inférieurs au niveau HOMO, comme le décrit la figure 1.11.

Comme le montre la figure 1.11, le niveau HOMO possède des sous niveaux énergétiques inférieurs, rendant possible la dépopulation d'états excités au niveau E_1 .

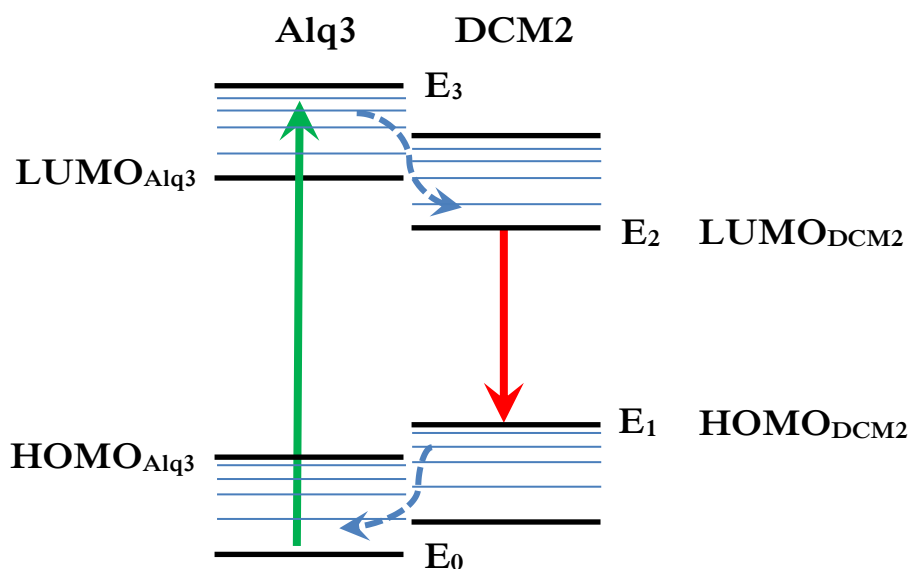


Figure 1.11 - Diagramme des niveaux d'énergie d'un laser 4 niveaux suivant un système guest-host Alq3-DCM2.

De ce fait, il y aura davantage d'état excité au niveau E_2 qu'au niveau E_1 , remplissant la condition d'inversion de population, indispensable pour favoriser l'émission stimulée et ainsi obtenir un effet laser.

Le gain $g(\lambda)$ des matériaux organiques est proportionnel à l'inversion de population, mais aussi à leur section efficace (Formule 1.27).

$$g(\lambda) = \sigma_{SE}(\lambda) N \quad (1.27)$$

$\sigma_{SE}(\lambda)$: Section efficace d'émission stimulée
 N : Densité d'états excités

La section efficace d'émission stimulée se calcule suivant la formule :

$$\sigma_{SE}(\lambda) = \frac{\lambda^4 f(\lambda)}{8 \pi n^2 c \tau_{rad}} \quad (1.28)$$

$f(\lambda)$: Distribution spectrale de la photoluminescence normalisée
 n : Indice du milieu à gain
 c : Célérité de la lumière
 τ_{rad} : Temps de vie radiatif

Plus grandes sont les sections efficaces et la population d'états excités, plus grand sera le gain. La valeur de la section efficace des matériaux organiques est de l'ordre de 10^{-16} cm^2 [Scherf, 1997]. Tenant compte du coefficient des pertes α , du gain du matériau organique $g(\lambda)$ et de la longueur de la cavité z , l'intensité du faisceau laser varie exponentiellement avec la distance z , suivant la formule 1.29. Les pertes dans les matériaux organiques à l'état solide sont de l'ordre de 1 cm^{-1} [Berggren, 1997].

$$I = I_0 e^{(g(\lambda) - \alpha) z} \quad (1.29)$$

Pour déterminer le gain des matériaux organiques, on utilise couramment la méthode VSL (« Variable Stripe Length »). Cette méthode consiste à déposer une couche du matériau à caractériser sur un substrat (hors cavité), et de pomper ce matériau, avec un laser Nd :YAG@532nm par exemple. En observant l'intensité d'émission I_{VSL} par la tranche de l'échantillon, et modifiant la taille du faisceau, il est possible *via* la fonction appropriée (1.30) de remonter au gain $g(\lambda)$ du matériau organique [McGehee(1), 2000] [McGehee(2), 2000].

$$I_{VSL}(\lambda) = \frac{A(\lambda) I_P}{g(\lambda)} (e^{(g(\lambda) l)} - 1) \quad (1.30)$$

$A(\lambda)$: Emission spontanée
 I_P : Intensité de pompe
 $g(\lambda)$: Gain du matériau
 l : Longueur du faisceau de pompe

On observe généralement de grandes différences entre les valeurs de gain mesurées et calculées. Prenons l'exemple du DCM (4-dicyanmethylene-2-methyl-6-(*p*-dimethylaminostyryl)-4H-pyran). Selon S. Riechel *et al.* [Riechel, 2001], ils calculent suivant la formule (1.30) une valeur de gain $g_{\text{DCM}} \approx 700 \text{ cm}^{-1}$, considérant le nombre de molécules excitées $N = 5 \cdot 10^{19}$, et une section efficace d'émission spontanée $\sigma_{SE} = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. En revanche, S. Toffanin *et al.* mesurent expérimentalement un gain du DCM de $g_{\text{DCM}} = 77 \text{ cm}^{-1}$ [Toffanin, 2010]. Malgré ces disparités entre théorie et pratique, le DCM est considéré comme un bon milieu à gain, très souvent utilisé dans les lasers organiques en pompage optique, notamment pour son gain important, mais aussi pour son excellent transfert de Förster avec sa matrice (*cf.* 1.1.8.1). Abordons à présent différents types de cavité optique ayant été utilisés dans la réalisation de lasers organiques sous pompage optique.

1.2.2 Différents types de cavité laser

Nous allons maintenant dresser un état de l'art des lasers organiques obtenus sous pompage optique, qui nous permettra d'identifier un type de cavité compatible avec les objectifs que nous nous sommes fixés.

1.2.2.1 Laser DFB

Les cavités DFB (« Distributed FeedBack ») sont des lasers dont la zone active est périodiquement structurée pour réaliser un réseau qui opère une sélectivité en longueur d'onde. La présence du réseau de diffraction permet d'avoir un facteur de qualité élevée. La longueur d'onde d'émission est ajustable en modifiant le pas du réseau, définit suivant la formule (1.31)

$$\lambda_{\text{Bragg}} = \frac{2 n_{\text{eff}} \Lambda}{k} \quad (1.31)$$

λ_{Bragg} : Longueur d'onde de résonance.

n_{eff} : Indice effectif du guide.

Λ : Pas du réseau (périodicité)

k : Ordre du réseau, $k \in \mathbb{N}$

Un ajustement post-fabrication de plusieurs nanomètres est possible en modifiant la température du composant, notamment par des dispositifs à effet Pelletier. En 1971, Kögelnik et Shank furent les premiers à concevoir un laser DFB organique avec de la rhodamine 6G [Kögelnik, 1971]. D'autres équipes ont suivi [McGehee, 1998]

[Riechel, 2000] [Zavelani-Rossi, 2006] [Karnutsch, 2007] [Baumann, 2010] [Navarro-Fuster, 2010] [Wallikewitz, 2012], et notamment M.B. Christiansen *et al.* qui ont utilisé une cavité DFB en deux dimensions avec des matériaux organiques, et ont obtenu un seuil laser de $47 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ [Christiansen, 2008], ce qui correspondrait (Formule 0.1) à un seuil de $4,7 \text{ kA}/\text{cm}^2$ en pompage électrique.

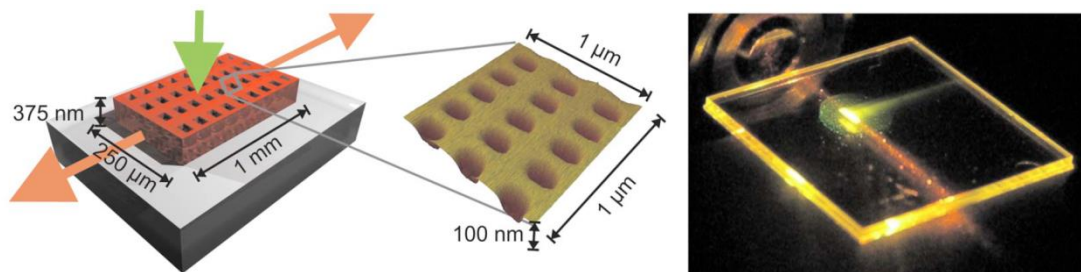


Figure 1.12 - Schéma (a) et photo (b) d'un laser DFB 2D [Christiansen, 2008].

1.2.2.2 Laser DBR

Les lasers DBR possèdent deux réseaux de part et d'autre du milieu actif. Quelques démonstrations ont utilisé ce type de résonateur DBR avec un milieu à gain organique [Vasdekis, 2006] [Rabbani-Haghighi, 2009]. A.E. Vasdekis *et al.* sont parvenus à avoir un seuil de $9.8 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ avec un facteur de qualité de 1000, ce qui correspond en pompage électrique (Formule 0.1) à un seuil de $980 \text{ A}/\text{cm}^2$. La figure suivante montre le schéma de leur cavité ainsi qu'une photo MEB du laser réalisé.

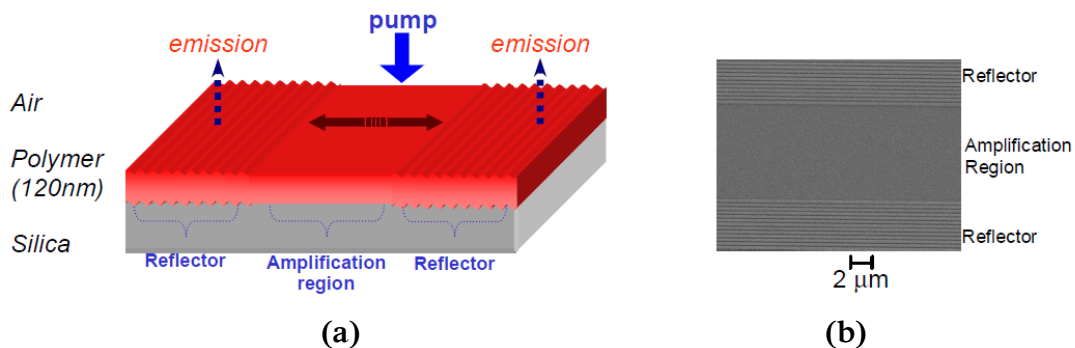


Figure 1.13 - Schéma (a) et photo MEB (b) d'un laser DBR [Vasdekis, 2006]

Les zones structurées sont assimilables à des miroirs permettant de créer une bande interdite photonique. L'espace se situant entre les deux zones structurées crée un pic de résonance, correspondant au pic d'émission du laser. L'avantage de ce genre de

structure est que le milieu à gain se situe dans une zone non structurée, limitant ainsi les pertes par diffusion.

1.2.2.3 Laser à cristal photonique 2D

Les lasers à cristaux photoniques 2D sont des réseaux périodiques à deux dimensions et à fort contraste d'indice, possédant en son centre une cavité, que l'on appelle également défaut. L'émission laser se produit perpendiculairement au plan. Ce type de laser permet un bon confinement des photons et un faible volume modal, permettant d'avoir des lasers à faible seuil. A l'heure actuelle, bien que parfaitement fonctionnels, les lasers à cristaux photoniques 2D se maintiennent au stade de recherche, notamment à cause du coût de fabrication important. En effet, les techniques utilisées telles que la lithographie électronique, rendent la fabrication chronophage. En 2012, F. Gourdon *et al.* parviennent à réaliser un laser à cristal photonique 2D sous pompage optique, avec un seuil laser de $9.7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, équivalent à un seuil de $970 \text{ A}/\text{cm}^2$ en électrique selon la formule 0.1 [Gourdon, 2012].

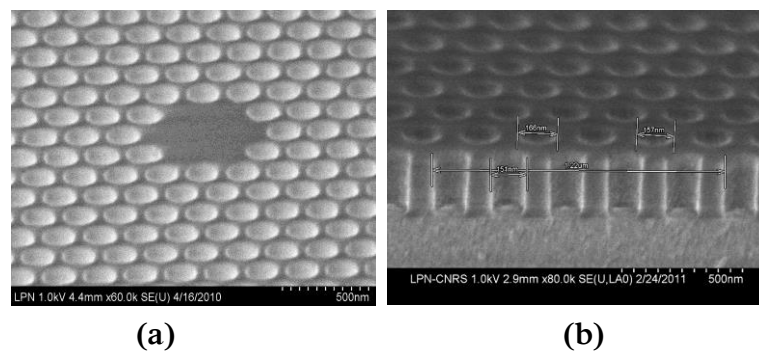


Figure 1.14 – Laser à cristal photonique 2D (LPL/LPN), en vue supérieure (a) et vue en coupe (b) [Gourdon, 2012].

1.2.2.4 Les microcavités Fabry-Pérot

Les microcavités Fabry-Pérot sont constituées par des miroirs multicouches planaires [Baba, 1991], entre lesquels se trouve le milieu à gain. Ce type de laser est souvent moins cher, du fait d'une fabrication mieux contrôlée et plus rapide. Parmi les travaux effectués sur ces microcavités organiques [Masenelli, 2000][Jung, 2001][Martiradonna, 2005][Sakata, 2008][Rabbani-Haghighi, 2010][Fang, 2013], M. Koschorreck *et al.* ont réussi à obtenir un facteur de qualité de 4500, avec un seuil de $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ en pompage optique, équivalent à $2 \text{ kA}/\text{cm}^2$ en électrique [Koschorreck, 2005].

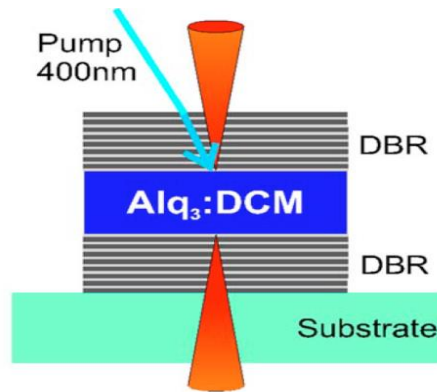


Figure 1.15- Schéma d'un laser en cavité Fabry-Pérot en pompage optique [Koschorreck, 2005].

1.2.2.5 Les lasers micro-pilier

Les lasers de type micro-pilier émettent par leur surface comme les cavité Fabry-Pérot. En plus de bénéficier d'un excellent confinement longitudinal grâce aux miroirs diélectriques, ces cavités sont gravées latéralement afin de confiner le champ de manière transverse. Outre les difficultés technologiques que cela ajoute, ces structures permettent en théorie d'avoir un haut facteur de qualité et un faible seuil, dû à un volume modal extrêmement réduit. A.M. Adawi *et al.* sont parvenus à concevoir une cavité micro-pilier contenant de l'organique, avec un facteur de qualité de 680 [Adawi, 2008].

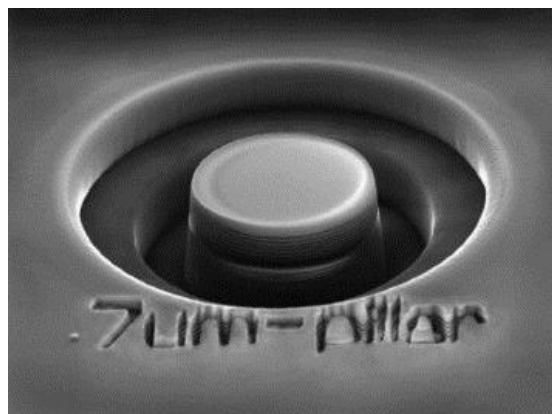


Figure 1.16 - Photo MEB d'un laser de type micro ring [Adawi, 2008].

1.3 Vers le laser organique en pompage électrique

L'état de l'art sur les OLED en microcavité et les études des phénomènes de résonance abordés dans ce paragraphe ont pour objectif de permettre d'aider à choisir un type de cavité compatible avec un pompage électrique.

1.3.1 Etat de l'art

Parmi les différents groupes travaillant sur la diode laser organique, certains ont étudié et réalisé différentes approches combinant électrode et cavité laser. P. Andrew *et al.* ainsi que celles de M. Reufer *et al.*, qui ont réussi à intégrer une électrode métallique tout en maintenant l'effet laser sous pompage optique. P. Andrew et son équipe utilisent une cavité DFB et comparent le seuil suivant la présence ou non d'une cathode en Argent [Andrew, 2002]. Ils obtiennent un seuil de $16 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ sans la présence de métal, tandis que l'ajout de la couche d'argent augmente le seuil à $244 \text{ mJ}/\text{cm}^2$, correspondant à un pompage équivalent de $2,4 \cdot 10^7 \text{ A}/\text{cm}^2$ en électrique. Ce seuil aussi élevé illustre bien l'absorption très importante provoquée par les électrodes métalliques.

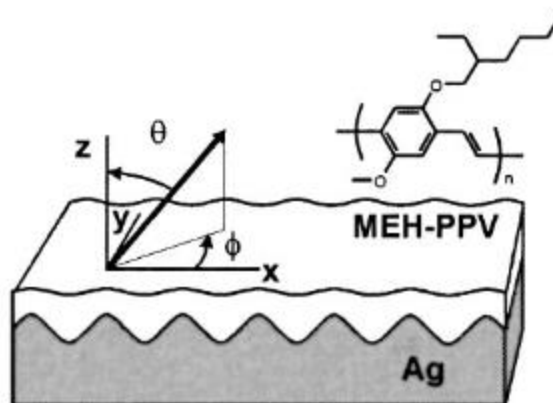


Figure 1.17 - Représentation schématique de la structure DFB recouvert d'Argent [Andrew, 2002].

Selon une approche similaire, M. Reufer et son équipe [Reufer, 2004] tentent de réduire l'absorption de la cathode en évaporant une couche d'argent plus fine que dans l'étude de P. Andrew, avec seulement 150 nm d'épaisseur. Il ajoute également une couche d'ITO de 20 nm du côté de l'anode, comme le montre la figure 1.18.

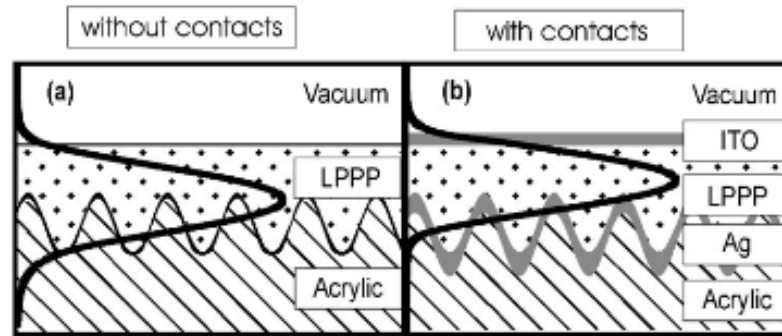


Figure 1.18 - Structure DFB avec une fine couche d'Argent [Reufer, 2004].

Selon les résultats de cette étude, ils obtiennent un seuil laser à $6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ sans ITO et sans Argent, tandis que l'ajout de ces deux derniers augmente le seuil à seulement $7,6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, soit $758 \text{ A}/\text{cm}^2$ en pompage électrique équivalent. Ces résultats sont intéressants car ils suggèrent que la piste des électrodes métalliques en couche mince peut constituer un compromis intéressant du point de vue électrique et optique. Un des points de ce compromis concerne l'épaisseur d'ITO. Du fait de la configuration planaire des structures DFB, l'onde résonante est susceptible d'être guidé dans l'ITO si celui-ci a une épaisseur suffisante, ce qui peut augmenter le seuil laser. C'est pourquoi ils réduisent l'épaisseur d'ITO à seulement 20 nm, ce qui constitue un paramètre critique limitant l'injection de haute densité de courant.

Selon une autre approche, M.C. Gwinner *et al*, sont parvenus à coupler une cavité DFB contenant des matériaux organiques, avec une structure de transistor à effet de champ OFET [Gwinner, 2009].

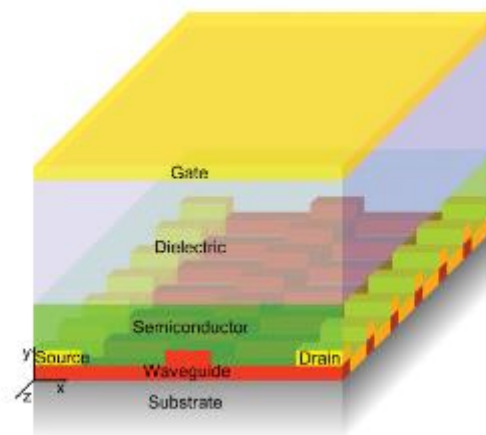


Figure 1.19 – OFET (« Organic Field-Effect Transistor ») en cavité DFB [Gwinner, 2009].

Sans la présence d'électrode, ils observent un seuil laser à $4,1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ sous pompage optique, tandis que la configuration complète de la figure 1.19 leur permet d'obtenir un seuil à $4,6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, équivalent à un seuil équivalent de $460 \text{ A}/\text{cm}^2$ en électrique. Ils parviennent également à faire fonctionner cette structure sous pompage électrique,

jusqu'à 100 V en régime impulsionnel. Aucun facteur de qualité n'est néanmoins mentionné dans cet article.

Considérons maintenant des OLED dans lesquelles des effets d'onde stationnaire et de résonance entre les électrodes ont été étudiés.

Une approche d'OLED en microcavité verticale a également été effectuée par F. Jean *et al.* [Jean, 2002]. Ils utilisent pour cela une OLED dont la cavité est formée par une par une couche de 100 nm d'Aluminium d'une part, et de 30 nm d'aluminium d'autre part, formant une cathode dite semi-transparente. Afin de contrôler la longueur d'onde d'émission de cette microcavité, ils varient l'épaisseur d'ITO de 200 nm à 370 nm, modifiant ainsi la taille de la cavité résonante. Avec une excitation optique à 411 nm, ils obtiennent un fort rétrécissement spectral de l'OLED, passant d'un spectre avec un FWHM=90 nm hors cavité, à un FWHM égal à 9 et 13 nm en cavité, pour une longueur d'onde de résonance égale à 555 nm et 530 nm, respectivement.

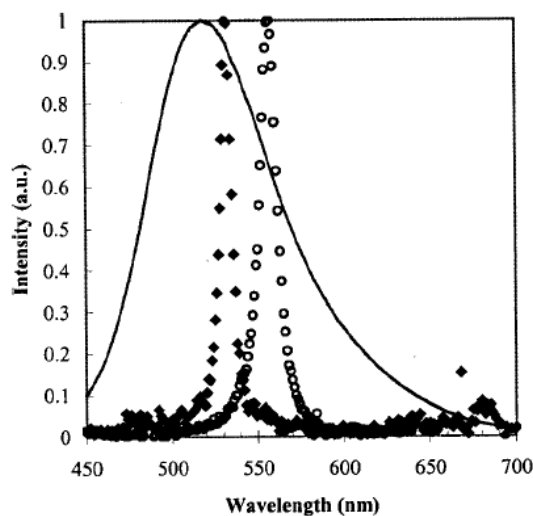


Figure 1.20 - Spectre d'émission de l'OLED en microcavité [Jean, 2002]

Les travaux de S. Tokito *et al.* concernent également des OLED en cavité mais pour des applications de pureté spectrale [Tokito, 1999]. Il s'agit d'une structure OLED déposée sur un miroir diélectrique multicouche $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Une onde stationnaire s'établit ainsi entre le miroir diélectrique et la cathode en aluminium de 180 nm, et provoque une résonance au sein du matériau organique qui affine spectralement son émission et donc sa pureté spectrale. Il faut donc noter qu'une microcavité est constituée avec simplement un miroir et une électrode métallique, même si le facteur de qualité reste limité. Dans ces travaux, la variation de l'épaisseur de l'OLED entre les deux miroirs permet d'accorder la longueur d'onde de résonance des pics de transmission, dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) de 18 nm à $\lambda = 618$ nm, et jusqu'à FWHM=10 nm à $\lambda = 462$ nm.

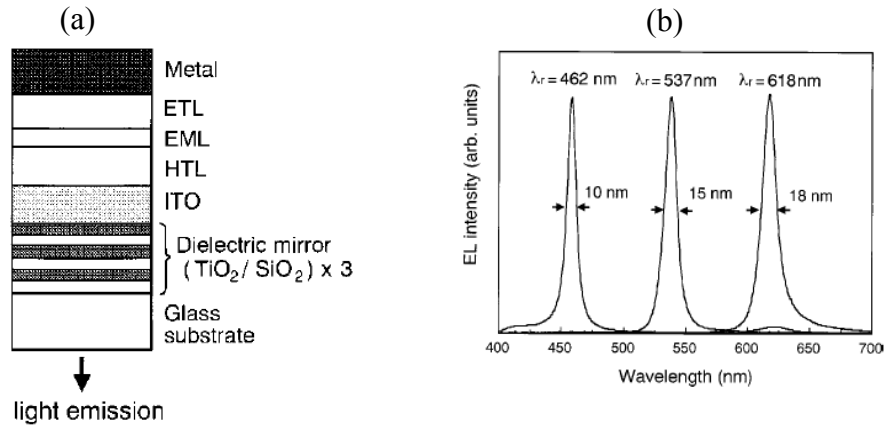


Figure 1.21 - (a) Schéma de l'OLED en microcavité. (b) Spectre d'émission de la cavité.

Ces études mettent en évidence des effets d'interférence dans les couches organiques. Elle souligne donc l'importance de dimensionner finement la cavité. Une étude similaire menée par X.J. Xiu *et al.* [Qiu, 2006], également dédiée à l'amélioration de la pureté des couleurs, met en évidence ce type de résonance optique, à la différence d'utiliser une électrode semi-transparente en Argent de 20 nm.

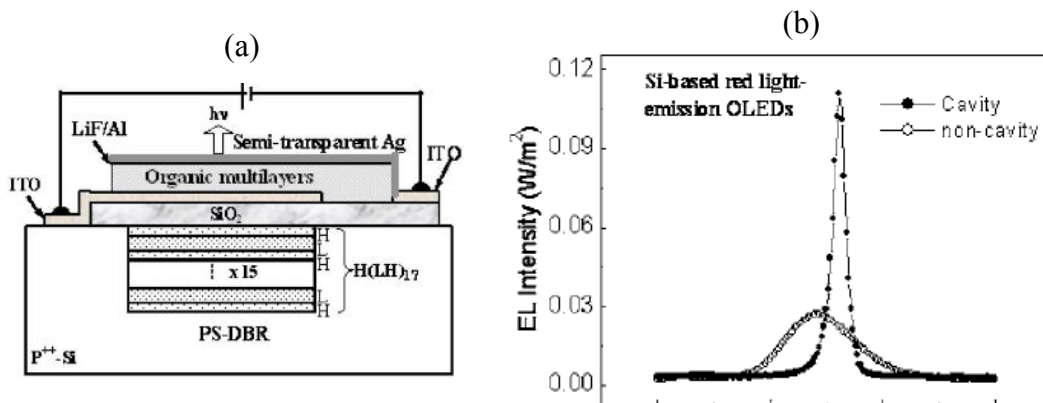


Figure 1.22 (a) Schéma de l'OLED en microcavité. (b) Spectre d'émission

Ces travaux laissent déjà entrevoir une perspective intéressante : en effet il est possible de compléter le confinement optique qu'offrent ces cavités par un miroir diélectrique supérieur superposé à la cathode métallique semi-transparente. Si l'avantage de ces cathodes semi-transparentes est la réduction de l'absorption, une question demeure en ce qui concerne la densité de courant que peuvent accepter ces structures avec des électrodes semi-transparentes de quelques dizaines de nanomètres.

En appliquant cette stratégie, X. Liu et son équipe revendique en 2009 la première démonstration d'un effet laser en plaçant une OLED en microcavité verticale [Liu, 2009]. Dans cette étude, ils utilisent une OLED constituée d'une cathode en

aluminium de 20 nm, ainsi qu'une anode de 71 nm en IVO (« Indium Vanadium Oxide »), le tout compris entre deux miroirs diélectriques, constitués d'une alternance de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ et de ZnS/MgF_2 pour le miroir inférieur et supérieur, respectivement.

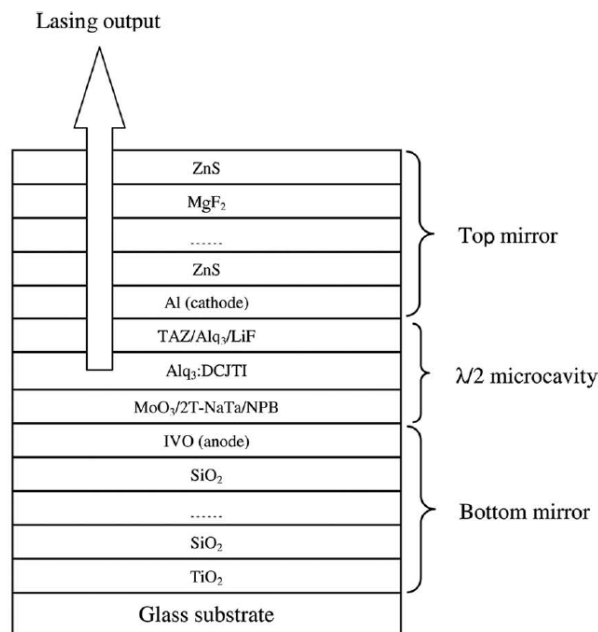


Figure 1.23 - Structure de l'OLED en microcavité verticale [Liu, 2009]

Cette revendication sur l'effet laser a été clairement contestée par la communauté scientifique [Samuel, 2007] en raison de la faiblesse des preuves exposées. En effet, ils revendiquent l'émission laser en pompage électrique avec un seuil étonnamment bas de seulement 860 mA/cm^2 , avec un facteur de qualité de $Q = 167$. L'article souffre également d'un manque de précision sur le type d'excitation électrique. Il n'en reste pas moins que la structure proposée offre un intérêt indéniable, car elle permet de combiner excitation électrique, et ouvre la voie à des cavités à fort facteur de qualité dès lors que la structure peut-être optimisée.

Un autre argument en faveur de ce type de cavité Fabry-Pérot concerne le confinement optique qui est perpendiculairement au plan des couches. En effet, comme nous avons pu le voir précédemment, dans les configurations planaires de P. Andrew et M. Reufer, l'onde résonante est particulièrement exposée aux cathodes le long de l'axe de référence, ce qui entraîne une absorption linéique cumulée non négligeable. Par cette disposition verticale de la cavité, la structure envisagée par X. Liu permet de supprimer les ondes guidées dans les électrodes, et ainsi de diminuer l'absorption.

1.3.2 Axes d'étude

Pour définir plus précisément le dispositif qui doit nous permettre de progresser vers le pompage électrique, nous devons à la lueur des rappels que nous venons de faire, préciser trois éléments à savoir :

- le milieu à gain
- le pompage
- la cavité optique.

- **Le milieu à gain organique :**

Comme nous l'avons vu précédemment, le milieu à gain permet l'amplification de la lumière par émission stimulée. Comme nous l'avons vu, le système Guest-Host Alq3:DCM2 est parmi les matériaux organiques le plus utilisé dans les lasers en pompage optique, et également très utilisé dans le domaine des OLED. Dans ces travaux nous les choisissons comme matériaux de références.

- **La cavité optique :**

Les contraintes principales pesant sur la cavité sont la nécessité de combiner l'excitation électrique et de hauts facteurs de qualité. Or, une OLED présente naturellement des phénomènes plus ou moins prononcés d'ondes stationnaires entre ses électrodes. L'ajout d'un miroir inférieur renforce ces effets ce qui fait de ces microcavités Fabry-Pérot des structures naturellement intéressantes pour mettre une OLED en microcavité. Les électrodes métalliques présentent des absorptions minimisées lorsqu'elles sont en couche mince et donc semi-transparentes. C'est pourquoi notre choix de microcavité se porte sur une structure composée d'un miroir inférieur multicouche terminé par une couche d'ITO, d'une hétérostructure OLED terminée par un miroir semi-transparent et d'un miroir supérieur multicouche. Dans ce contexte, les optimisations du facteur de qualité peuvent porter sur le choix des miroirs inférieurs et supérieurs, ainsi que sur l'épaisseur de la cathode métallique semi-transparente. Nous aborderons la conception et l'optimisation de la cavité et de ces miroirs au chapitre 2, avant d'aborder la fabrication et la caractérisation de ces dispositifs au chapitre 3.

- **Le pompage :**

Le pompage électrique pour obtenir l'effet laser est un enjeu majeur aussi bien en termes d'intensité que de régime d'excitation continu ou impulsif. D'une part, parce que les densités d'excitation au seuil laser sont assez élevées de l'ordre de $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, ce qui correspond à des densités de courant équivalente de l'ordre de $1 \text{ kA}/\text{cm}^2$ (Formule 0.1). D'autre part, parce que les régimes d'excitations électriques

continues ou impulsionnelles imposent des contraintes différentes sur les facteurs de qualité des microcavités et sur les épaisseurs des électrodes.

Le régime impulsionnel s'impose également pour des raisons physiques : en effet, l'accumulation des états triplets non radiatifs en raison de leur durée de vie significativement plus longue que celles des états singulets radiatifs, impose une excitation impulsionnelle idéalement plus courte que la durée de vie des états triplets. Dans le cadre de ces travaux, il paraît donc essentiel de progresser vers des générateurs pouvant délivrer des impulsions hautes tensions.

1.4 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons rappelé ce que sont les semi-conducteurs organiques, ainsi que les principes de fonctionnement des OLED. Nous avons pu étudier les mécanismes physiques mis en jeu portant sur l'injection, le transport et les différents types de recombinaison, qui diffèrent par rapport aux semi-conducteurs inorganiques. Le principe de transport de charge dans semi-conducteurs organiques, ainsi que les différents mécanismes de recombinaisons non radiatives, limitent beaucoup l'efficacité des OLED, ce qui devra être pris en compte pour la conception de l'OLED en microcavité.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons abordé les principes de l'effet laser. Comme nous avons pu le voir, certains des matériaux organiques utilisés dans les OLED sont également propices à l'effet laser, dont le milieu à gain se présente sous la forme d'un système à 4 niveaux.

Nous avons dressé un état de l'art sur les différentes cavités lasers organiques sous pompage optique, ainsi qu'un état de l'art sur les OLED en microcavité. Par exemple, les plus bas seuils rapportés dans la littérature sous pompage optique sont de l'ordre de $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, ce qui est l'équivalent en excitation électrique de $1 \text{ kA}/\text{cm}^2$. Nous avons également vu que certaines tentatives pour introduire des électrodes ont été réalisées, notamment par l'emploi de structures de type DFB, ou de microcavité Fabry-Pérot qui ont l'avantage de présenter moins de pertes de fuites par guidage interne. A partir de ces démonstrations expérimentales, nous avons arrêté nos objectifs notamment en retenant la microcavité Fabry-Pérot, qui permet d'envisager à la fois de haut facteur de qualité, et une excitation électrique.

1.5 Références

- [Adawi, 2008] A.M. Adawi, D.G. Lidzey, “Enhancing the radiative decay rate of fluorescent organic molecules using micropillar microcavities and optical nanocavities”, *Materials Science and Engineering: B*, 149, 3, 266-269, 2008.
- [Andrew, 2002] P. Andrew, G.A. Turnbull, D.W. Samuel, W.L. Barnes, “Photonic band structure and emission characteristics of a metal-backed polymeric distributed feedback laser”, *Applied Physics Letters*, Vol. 81, N°6, 954-956, 2002.
- [Baba, 1991] T. Baba, T. Hamano, F. Koyama, K. Iga, “Spontaneous Emission Factor of a microcavity DBR Surface Emitting Laser”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. 27, N° 6, 1347-1358, 1991.
- [Baumann, 2010] K. Baumann, T. Stöferle, N. Moll, G. Raino, R. FMahrt, T. Wahlbrink, J. Bolten and U. Scherf, “Design and optical characterization of photonic crystal lasers with organic gain material”, *J. Opt.*, 060503, 2010.
- [Bässler, 1982] H. Bässler, G. Schönherr, M. Abkowitz, D. Pai, “Hopping transport in prototypal organic glasses “, *Physical Review B*, Vol. 26, 3105-3113, 1982.
- [Berggren, 1997] M. Berggren, A. Dodabalapur, R.E. Slusher, Z. Bao, “Light amplification in organic thin films using cascade energy transfer”, *Nature*, Vol. 389, 466-469, 1997.
- [Braun, 1992] D. Braun, G. Gustafsson, D. McBranch, A.J. Heeger, “Electroluminescence and electrical transport in poly(3-octylthiophene)”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 72,564, 1992.
- [Burroughes, 1990] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, and A.B. Holmes, “Light-emitting diodes based on conjugated polymers”, *Nature* 347, 539, 1990.
- [Christiansen, 2008] M.B. Christiansen, A. Kristensen, S. Xiao, and N. A. Mortensen, “Photonic integration in k-space: Enhancing the performance of photonic crystal dye lasers”, *Applied Physics Letters* 93, 231101, 2008.
- [Dexter, 1953] D.L. Dexter, “A theory of sensitized luminescence in solids”, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 21, N°5, 836-850, 1953.

- [Fang, 2013] Hong-Hua Fang, Shi-Yang Lu, Xue-Peng Zhan, Jing Feng, Qi-Dai Chen, Hai-Yu Wang, Xing-Yuan Liu, Hong-Bo Sun, “Low threshold melt-processed two-photon organic surface emitting upconversion lasers”, *Organic Electronics* 14, 762-767, 2013.
- [Förster, 1948] T. Förster, “Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz”, *Annalen der Physik*, Vol. 6, 55-75, 1948.
- [Fowler et Nordheim, 1928] R.H. Fowler, L. Nordheim, “Electron emission in intense electric fields”, *Proceeding Of Royal Society London Serie*, Vol. 119, 173-181, 1928.
- [Gwinner, 2009] M. C. Gwinner, S. Khodabakhsh, M. Hoon Song, H. Schweizer, H. Giessen, H. Siringhaus, “Integration of a Rib Waveguide Distributed Feedback Structure into a Light-Emitting Polymer Field-Effect Transistor”, *Adv. Funct. Mater.*, 19, 1360–1370, 2009.
- [Haken, 1986] H. Haken, “Laser Light Dynamics” Volume 2 , North-Holland, 1986.
- [Jean, 2002] F. Jean, J-Y. Mulot, B. Geffroy, C. Denis, P. Cambom “ Microcavity organic light emitting diodes on silicon”, *Applied Physics Letters*, Vol. 81, N° 9, 1717-1719, 2002.
- [Jung, 2001] “Optical Properties of Fabry-Pérot microcavity with organic light emitting materials”, *Current Applied Physics* 1, 175-181, 2001.
- [Karnutsch, 2007] C. Karnutsch, C. Pflumm, G. Heliotis, J. C. deMello, , D. D. C. Bradley, J. Wang and 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, 131104-1:3, 2007.
- [Kogelnik, 1971] H. Kogelnik, C.V. Shank “Stimulated emission in a periodic structure”, *Applied Physics Letters*, Vol. 18, 152-154, 1971.
- [Kozlov, 2000] V. G. Kozlov, G. Parthasarathy, P.E. Burrows, V.B. Khalfin, J. Wang, S. Y. Chou, S. R. Forrest, “Structures for Organic Diode Lasers and Optical Properties of Organic Semiconductors Under Intense Optical and Electrical Excitations”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. 36, N° 1, 2000.
- [Krasnov, 2002] A.N. Krasnov, “High-contrast organic light-emitting diodes on flexible substrates”, *Applied Physics Letters*, Vol. 80, N° 20, 3853-3855, 2002.
- [Langevin, 1903] P. Langevin, “Recombinaison et mobilités des ions dans les gaz”, *Annales de Chimie et de Physique*, SER7, T28, 433-530, 1903.

- [Lee, 1999] S.T. Lee, Z.Q. Gao, L.S. Hung, “Metal diffusion from electrode in organic light-emitting diodes”, *Applied Physics Letters*, Vol. 75, N° 10, 1404-1406, 1999.
- [L.S. Roman, 1996] L.S. Roman, I.A. Hümmelgen, F.C. Nart, L.O. Péres, “Determination of electroaffinity and ionization potential of conjugated polymers *via* Fowler-Nordheim tunneling measurements: Theoretical formulation and application to poly(p-phenylene vinylene)”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 105, 10614, 1996.
- [Martiradonna, 2005] L. Martiradonna, M. De Vittorio, L. Troisi, M.T. Todaro, M. Mazzeo, T. Stomeo, M. Anni, R. Cingolani, G. Gigli, “Fabrication of hybrid organic-inorganic vertical microcavities through imprint technology”, *Microelectronic Engineering* 78-79, 593-597, 2005.
- [Masenelli, 2000] B. Masenelli, S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, “Fabrication and characterization of organic semiconductor-based microcavities”, *Thin Solid Films*, 364, 264-268, 2000.
- [Massari, 2013] S. Massari, M. Ruberti, “Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies” *Resources Policy*, Vol. 38, Issue 1, pp. 36-43, 2013.
- [Matsumura, 1996] M. Matsumura, T. Akai, M. Saito, T. Kimura, “Height of the energy barrier existing between cathodes and hydroxyquinoline-aluminum complex of organic electroluminescence”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 79, 264, 1996.
- [McGehee(1), 1998] M. D. McGehee, R. Gupta, S. Veenstra, E.K. Miller, M.A. Diaz-Garcia, A.J. Heeger, “Amplified spontaneous emission from photopumped films of a conjugated polymer”, *Physical Review B*, Vol. 58, N° 11, 1998.
- [McGehee(2), 1998] M. D. McGehee, M. A. Diaz-Garcia, F. Hide, R. Gupta, E. K. Miller, D. Moses, A. J. Heeger, “Semiconducting polymer distributed feedback lasers”, *Applied Physics Letters*, Vol. 72, N° 13, 1998.
- [Meier, 1997] M. Meier, S. Karg, W. Riess, “Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene : II. Impedance spectroscopy”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 82, 1961-1968, 1997.
- [Navarro-Fuster, 2010] V. Navarro-Fuster, E. M. Calzado, P. G. Boj, J. A. Quintana, J. M. Villalvilla et al, “Highly photostable organic distributed feedback laser emitting at 573 nm”, *Applied Physics Letters* 97, 171104, 2010.
- [Pope, 1963] M. Pope, H.P. Kallmann, P. Magnante, “Electroluminescence in organic crystals”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 38, 2042, 1963.

- [Qiu, 2006] X.J. Qiu, X.W. Tan, Z. Wang, G.Y. Liu, Z.H. Xiong, “Tunable, narrow, and enhanced electroluminescent emission from porous-silicon-reflector-based organic microcavities”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, 074503-1:6, 2006.
- [Rabbani-Haghighi, 2009] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chénais, A. Siove, M-C. Castex, “Laser operation in nondoped thin films made of small-molecule organic red emitter”, *Applied Physics Letters* 95, 033305, 2009.
- [Rabbani-Haghighi, 2010] Hadi Rabbani-Haghighi, Sébastien Forget, Sébastien Chénais, and Alain Siove, “Highly efficient, diffraction-limited laser emission from a vertical external-cavity surface-emitting organic laser”, *Optics Letters*, Vol. 35, N°12, 1968-1970, 2010.
- [Reufer, 2004] M. Reufer, S. Riechel, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Lemmer, D. Schneider, T. Benstem, T. Dobbertin, W. Kowalsky, A. Gombert, K. Forberich, V. Wittwer and U. Scherf, “Low threshold polymeric distributed feedback lasers with metallic contacts”, *Applied Physics Letters*, Vol. 84, N° 17, 2004.
- [Richardson, 1901] O.W. Richardson, “On the Negative Radiation from Hot Platinum”, *Cambridge Philosophical Society*, Vol. XI, 286, 1901.
- [Riechel, 2002] S. Riechel, “Organic semiconductor lasers with two-dimensional distributed feedback”, thesis, 2002.
- [Salvarredy Aranguren, 2008] Thèse de Matias Miguek Salvarredy Aranguren, “Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approche géochimique, minéralogique et hydrochimique” Université de Toulouse, 2008.
- [Sakata, 2008] H. Sakata and H. Takeuchi, “Diode-pumped polymeric dye lasers operating at a pump power level of 10 mW”, *Applied Physics Letters* 92, 113310-1:3, 2008.
- [Samuel, 2009] I.D.W. Samuel, E.B. Namdas, G.A. Turnbull, “How to recognize lasing”, *Nature Photonics*, Vol. 3, 546-549, 2009.
- [Scherf, 1997] U. Scherf, S. Riechel, U. Lemmer, R.F. Mahrt, “Conjugated polymers: lasing and stimulated emission”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 5, N° 2, 143-154, 2001.
- [Schön, 2000] U. Scherf, S. Riechel, U. Lemmer, R. F. Mahrt, “An organic solid state injection laser” J.H. Schön, Ch. Kloc, A. Dodabalapur, B. Batlogg, *Nature*, Vol. 289, 599-601, 2000.

- [Scott, 1997] J.C. Scott, S. Karg, S.A. Carter, “Bipolar charge and current distributions in organic light-emitting diodes”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 82, 1454-1460, 1997.
- [Scott & Malliaras, 1999] J. Scott, G. Malliaras, “Charge injection and recombinaison at the metal-organic interface”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 299, 115-119, 1999.
- [Toffanin, 2010] S. Toffanin, R. Capelli, T.Y. Hwu, K.T. Wong, T. Plötzing, M. Först, M. Muccini, “Molecular host-guest energy-transfer system with an ultralow amplified spontaneous emission threshold employing an ambipolar semiconducting host matrix”, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 114, 120-127, 2010.
- [Tokito, 1999] S. Tokito, T. Tsutsui, Y. Taga, “Microcavity organic light-emitting diodes for strongly directed pure red, green, and blue emissions”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, N°5, 1999.
- [Vasdekis, 2006] A. E. Vasdekis, G. Tsiminis, J.-C. Ribierre, Liam O’ Faolain, T. F. Krauss, G. A. Turnbull and I. D. W. Samuel , “Diode pumped distributed Bragg reflector lasers based on a dye-to-polymer energy transfer blend”, *Optics Express*, 14, 20, 9211-9216, 2006.
- [Wallikewitz, 2012] B. H. Wallikewitz, G. O. Nikiforov, H. Sirringhaus, and R. H. Friend, “A nanoimprinted, optically tuneable organic laser”, *Applied Physics Letters* 100, 173301, 2012.
- [Zavelani-Rossi, 2006] M. Zavelani-Rossi, S. Perissinotto, G. Lanzani, M. Salerno and G. Gigli, “Laser dynamics in organic distributed feedback lasers”, *Applied Physics Letters* 89, 181105, 2006.

Chapitre 2 :

Modélisation et optimisation des microcavités Fabry- Pérot à miroirs diélectriques multicouches pour le laser organique

2.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de concevoir des microcavités à miroirs diélectriques multicouches à haut facteur de qualité qui restent compatibles avec une excitation électrique des OLED.

Deux problématiques sont à considérer pour atteindre ces objectifs :

Tout d'abord, il s'agit de concevoir, avant de les faire réaliser, des miroirs diélectriques multicouches caractérisés par une grande réflectivité permettant d'obtenir une microcavité Fabry-Pérot avec une très grande finesse. Cela suppose qu'à partir d'indices de matériaux mesurés, qu'on puisse prédire que de hauts facteurs de qualité d'au moins $Q=2\ 000$ soient réellement atteignables.

Une deuxième problématique concerne les pertes par absorption, introduites par les électrodes de l'OLED. Pour permettre une excitation électrique, les électrodes doivent encadrer l'hétérostructure organique qui est elle-même placée dans la cavité. Ceci implique que dès les étapes de conception et de modélisation, il doit être tenu compte de la présence des électrodes dans la microcavité, ce qui a nécessairement un impact sur le facteur de qualité. La structure des OLED exposée au chapitre 1 montre que l'anode est faite d'un oxyde transparent et conducteur tel que l'oxyde d'indium-étain (Indium Tin Oxide «ITO»), et que la cathode peut être constituée d'aluminium. Nous chercherons dans les paragraphes suivants des alternatives présentant de plus faibles absorptions.

Ce chapitre se décompose comme suit : Dans un premier temps (§2.3), nous calculerons la transmittance des microcavités multicouches avant de les optimiser en fonction des différents paramètres qui les caractérisent pour maximiser le facteur de qualité. Dans une deuxième partie (§2.5), nous nous intéresserons à un confinement latérale de la cavité. Il s'agit d'étudier la possibilité d'une approche de laser à faible seuil en jouant sur le volume modal de la cavité.

2.2 Description du type de microcavités étudiées

La microcavité à haut facteur de qualité et contenant des électrodes que nous nous proposons d'étudier est constituée de la manière suivante :

- ✦ Un miroir inférieur constitué d'un empilement de couches quart d'onde alternativement de bas et haut indice. La dernière couche de cet empilement est une couche quart-d'onde de haut indice, faite d'ITO qui sert également d'anode.
- ✦ Un miroir supérieur constitué d'un empilement conventionnel de couches quart d'onde alternativement de bas et haut indice, terminé par une couche de haut indice.
- ✦ La distance optique entre les deux miroirs est demi-onde, et est remplie par l'hétérostructure organique, par une cathode d'aluminium ou d'Ag ainsi que par un éventuel espaceur.
- ✦ La longueur d'onde de référence est le maximum d'émission du système Guest-Host Alq3-DCM2, à savoir 620 nm.

Les paramètres de l'étude numérique identifiables à ce stade sont :

- ✦ Le nombre de paires de couches de haut et bas indice constituant les miroirs ;
- ✦ Les indices des matériaux de bas et haut indice ;
- ✦ L'épaisseur et la nature de la cathode ;
- ✦ la distance introduite par l'espaceur.

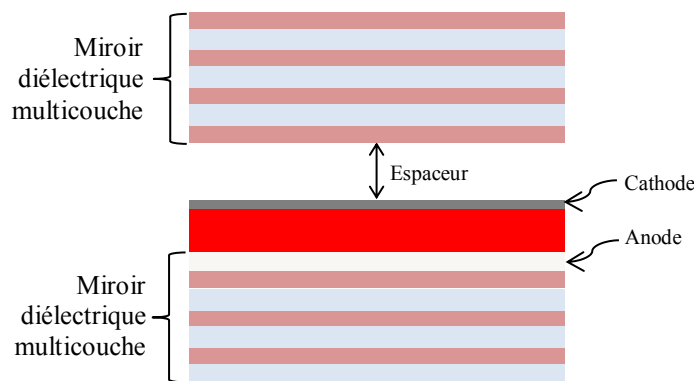


Figure 2.1 - Schéma de principe d'une OLED en microcavité.

2.3 Modélisation et optimisation des microcavités multicouches

Pour calculer le facteur de qualité des résonateurs optiques que constituent ces empilements, nous calculons les transmittances et les réflectances en utilisant le formalisme des matrices de transfert. Ce formalisme est particulièrement adapté aux systèmes multicouches diélectriques. Il permet de rendre compte des réflexions multiples à chaque interface, et des interférences qui en découlent. Cette approche basée sur les équations de Maxwell a été introduit par Abelès [Abelès, 1950]. Pour l'écriture des programmes nous nous sommes appuyés sur les ouvrages de [Furmann & Tikhonravov, 1992] [Malsimovic, 2008].

2.3.1 Méthode des matrices de transfert

Soit une onde plane $E(z)$ se propageant suivant l'axe z , définie par :

$$E(z) = E_r e^{ikz} + E_l e^{-ikz} \quad (2.1)$$

Pour respecter les conditions de continuité aux interfaces dans les équations de Maxwell, on utilise la dérivée de E suivant z notée F :

$$F = \frac{\partial E}{\partial z} \quad (2.2)$$

$$F(z) = ikE_r e^{ikz} - ikE_l e^{-ikz} \quad (2.3)$$

Afin de rendre compte de la propagation de l'onde électromagnétique sur une distance L , on la représente par une matrice M :

$$M = \begin{pmatrix} \cos(kL) & \frac{1}{k} \sin(kL) \\ -k \sin(kL) & \cos(kL) \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

$$\begin{pmatrix} E(z+L) \\ F(z+L) \end{pmatrix} = M \cdot \begin{pmatrix} E(z) \\ F(z) \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

En multipliant les matrices de chacune des couches entre elles, on obtient les coefficients de couplage entre les ondes incidentes et réfléchies en amont et celles en aval pour l'ensemble de l'empilement. La multiplication de matrices n'étant pas commutative, il faut veiller à commencer la multiplication par la couche la plus éloignée du substrat.

$$M_s = M_N \cdot \dots \cdot M_2 \cdot M_1 \quad (2.6)$$

La multiplication des matrices donne une matrice finale 2x2 représentative de l'empilement total :

$$M_S = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

A partir de la matrice M_S , nous pouvons appliquer les deux formules suivantes permettant de déduire les coefficients de réflexion et de transmission du système :

$$t = 2ik_L e^{-ik_R L} \left[\frac{M_{11} \cdot M_{22} - M_{12} \cdot M_{21}}{-M_{21} + k_L \cdot k_R \cdot M_{22} + i(k_R \cdot M_{11} + k_L \cdot M_{22})} \right] \quad (2.8)$$

$$r = \left[\frac{(M_{21} + k_L k_R M_{12}) + i(k_L M_{22} - k_R M_{11})}{(-M_{21} + k_L k_R M_{12}) + i(k_L M_{22} - k_R M_{11})} \right] \quad (2.9)$$

$$T = \frac{n_s}{n_0} |t|^2 \quad (2.10)$$

$$R = |r|^2 \quad (2.11)$$

Ces transmittances et réflectances (T, R), ainsi calculées en fonction de la longueur d'onde permettent de tracer l'équivalent à une dimension des bandes interdites photoniques, ainsi que les pics de transmission des cavités laser. On obtient ainsi la réponse passive du résonateur optique dans le cas d'un Fabry-Pérot. Dans le modèle développé ici avec le logiciel Matlab® qui est particulièrement adapté aux calculs matriciels, la cavité est remplie avec un matériau organique qui ne présente pas de luminescence mais dont l'indice présente une partie réelle et une partie imaginaire qui varient en fonction de la longueur d'onde. La transmittance ainsi calculée peut être différente du spectre d'émission d'un laser, au sens où le gain du matériau n'est pas inclus dans le modèle.

2.3.2 Microcavité $\lambda/2$ multicouche

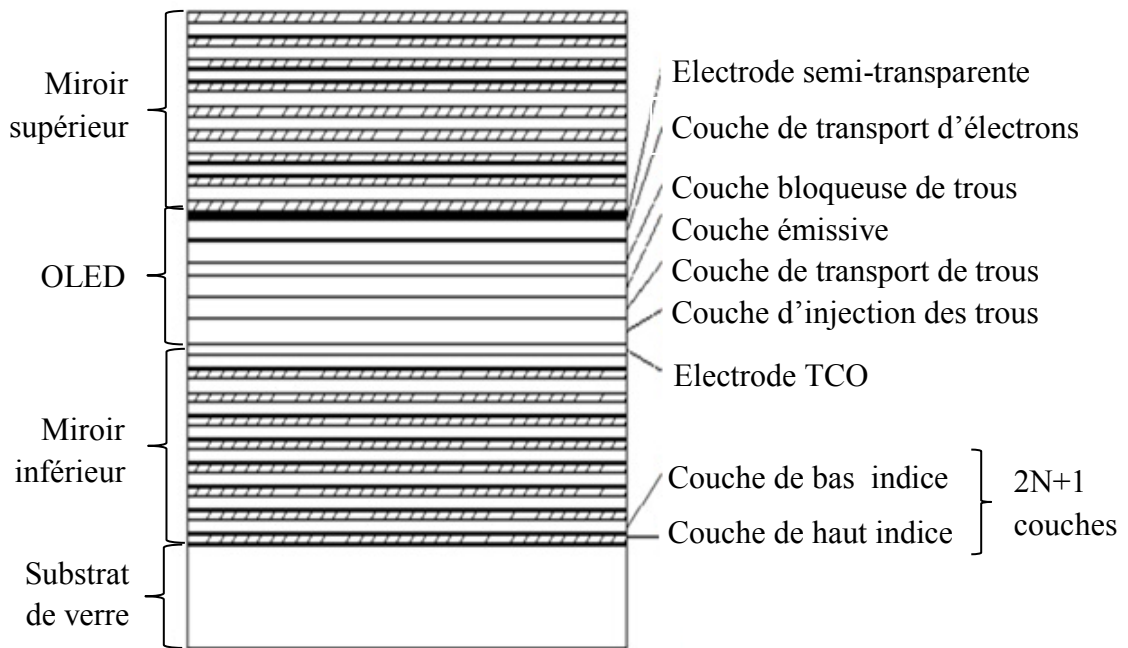


Figure 2.2 – Structure de la microcavité étudiée

Les microcavités organiques pompées électriquement considérées dans cette étude sont présentées sur la figure 2.2. Elles consistent en un miroir diélectrique multicouche inférieur, une OLED à émission par la surface, et un miroir diélectrique multicouche supérieur. Dans une première étape il n'y a pas d'espaceur.

Les miroirs sont fait d'une alternance de matériaux diélectriques de bas et de haut indices de réfraction déposés en $2N+1$ couches quart d'onde. Le miroir inférieur diffère du miroir supérieur puisque sa couche supérieure est faite d'une oxyde transparent et conducteur, qui fait à la fois office de couche de haut indice et d'anode. L'hétérostructure de l'OLED consiste en une anode transparente et conductrice, une couche d'injection de trou faite de (4,4',4''-tris-(3-méthylphenylphenylamino) triphenylamine) (m-MTDATA), une couche de transport de trous faite de N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-1,1'-biphenyl-4,4-diami (NPD), d'une couche d'émission constituée du système hôte-dopant Alq3:DCM2 (Tris(8-hydroxyquinolato) aluminum (Alq3) : 4-(dicyanométhylene)-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostyryl)-4H-pyran (DCM)) et une couche de blocage de trous à base de bathocuproïne (BCP), et une couche de transport d'électron à bas d'Alq3. La structure est terminée par une cathode d'aluminium.

2.3.3 Optimisation d'une microcavité standard

Il nous a paru important de commencer cette étude numérique par des microcavités « standards » c'est à dire réalisées à partir de matériaux et de miroirs disponibles commercialement. Cela doit permettre de réaliser des cavités plus simples technologiquement et plus rapide à mettre en œuvre. La question est de savoir quel facteur de qualité attendre de ce type de microcavité.

Il s'agit notamment d'utiliser des miroirs à base de TiO_2 (et non pas à base de Ta_2O_5), une cathode en aluminium et une anode pleine en ITO.

2.3.4 Influence du coefficient d'extinction des matériaux organique sur le facteur de qualités

On tient compte de l'absorption en introduisant la partie complexe k dans l'indice de réfraction des matériaux : $n_i = n_i + i.k_i$. Les coefficients d'extinction $k_{\text{SiO}_2} = 5.10^{-5}$ pour le SiO_2 , et de $k_{\text{TiO}_2} = 2.10^{-3}$ pour le TiO_2 , ont été obtenues par mesures ellipsométriques.

Le calcul de la transmittance par la méthode des matrices de transfert donne la largeur à mi-hauteur du pic de transmission, permettant l'obtention du facteur de qualité Q . La figure 2.3 montre ainsi l'évolution du facteur de qualité en fonction du nombre de couches par miroir.

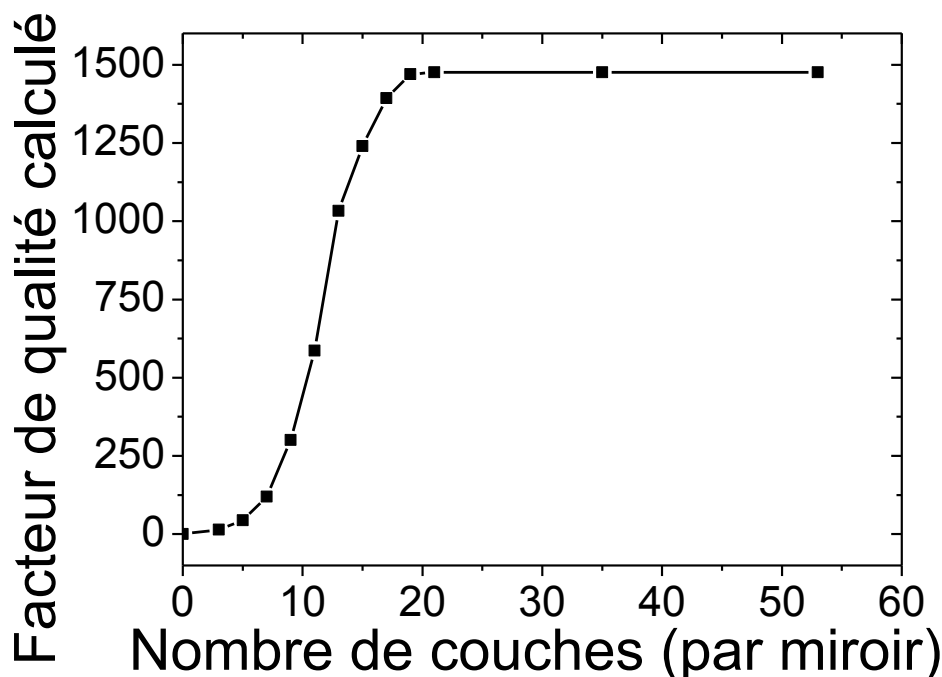


Figure 2.3 -Facteur de qualité exprimé en fonction du nombre de couche, avec l'absorption prise en considération.

Comme le montre la figure 2.3, une microcavité Fabry-Pérot qui tient compte des coefficients d'extinction peut difficilement à ce stade excéder quelques milliers en facteur de qualité. A noter que le choix de matériaux à faible coefficient d'extinction et le choix des procédés de dépôts qui limite le coefficient d'extinction sont cruciaux pour augmenter les facteurs de qualité.

Une première conclusion est que, à partir d'une dizaine de paires de couches (plus une couche) les facteurs de qualité saturent à $Q \sim 1500$.

2.3.5 Influence de la présence de matériaux organiques et d'une cathode métallique dans la microcavité sur le facteur de qualité

Pour parfaire cette étude nous souhaitons simuler la présence d'une hétérostructure organique avec ses électrodes. Sachant que les différentes couches de matériaux organiques constituant l'hétérostructure ont des indices très voisins, nous en tenons compte sous la forme d'une couche unique d'indice moyen $n=1,7$. Il s'agit donc d'ajouter la couche d'ITO formant l'anode, une couche de matériau organique, puis une couche d'aluminium suffisamment mince pour qu'elle soit semi-transparente. Les miroirs diélectriques sont composés de 10 paires de couches quart-d'onde composées d'une alternance de SiO_2 et de TiO_2 d'épaisseur optique $\lambda_c/4$, où λ_c est la longueur d'onde de résonance de la cavité, fixée à 620 nm. Le miroir inférieur est terminé par une couche $\lambda_c/4$ d'ITO, et le miroir supérieur par une couche $\lambda_c/4$ de TiO_2 . Le tableau 2.1 ci-dessous montre les valeurs d'indices de réfraction, avec leur coefficient d'extinction, ainsi que l'épaisseur des différentes couches composant la microcavité, valables pour une longueur d'onde de 620 nm.

Matériau utilisés	Epaisseur de la couche (nm)	Indice de réfraction (partie réelle de n)	Coefficient d'absorption (partie imaginaire de n)
SiO_2	106,9	1,45	$5 \cdot 10^{-5}$
TiO_2	66,5	2,33	$2 \cdot 10^{-3}$
ITO	80	1,93	$8,3 \cdot 10^{-3}$
Matériaux organiques	130	1,7	$1 \cdot 10^{-3}$
Aluminium	15	1,2	7.18

Tableau 2.1 – Description des paramètres de la cavité.

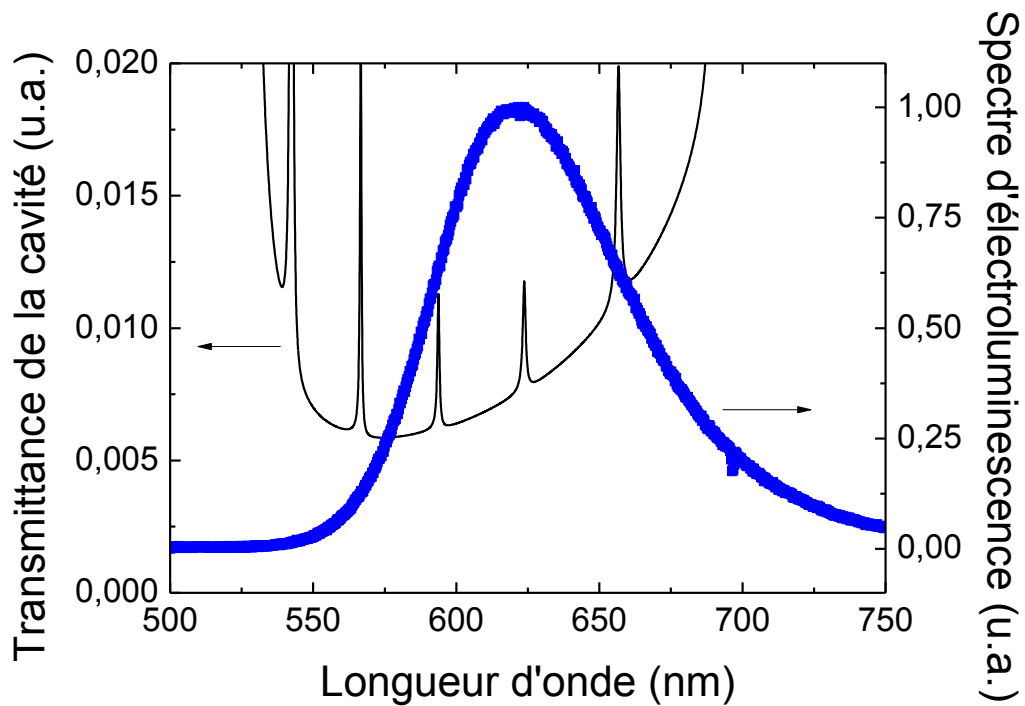


Figure 2.4 - Spectre de transmission pour une OLED en cavité

A ce stade les études numériques, permettent de calculer les transmittances de système assez réalistes puisqu'ils tiennent compte de l'absorption des matériaux, de la longueur d'onde et de la présence des organiques et de couches métalliques. Sur cette base, nous obtenons la transmittance de la figure 2.4. Cette figure nous montre qu'en tenant compte des pertes optiques par absorption et en construisant la microcavité avec des éléments commerciaux, un facteur de qualité de 700 est atteignable. Cette valeur est à comparer au facteur de qualité $Q=167$ rapporté par Liu *et al.* [Liu, 2009] dont nous avons fait mention au chapitre 1.

2.4 Optimisation de microcavités avancées

Il s'agit maintenant d'optimiser la structure afin d'augmenter largement le facteur de qualité.

2.4.1 Optimisation des miroirs

Les paramètres de construction sont définis par le fait que chaque élément de la microcavité doit satisfaire les exigences des OLED et du laser du point de vue électrique mais aussi optique. Plus spécifiquement, du point de vue des contraintes

optiques, les paramètres de construction portent sur le choix du couple de matériaux de haut et bas indice de réfraction, dont le contraste d'indice impacte la largeur de la fenêtre de réflectivité en longueur d'onde des miroirs.

Les réflectances de deux types de miroirs présentant le même nombre de couche, mais fait avec deux couples de matériaux différents bien connus, que sont le $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)$ et le $(\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$, sont tout d'abord comparés [Dods, 1999] [Bassiri, 2010] [James, 1990].

Les figures 2.5 et 2.6 présentent les réflectances et les absorptions pour les miroirs M1 ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) et M2 ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$) composés de 21 couches $((\text{HL})_{10} \text{H})$ chacun ($n_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 1,96$). Ils ont été conçus et optimisés pour avoir un maximum de réflectivité à la longueur d'onde d'émission de l'OLED, c'est à dire à 620 nm, le maximum d'émission du composés hôte-dopant Alq3:DCM2. [Punke, 2006].

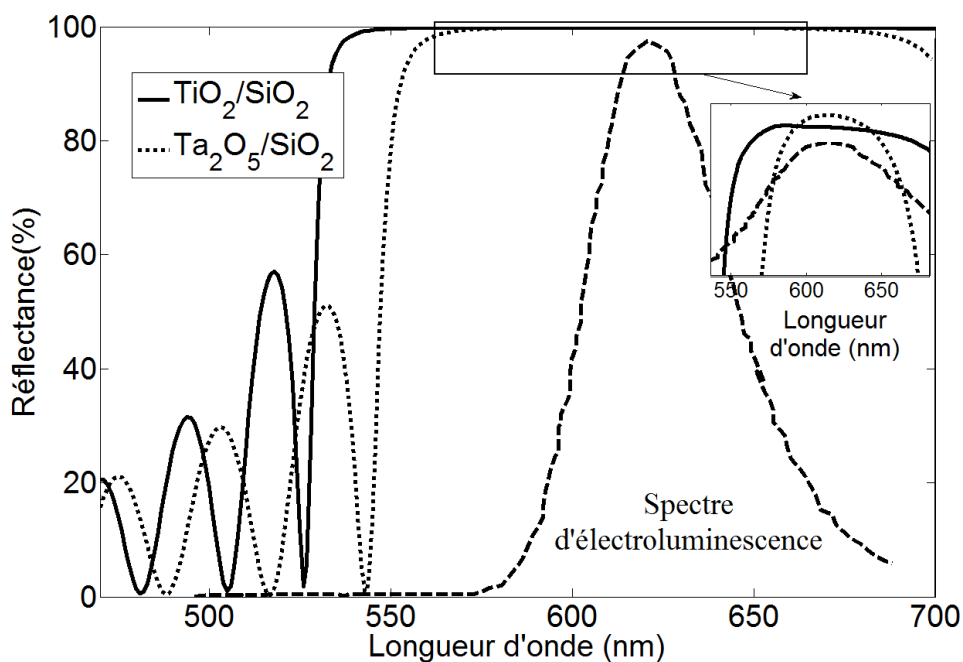


Figure 2.5 - Comparaison des réflectance des miroirs M1 ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) et M2 ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$) composés de 21 couches $((\text{HL})_{10} \text{H})$

Il faut noter que les différentes simulations ont été menées à partir de données mesurées par ellipsométrie après évaporation sous vide en utilisant un faisceau d'électrons et une sources d'ions IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) qui permet de densifier les couches, et donc de maximiser les indices de réfraction des couches de hauts indices.

Si l'on compare les miroirs seuls, le couple $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ présente la fenêtre de réflexion la plus large comme l'illustre la figure 2.5, 160 nm pour le $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et 130 nm pour le $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$. Cela est dû au plus large rapport n_H/n_L du couple $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)$. Ces deux fenêtres de réflexion sont de toute façon plus larges que le spectre d'émission du matériau organique ce qui est favorable pour réduire le seuil laser.

En revanche, on peut constater d'après l'encart de la figure 2.5 que le couple $(\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2)$ présente une meilleure réflectance maximum au voisinage du pic

d'émission de l'Alq3:DCM2. De plus, le couple ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$) présente une plus faible absorbance sur l'ensemble du spectre visible que le couple ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), comme le présente la figure 2.6. Ces résultats suggèrent que de meilleurs facteurs de qualité peuvent être obtenus avec le couple ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$).

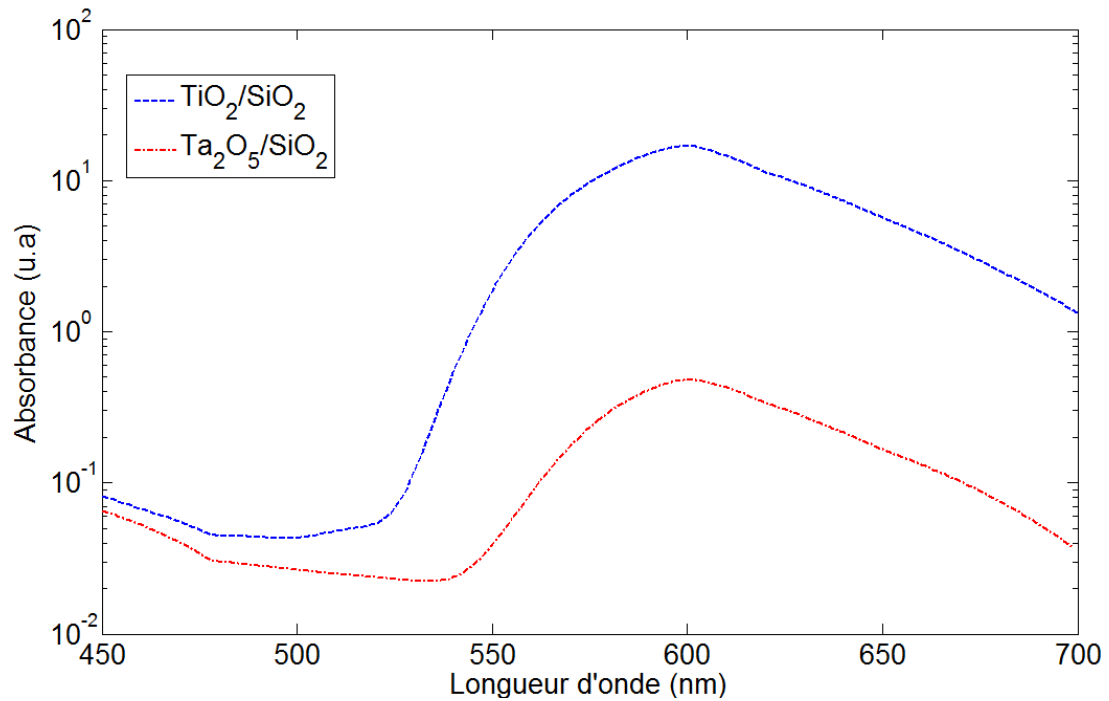


Figure 2.6 - Absorbance des différents empilements.

Nous avons également étudié l'impact du nombre N de paires de couches des miroirs, en considérant des microcavités réalisées avec le couple ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$). Plutôt que d'étudier uniquement la réflectance, nous avons considéré le facteur de qualité calculé à partir du pic de résonance de la transmittance. La figure 2.7 présente la transmittance de différentes microcavités réalisée avec des empilements comportant des nombres N différents de paires de couches. L'encart montre l'évolution du facteur de qualité Q en fonction de N . Il sature lorsque N dépasse $N=9$. Cela suggère que l'augmentation de la réflectivité lorsque N augmente s'accompagne d'une augmentation de l'absorption.

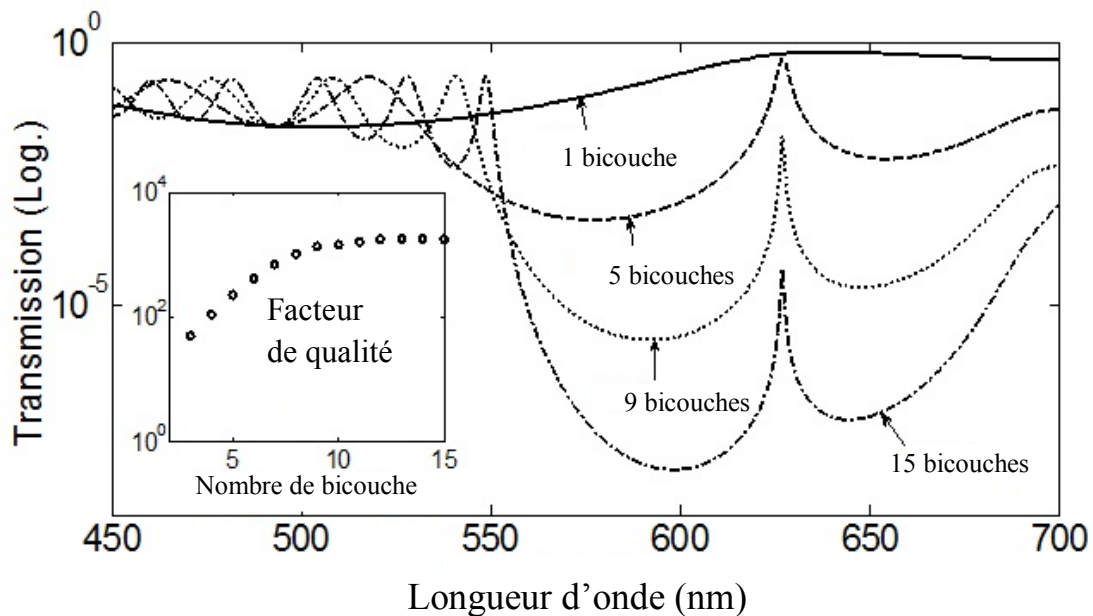


Figure 2.7- Transmittance d'une OLED en cavité pour plusieurs valeurs de bicouches.
Encart : Evolution du facteur de qualité en fonction du nombre de bicouches.

2.4.2 Optimisation des électrodes

L'optimisation de la microcavité passe également par l'optimisation de l'épaisseur des électrodes utilisées dans les OLED afin d'assurer une faible absorption tout en conservant une bonne injection des charges. Comme nous l'avons indiqué sur les figures 2.1 et 2.2, la couche de TCO (« Transparent Conducting Oxide ») est utilisée à la fois comme matériau à haut indice de réfraction pour la dernière couche du miroir inférieur, mais également comme anode pour l'OLED. C'est pourquoi le TCO doit présenter une grande fonction d'extraction compatible avec le niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) de la couche d'injection de trous (HIL) une bonne conductivité et une faible absorption. L'oxyde d'indium-étain (ITO) présente une bonne résistivité, une grande transmission dans le spectre visible (~98%) et une grande fonction d'extraction (4.6 eV) [Kim, 2001]. Cependant une couche d'ITO de 120 nm est nécessaire pour fournir la conductivité recherchée [Rammal, 2006]. Or une telle épaisseur est supérieure aux 77 nm requis pour réaliser une couche quart-d'onde. La solution proposée pour contourner ce problème peut être de remplacer la couche d'ITO seule par une couche triple ITO/Ag/ITO. Cette triple couche produit les propriétés électriques désirées sans affecter significativement les propriétés optiques [Chakaroun, 2009]. L'épaisseur de deux couches d'ITO peut être réduite à seulement 30 nm avec une couche d'argent inférieure à 14 nm pour éviter une réduction significative de la transmission. Des miroirs multicouches terminés par une anode transparente et conductrice triple couche ITO (12 nm)/Ag (6 nm)/ ITO (12 nm) présentent des propriétés optiques et

électriques comme indiqué sur la figure 2.8. De tels miroirs multicouches présentent des réflectances jusqu'à 99,96% et des absorbances réduites à 0.03% à la longueur d'onde de résonance 620 nm.

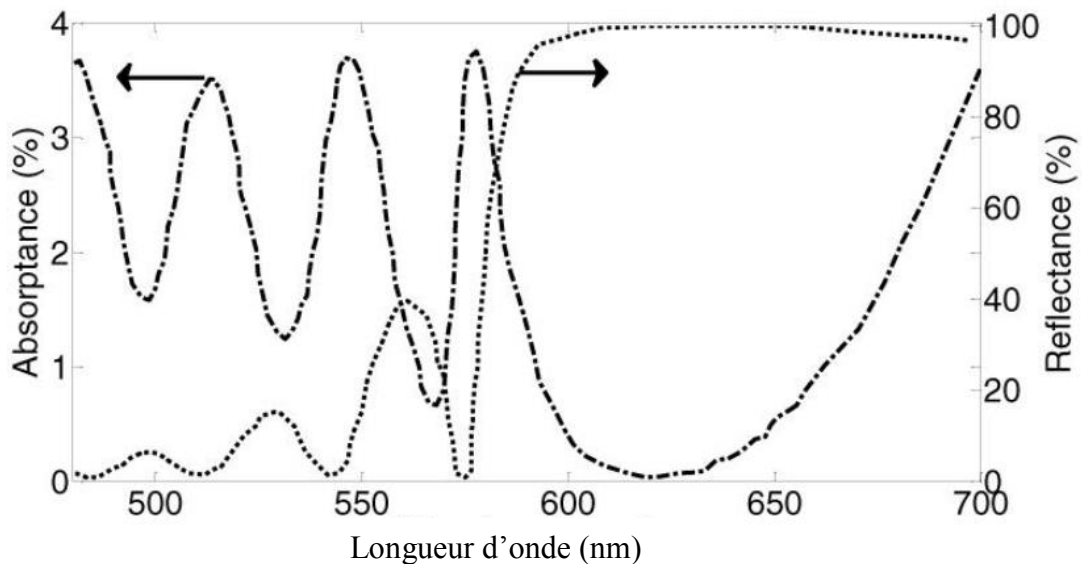


Figure 2.8 - Absorbance et réflectance du miroir inférieur terminé par ITO/Ag/ITO.

Concernant la cathode métallique, l'utilisation de métaux dans la cavité fait surgir deux problèmes : une augmentation de l'absorbance et une double réflexion issue à la fois de la couche métallique et du miroir diélectrique supérieur. C'est pourquoi les exigences sur le laser sont convergentes avec celles d'une OLED à émission verticale et mettent en avant l'importance d'une couche ultra-mince offrant à la fois une bonne transparence et une absorption réduite.

Afin de réduire l'absorption de la cathode métallique, une approche similaire à celle de l'anode est envisageable avec une cathode d'aluminium remplacée par une structure multicouches Al (3 nm)/Ag (5 nm) complétée éventuellement d'une couche d'oxyde Ta₂O₅. La couche d'aluminium est utilisée pour assurer un niveau d'énergie compatible avec le niveau LUMO de la couche de transport d'électrons ou d'injection d'électrons. La couche d'argent améliore la conductivité tandis que la couche de Ta₂O₅ avec un indice de réfraction supérieur permet de compléter la cathode en apportant la transparence. Ce type de structure 3 couches a récemment été utilisé pour réaliser des cellules solaires organiques [Ryu, 2008].

2.4.3 Optimisation des épaisseurs des couches organiques

L'épaisseur de chacune des couches organiques doit être ajustée pour fournir à la fois un bon équilibre entre le transport des trous et des électrons et une épaisseur

optique totale d'une demi-longueur d'onde. De plus la couche d'émission doit être positionnée au niveau du ventre de l'onde stationnaire définie par les miroirs (Figure 2.9). En intégrant ces exigences, l'OLED optimisée pour un fonctionnement en microcavité est structurée comme suit :

Substrat / miroir inférieur / ITO/AG/ITO / M-MTDATA (48nm) / NPD (40 nm) / Alq3 : DCM (40 nm) / BCP (25 nm) / Alq3 (25 nm) / Al (3 nm) / Ag (5 nm) / / miroir supérieur.

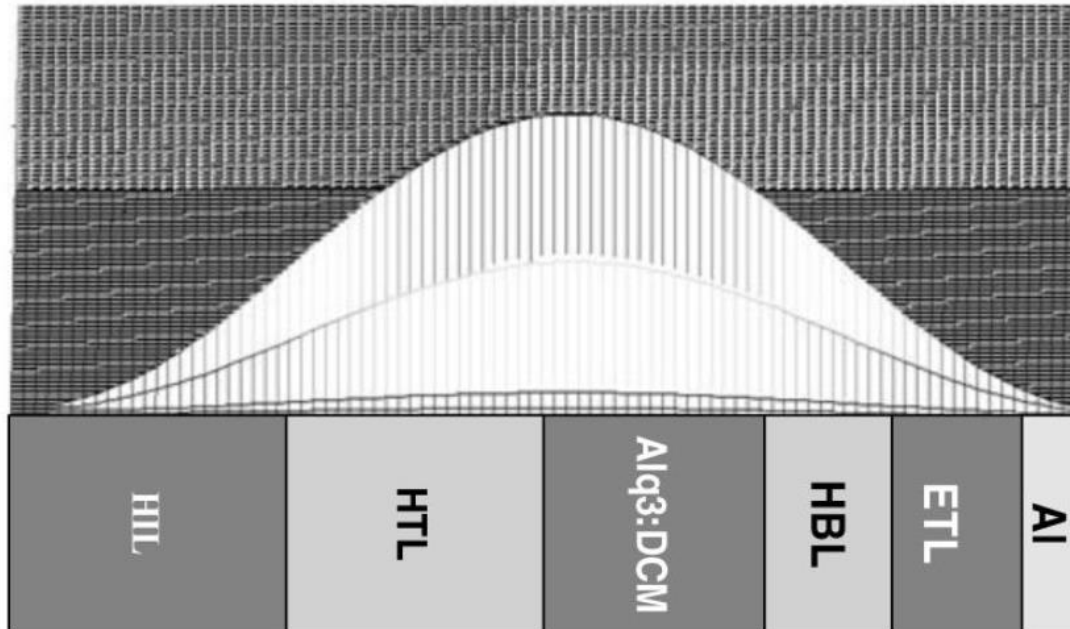


Figure 2.9 - Représentation du champ électrique dans la cavité.

Bien que la microcavité ait été conçue pour une émission à 620 nm, on peut remarquer à partir de la figure 2.9 que le pic d'émission est décalé vers les plus grandes longueurs d'ondes. Cette différence s'explique par la pénétration du champ optique dans les miroirs diélectriques qui induit un décalage de phase proportionnel à la profondeur de pénétration. En réalité la longueur effective de la cavité est donnée par [Deppe, 1994] :

$$L = \sum n_i d_i + \frac{\lambda_{res}}{4\pi} (\varphi_{top} + \varphi_{bot}) \quad (2.12)$$

où φ_{top} et φ_{bot} sont respectivement, les décalages de phase provoqués par la profondeur de pénétration du champ optique dans les miroirs supérieur et inférieur, n_i et d_i étant, respectivement, les indices et les épaisseurs de chacune des couches organiques.

Ainsi la longueur optique de la microcavité est égale à l'épaisseur optique des couches organiques augmentée par le terme de pénétration optique qui n'est pas connu précisément.

En conséquence, pour surmonter le problème du décalage en longueur d'onde nous avons fait varier l'épaisseur totale des couches organiques par fractions de λ autour d'une demi-longueur d'onde. On obtient ainsi une émission centrée sur 620 nm pour une épaisseur optique de 297 nm. De plus, cet ajustement conduit à une amélioration du facteur de qualité jusqu'à 2000 (FWHM = 0.3 nm) dû au fait que les miroirs diélectriques ont été optimisés à 620 nm et que le recentrage de la résonance provoque une amélioration de la réflexion.

2.4.4 Conclusion sur l'optimisation des microcavités $\lambda/2$

Les optimisations suivantes permettent d'augmenter le facteur de qualité par rapport à une microcavité « standard » :

- Le couple Ta_2O_5/SiO_2 permet de réaliser des miroirs ayant une meilleure réflectivité à 620 nm et une plus faible absorbance.
- Le nombre de paires de couches doit être limité à $N=10$ pour éviter que l'absorption ne viennent détériorer les améliorations de la réflectivité ce qui a pour effet de saturer le facteur de qualité.
- Il faut tenir compte de la pénétration du champ optique dans les miroirs pour dimensionner l'épaisseur de la microcavité, sinon il s'opère un glissement vers le rouge de la longueur d'onde de résonance (650 nm). Cette optimisation améliore le facteur de qualité car l'absorption à 650 nm est supérieure à celle à 620 nm.
- L'optimisation des électrodes par l'introduction de couches métalliques (Ag) ultrafines permet également de réduire l'absorption.

Si l'on prend en compte toutes ces optimisations, le facteur de qualité peut excéder 2000, ce qui correspond aux objectifs fixés pour une excitation électrique en régime impulsionnel, mais qui est insuffisant pour les densités de courant d'un régime continu.

Pour progresser davantage, il est possible d'envisager l'augmentation de la longueur de la cavité Fabry-Pérot, ce qui à finesse constante, produit une réduction de l'Intervalle Spectral Libre et donc un rétrécissement de la largeur de raie. C'est ce que l'on appelle une cavité étendue.

2.4.5 Microcavité étendues

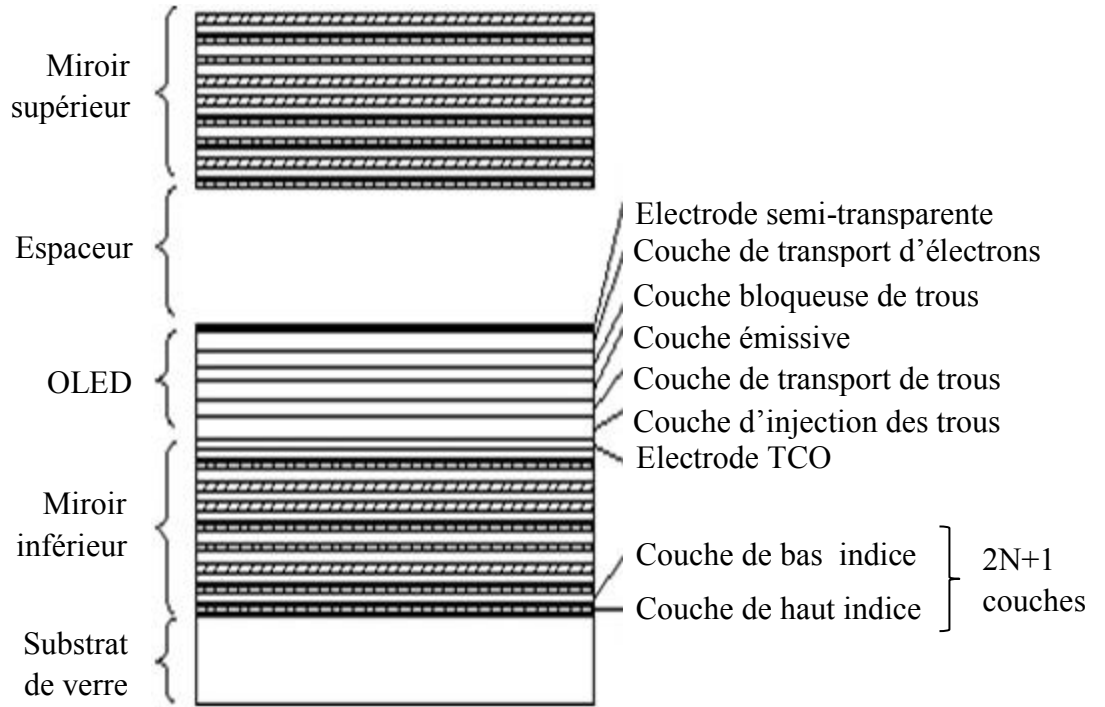


Figure 2.10 - Schéma de la cavité étendue.

Pour améliorer davantage le facteur de qualité, une approche possible consiste à utiliser une cavité étendue en introduisant un espaceur, d'épaisseur égale à un multiple de demi-longueur d'onde. Comme l'indique l'équation 2.14, le facteur de qualité est proportionnel à la longueur de la cavité L [Dodabalapur, 1994].

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{2\pi L}{\lambda} \left(-\ln(R_{top}R_{bot})^{0,5} \right)^{-1} \quad (2.13)$$

Cette équation relie le facteur de qualité à la largeur de raie du mode $\Delta\lambda$ ou L est la longueur de la cavité, et R_{top} et R_{bot} sont les réflectivités des miroirs diélectriques. Nous considérons donc l'ajout d'une couche d'adaptation (espaceur) entre la cathode de l'OLED et le miroir supérieur qui peut être un diélectrique ou simplement une couche d'air ou d'azote si le miroir supérieur est monté sur un micro-positionneur.

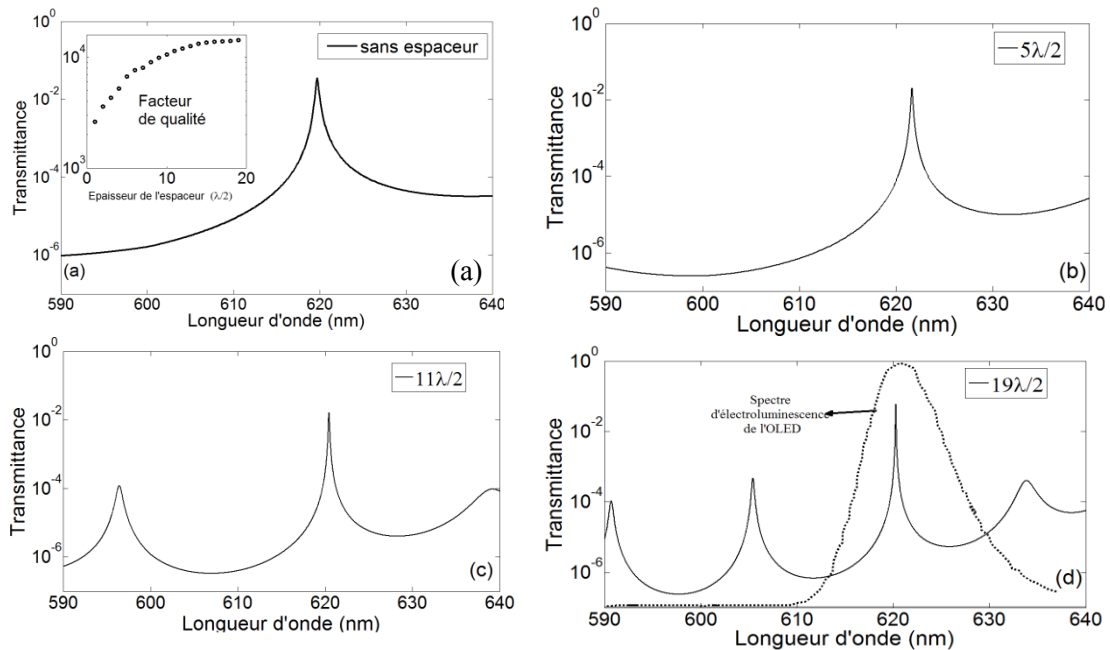


Figure 2.11 – Impact de la longueur optique L de la cavité sur le spectre de transmission.
L'encart sur la figure 2.11(a) montre l'évolution du facteur de qualité en fonction de la longueur d'onde optique L de la cavité.

L'épaisseur de l'espaceur doit être un multiple impair de $\lambda/2$ pour éviter tout décalage de la longueur d'onde de résonance du système.

Comme l'indique la transmittance sur la figure 2.11, l'effet Fabry-Pérot permet d'obtenir une largeur de raie significativement réduite lorsque la cavité est étendue.

Jusqu'à un écartement de $5\lambda/2$, la transmittance présente un seul pic de transmission à l'intérieur de la fenêtre de réflexion des miroirs, et il faut atteindre un écartement d'au moins $11\lambda/2$ pour que la réduction de l'intervalle spectral libre fasse apparaître plusieurs pics de transmission dans la plage spectrale de réflexion des miroirs. Les premiers cas sont davantage favorables à une émission monomode, néanmoins des règles de conception moins strictes peuvent s'avérer également intéressantes. En effet jusqu'à $19\lambda/2$ les pics de transmission latéraux sont situés à l'extérieur ou à la marge du spectre d'électroluminescence. Ceci conduit à un rapport d'au moins 100 (-20dB) entre le pic de transmission principale et les pics de transmission latéraux à 605 et 633 nm. Dans cette configuration, c'est à dire avec une cavité étendue jusqu'à $19\lambda/2$, le facteur de qualité peut atteindre $Q=1.5 \cdot 10^4$.

2.4.6 Conclusion sur l'optimisation

Les simulations basées sur les matrices de transfert montrent qu'un empilement de couches organique placé dans une cavité demi-onde réalisée à partir de miroir diélectriques multicouches $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et centrée sur 620 nm peut présenter un facteur de qualité $Q=700$. Lorsque les miroirs sont réalisées avec le couple $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et que

la cavité est optimisée notamment au niveau des électrodes le facteur de qualité peut atteindre $Q=2000$.

Les facteurs de qualité ainsi obtenus par simulation correspondent aux objectifs identifiés dans l'introduction générale pour une excitation électrique en régime impulsionnel.

Il est possible d'augmenter encore le facteur de qualité en réalisant une micro-cavité étendue à $19\lambda/2$ obtenue avec des miroirs multicouches quart-d'onde $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et une anode transparente et conductrice ITO (12 nm)/Ag (6 nm)/ITO (12 nm). Le spectre de transmission présente un pic de transmission étroit (0,05 nm FWHM) et donc un facteur de qualité $Q = 1.5 \cdot 10^4$.

Une telle structure correspond aux exigences optiques qui doivent permettre d'atteindre les seuils lasers les plus faibles identifiés dans l'introduction avec une excitation électrique continue.

2.5 Microcavité avec un confinement latéral

Les résultats précédents sont fondés sur une approche basée sur la méthode des matrices de transfert, qui ne tient compte que des propriétés de filtrage de la microcavité. Les simulations sont menées avec un angle d'incidence normal et avec une source lumineuse externe. Or, les dipôles émetteurs organiques sont situés à l'intérieur de la cavité et ils émettent potentiellement de la lumière dans toutes les directions. L'étude précédente ne tient donc pas compte des pertes liées aux émissions des dipôles émetteurs vers les modes de fuites et les modes guidés.

Limiter ces pertes nous amène à une stratégie complémentaire qui concerne la réduction des volumes modaux. Réduire la taille de la cavité ne permet pas d'augmenter le facteur de qualité de façon aussi importante, en revanche cela réduit le volume modal ce qui constitue une approche complémentaire pour réduire le seuil. Il y a donc un compromis à trouver sur la taille de la cavité permettant d'optimiser le facteur de qualité et le volume modal afin de réduire le seuil au maximum. C'est ce que nous verrons dans la suite de cette partie.

2.5.1 Etat de l'art

Dans des configurations de type VECSEL, il a déjà été effectué par certaines équipes une gravure des miroirs multicouches, afin de créer des structures de types « μ -piliers » [Reitzenstein, 2006] [Lecamp, 2007] [Adawi, 2008] [Braive, 2008].

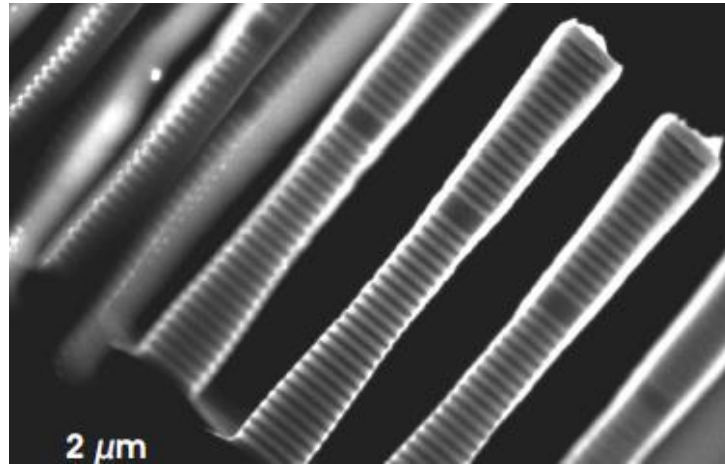


Figure 2.12 - Image MEB de cavité VCSEL à volume modal réduit [Lecamp, 2007].

Ces structures apportent un confinement longitudinal par l'emploi de miroirs multicouches, mais également un confinement latéral par saut d'indice. Ce double confinement réduit le nombre de modes de la microcavité vers lesquels les dipôles émetteurs sont susceptibles de se coupler, modifiant ainsi le couplage de l'émission spontanée au démarrage du laser avant le seuil. Dans le cas où ce couplage est associé à une résonance, l'amplification par émission stimulée est alors favorisée, le seuil laser peut ainsi être réduit d'un facteur F_p . En 1946, E.M. Purcell fut un précurseur sur ce sujet. Dans un communiqué de conférence, il introduit le facteur de modification de l'émission spontanée F_p , mettant en relation entre autres le facteur de qualité Q de la cavité, et son volume modal V (Eq. 2.15) [Purcell, 1946] :

$$F_p = \frac{3}{4\pi^2} \cdot \lambda^3 \cdot \frac{Q}{V} \quad (2.14)$$

λ : Longueur d'onde du mode résonant

Q : Facteur de qualité de la cavité

V : Volume modal de la cavité

Le volume modal V de la cavité est défini comme suit :

$$V = \frac{\iiint \epsilon_0 \epsilon_r(\vec{r}) \|\vec{u}(\vec{r})\|^2 d\vec{r}}{\max(\epsilon_0 \epsilon_r(\vec{r}) \|\vec{u}(\vec{r})\|^2)} \quad (2.15)$$

ϵ_0 : Permittivité du vide

ϵ_r : Permittivité relative du matériau

$\vec{u}(\vec{r})$: Distribution spatiale du champ électrique

L'objectif de cette partie de travail est donc d'analyser les possibilités de réduction supplémentaire du seuil laser, en jouant non seulement sur le facteur de qualité mais

aussi sur le volume modal. Pour cela, nous allons inventorier les différents modes longitudinaux de la microcavité Fabry-Pérot, et proposer des modifications pour réduire les modes transverses.

Les modes longitudinaux de la microcavité, c'est-à-dire, les modes Fabry-Pérot ont été abordés au paragraphe précédent sous incidence normale. Nous allons ici développer davantage cette partie pour la généraliser à tous les angles d'incidences susceptibles d'être émis par les dipôles organiques émetteurs avant d'introduire un confinement transverse, qui nous permettra d'identifier les modes transverses. En « couplant » ces deux confinements, nous allons pouvoir inventorier les différents modes autorisés dans la cavité.

2.5.2 Continuum de modes longitudinaux et dépendance angulaire

Commençons par nous intéresser aux modes longitudinaux d'une cavité Fabry-Pérot, dont les miroirs sont de dimensions infinies par rapport à la longueur d'onde dans les directions perpendiculaires à la normale à ces plans. Comme nous l'avons vu précédemment (§ 2.4.5), la distance entre les miroirs est particulièrement importante, car son augmentation réduit l'intervalle spectral libre ce qui augmente le nombre de modes longitudinaux présents à l'intérieur du spectre d'électroluminescence des matériaux organiques. Nous avons montré précédemment que pour une distance optique ($\lambda/2$) entre les miroirs diélectriques un seul mode existe, tandis que pour une distance de $10 \lambda/2$ par exemple, trois modes sont présents. Cependant n'oublions pas que ces modes définissent des longueurs d'ondes de résonance calculées pour une incidence normale aux miroirs. D'autres valeurs d'angles définissent d'autres longueurs d'ondes de résonance, ce qui crée un continuum de mode. Nous allons donc calculer ces longueurs de résonance en fonction de l'angle avant d'essayer de réduire ce continuum [Marra, 2000].

La figure 2.13 rapporte les résultats de simulation afin de montrer comment cette longueur d'onde de résonance varie avec l'angle d'incidence pour une distance entre les miroirs de ($\lambda/2$).

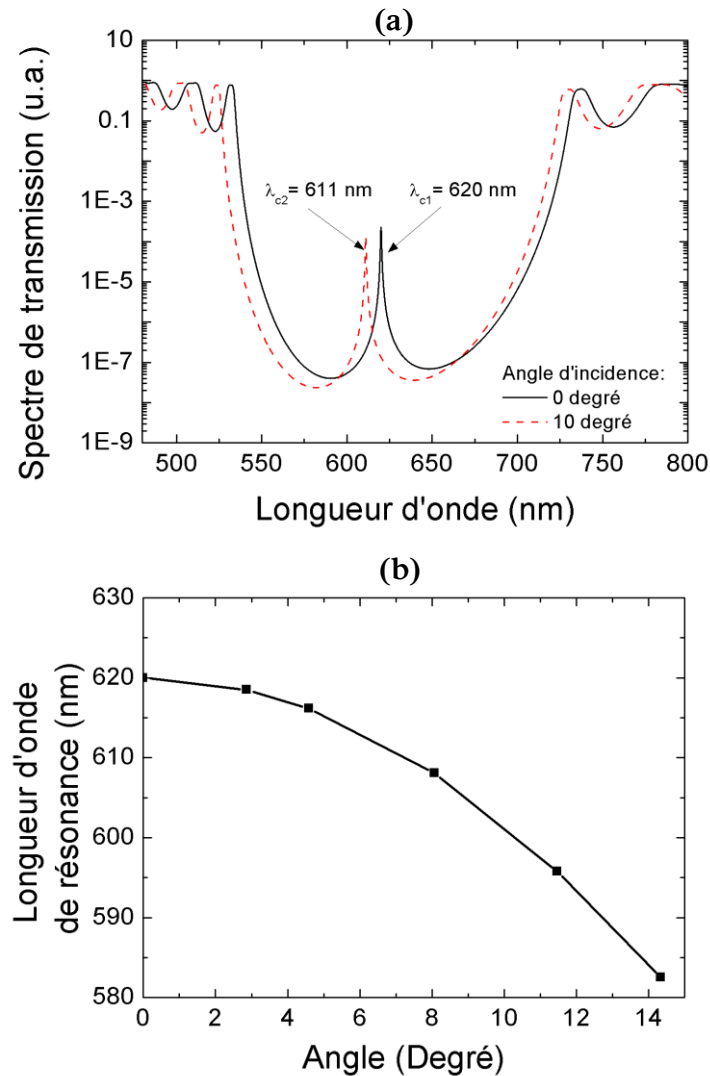


Figure 2.13 - (a) Spectre de transmission pour deux directions de propagation. (b) Longueur d'onde du mode longitudinal en fonction de l'angle d'incidence.

La figure 2.13(a) montre deux spectres de transmission pour une cavité centrée à $\lambda_{c1}=620$ nm. Le spectre en trait plein est une simulation pour un angle d'incidence de 0 degré, tandis que le spectre en pointillé est pour un angle de 10 degrés. On observe ainsi la dépendance entre l'angle d'émission et la longueur d'onde du mode longitudinal de la cavité. La figure 2.13(b) montre la relation entre la longueur d'onde de résonance et l'angle d'incidence du mode longitudinal. Ceci montre qu'il existe un continuum de modes en fonction de l'angle d'incidence. La longueur d'onde de résonance est définie par la relation (2.17).

$$\lambda_{mode_{long}}(\theta) = 2 n_c L_c \cos(\theta) = \lambda_{\theta=0^\circ} \sqrt{1 - \frac{\sin^2(\theta)}{n_c^2}} \quad (2.16)$$

n_c : Indice de réfraction
 L_c : Epaisseur de la couche
 θ : Angle incident

2.5.3 Continuum de modes longitudinaux en cavité étendue

Prenons le cas d'une cavité plus étendue et donc plus multimode, du fait d'un espaceur de $20 \lambda/2$. La figure 2.14(a) présente les résultats de la simulation du spectre en transmission en incidence normale. La figure 2.14(b) montre, pour cette même cavité, la variation de la longueur d'onde de résonance en fonction de l'angle d'émission des dipôles émetteurs organiques.

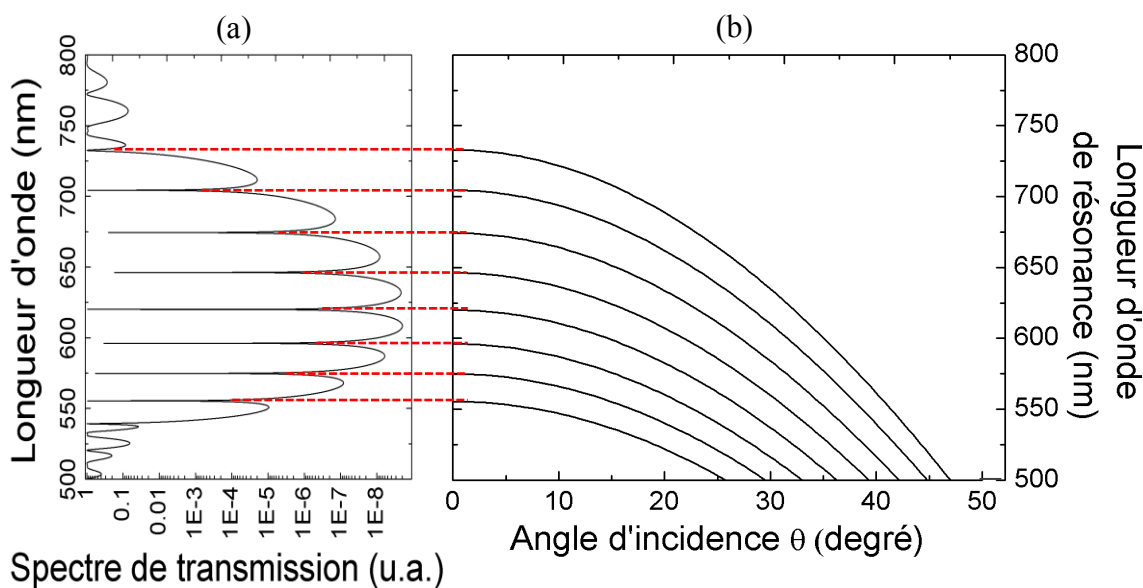


Figure 2.14 – Modélisation du spectre de transmission en incidence normale (a), et longueurs d'onde de résonance en fonction de l'angle d'incidence (b).

Il faut ici faire quelques remarques. Premièrement tous ces modes ne correspondent pas à un maximum du spectre d'électroluminescence, ce qui au voisinage du seuil laser pourra conduire à une compétition des modes a priori en faveur de ceux qui sont au voisinage du maximum du spectre d'électroluminescence. En revanche, en dessous du seuil cette multitude de modes contribue à augmenter le seuil. L'existence même de la compétition entre ces modes impose un seuil laser plus élevé que dans une géométrie comportant moins de modes. C'est pourquoi réduire non seulement le continuum de modes mais également le nombre de modes peut permettre de réduire le seuil laser de façon significative. Nous allons nous interroger au paragraphe

suivant sur l'impact sur le nombre de mode d'un confinement latéral obtenu en réduisant les dimensions latérales de la microcavité.

2.5.4 Etude des modes transverses

Intéressons-nous aux modes transverses présents dans la cavité. L'objectif ici est d'étudier l'influence d'un confinement latéral par saut d'indice sur les modes transverses.

Nous considérons des microcavités de diamètre D , dont la couche organique d'indice n_{org} est entouré d'un milieu d'indice $n_0 < n_{\text{org}}$ ce qui permet un confinement latéral. Ces structures ont été dénommées micro-piliers dans le chapitre 1.

Nous approximations cette cavité de type micro-pilier à une fibre optique ou un guide plan afin d'identifier ses modes transverses [Chu, 1993] [Kwon, 2004]. En effet, la structure d'un micro-pilier possède des indices supérieurs (SiO_2 , TiO_2 , matériaux organiques) à celui du milieu extérieur qui est souvent de l'air, un autre gaz ($n=1$), un polymère ou une résine photosensible.

Il existe donc des modes dit « transverses » correspondant à certains angles de propagations, qui vont pouvoir exister dans la cavité en étant guidés/confinés au sein de celle-ci. L'équation d'Helmholtz permet d'identifier les modes existant et de les associer à un angle de propagation. Ce formalisme de calcul a été largement utilisé dans le cas des guides optiques, notamment pour les guides monomodes. En résolvant l'équation d'Helmholtz (*Cf.* Annexe 2) [Boudrioua, 2009] pour trouver l'ensemble des solutions des modes guidés, nous pouvons ainsi identifier le nombre de modes présents dans la microcavité, et connaître l'angle de propagation de chacun de ces modes.

La figure 2.15 rapporte les valeurs d'indice effectifs pour les modes TE, à une longueur d'onde de 620 nm en fonction de la largeur du guide d'indice égal à 1,9 et entouré d'air ($n=1$).

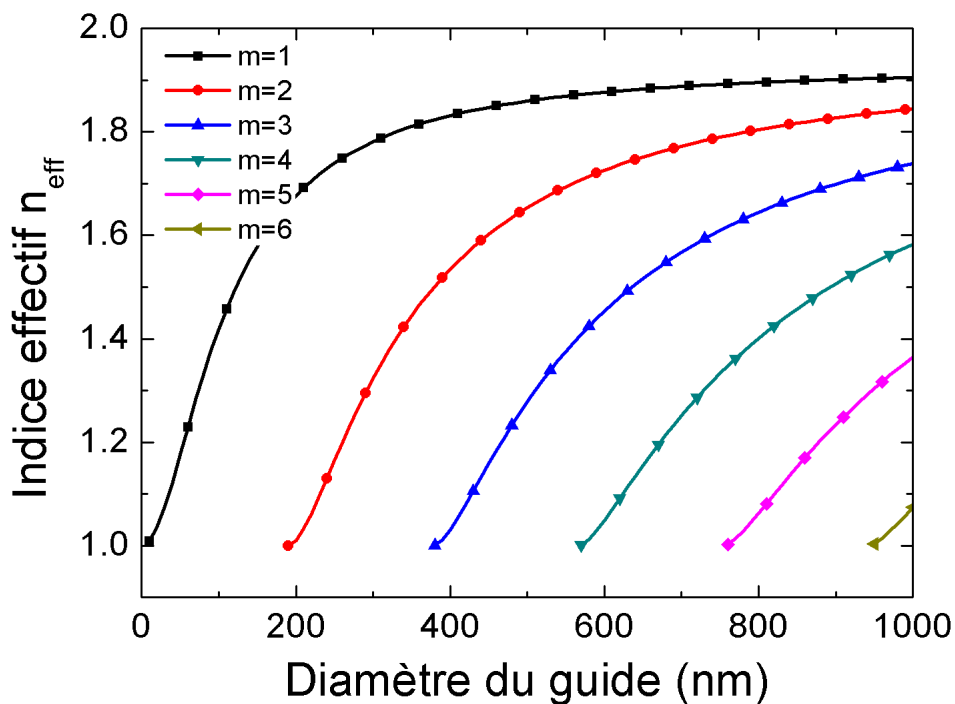


Figure 2.15 - Ensemble des solutions de l'équation d'Helmholtz en mode TE pour un guide plan, d'épaisseur D , d'indice $n=1,9$, entouré d'air.

Comme attendu en optique guidée, on observe deux phénomènes : Tout d'abord une discrétisation des modes, et deuxièmement le nombre de modes augmente avec l'épaisseur du guide. Sur ce graphique, chaque taille de cavité est exprimée en fonction de son indice effectif, une représentation qui est couramment employée. Mais il est également possible, et cela nous sera nécessaire pour la suite, d'exprimer chaque mode selon son angle de propagation. En effet, suite au calcul de n_{eff} de l'équation de dispersion, on peut déduire θ suivant la formule (2.18), qui est l'angle du mode par rapport à la normale aux interfaces. Pour obtenir l'angle de propagation du mode suivant l'axe z (Figure 2.19), il faut prendre en compte l'angle complémentaire de θ , que nous nommons θ_{inc} (Formule (2.35)).

$$n_{eff} = n_{guide} \cdot \sin(\theta) \quad (2.17)$$

$$\theta_{inc} = 90^\circ - \theta \quad (2.18)$$

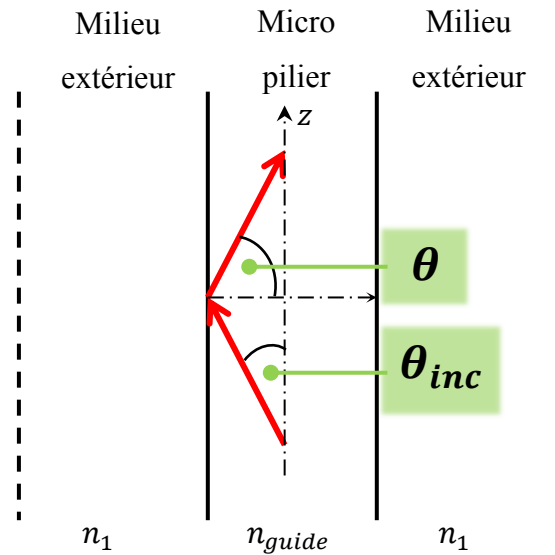


Figure 2.16 - Représentation d'un mode guidé suivant les angles θ et θ_{inc} .

Nous pouvons à présent représenter les modes guidés non plus selon l'indice effectif n_{eff} , mais selon θ_{inc} . De même, plutôt que d'exprimer n_{eff} ou θ_{inc} en fonction de l'épaisseur du guide (Figure 2.15), il est possible de le calculer en fonction de la longueur d'onde [Langner, 2011], en fixant l'épaisseur. Le but de cette représentation est d'avoir les mêmes paramètres entre le modèle des modes longitudinaux, et celui des modes transverses, afin de pouvoir les combiner.

La figure 2.17 montre les résultats de simulations de l'angle des modes transverses de la microcavité en fonction de la longueur d'onde, pour un diamètre du μ -pilier de 1 μm . Nous identifions ainsi 6 modes transverses à $\lambda=620$ nm, en accord avec les résultats de la figure 2.15 précédente. La figure 2.17 montre donc une façon différente de représenter les modes guidés. Cette représentation va nous permettre de superposer graphiquement les modes transverses (guidés) et les modes longitudinaux.

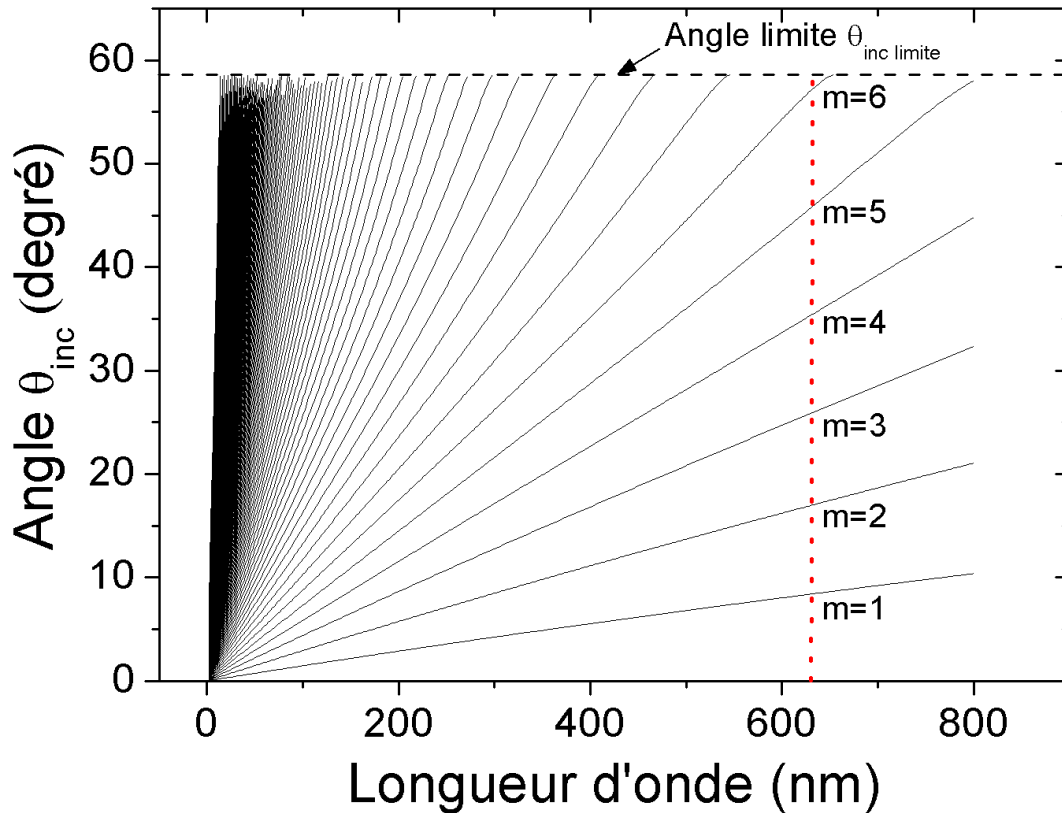


Figure 2.17 - Modélisation des modes guidés selon l'équation d'Helmholtz.

2.5.5 Modes longitudinaux et transverses en cavité

Les modes résonants de la microcavité doivent satisfaire à la fois les conditions de phase des modes longitudinaux, ainsi que les conditions d'existence des modes transverses. Les identifier revient donc à trouver les solutions communes aux deux contraintes, c'est à dire aux intersections des deux représentations. Procédons donc à une résolution graphique de ces solutions comme le montre la figure 2.18, reprenant les résultats des deux paragraphes précédents.

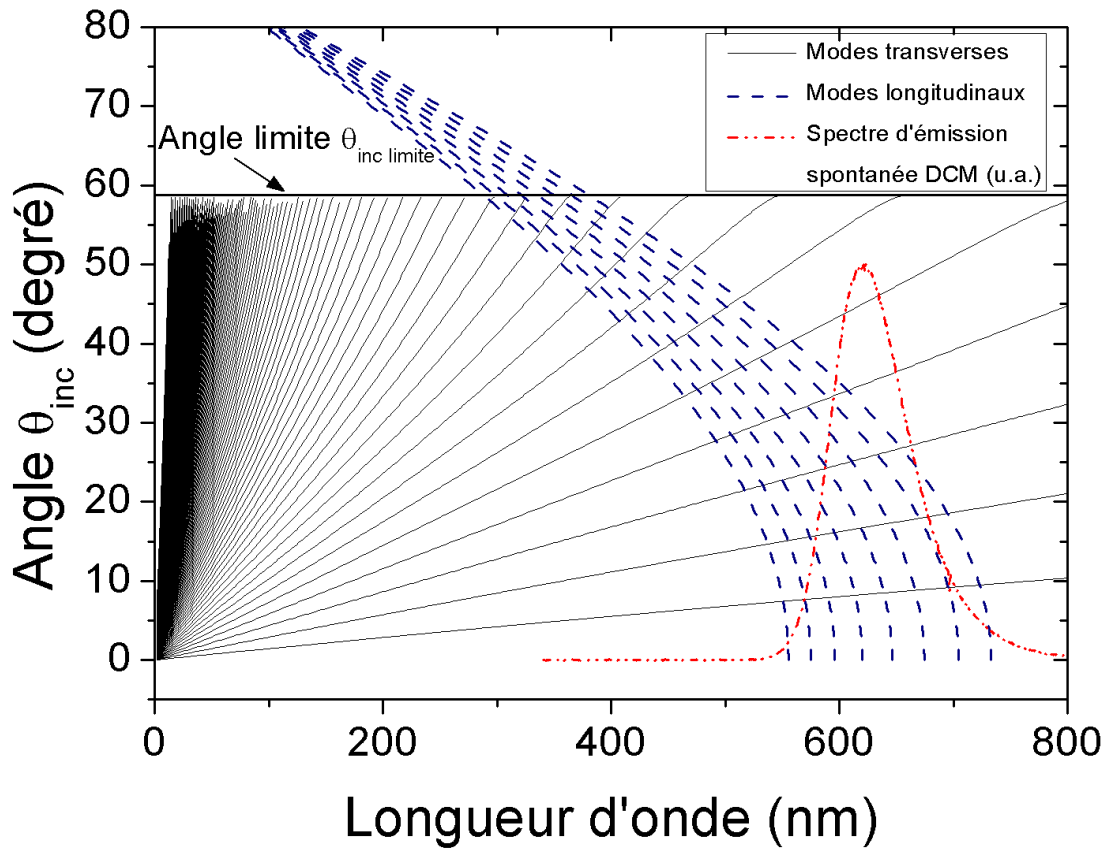


Figure 2.18 - Superposition du modèle des modes guidés à celui des modes longitudinaux.

Chaque intersection des courbes bleues en pointillés et noires en trait plein correspondent à une solution de mode confiné dans la cavité. De ce fait, un mode peut être longitudinal, mais s'il n'est pas aussi transverse, il ne sera pas confiné dans la cavité et ne pourra pas entrer en résonance. Ces solutions nécessitent également de se situer à l'intérieur du spectre d'émission spontanée, et doivent être affectées d'un facteur correspondant à la distribution spatiale du champ pour chaque mode (Equation 2.16). Cette représentation illustre les possibilités de réduction des conditions de résonance, permettant d'identifier les modes dans lesquels les photons vont pouvoir se coupler dans ce type de cavité.

2.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons calculé les transmittances des microcavités Fabry-Pérot à miroir diélectriques multicouches, en utilisant un programme spécifique basé sur les matrices de transfert. Nous avons ainsi simulé des microcavités standards, puis des microcavités optimisées au travers de leurs miroirs et de leurs électrodes, et des microcavités étendues. Ainsi des facteurs de qualité de l'ordre de $Q=700$ sont attendus pour des cavités standards. Des microcavités demi-onde optimisées permettent d'espérer des facteurs de qualité d'environ 2000. Pour obtenir des facteurs de qualité supérieurs à $Q=10000$, les cavités doivent être étendues à $19\lambda/2$.

Ces transmittances obtenues sous incidence normale, doivent être recalculées en fonction de l'angle afin de tenir compte du fait que les dipôles émetteurs organiques émettent dans toutes les directions.

Nous avons également considéré l'effet d'un confinement latéral sur les modes existant dans la cavité. Pour cela nous avons calculé les modes guidés en utilisant l'équation d'Helmholtz.

Ces deux modèles combinés ont permis d'identifier l'ensemble des modes à considérer au sein de telles microcavités, permettant un confinement modal optimal. Cette étude théorique basée sur un confinement modal longitudinal et transversal, avec des diamètres de μ -pilier réduits, constitue une première étape vers l'étude de la modification de l'émission spontanée.

2.7 Références

- [Adawi, 2006] A. M. Adawi, A. Cadby, L. G. Connolly, W.-C. Hung, R. Dean, A. Tahraoui, A. Mark Fox, A. G. Cullis, D. Sanvitto, M. S. Skolnick and D. G. Lidzey, “Spontaneous emission in micropillar cavities containing a fluorescent molecular dye”, *Advanced materials*, Vol. 18, 742-747, 2006.
- [Abelès, 1950] F. Abelès, « La théorie générale des couches minces », *Journal de Physique et le Radium*, Vol. 11, N°7, 307-309, 1950.
- [Bassiri, 2010] R. Bassiri, K.B. Borisenko, D.J.H. Cockayne, J. Hough, I. MacLaren, S. Rowan, “Probing the atomic structure of amorphous Ta₂O₅ mirror coatings for advanced gravitational wave detectors using transmission electron microscopy,” *Journal of Physics.: Conference Series* 241, 012070, 2010.
- [Boudrioua, 2009] A. Boudrioua, “Photonic Waveguides”, ISTE Ltd and John Wiley & Sons, 2009.
- [Bradley, 1996] D. Bradley, “Electroluminescent polymers : materials, physics and device engineering” *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Vol. 1, 789-797, 1996.
- [Braive, 2008] Thèse de R. Braive, « Contrôle de l'émission spontanée dans les cristaux photoniques » Université paris XII Denis Diderot, 2008.
- [Bretenaker, 2008] F. Bretenaker, C. Drag, « Cours de Physique des Lasers », Archive ouverte de la Société Française d'Optique, SFO-00334462, 2008.
- [Chakaroun, 2009] M. Chakaroun, B. Lucas, B. Ratier, C. Defranoux, J.P. Piel, M. Aldissi, “High quality transparent conductive electrodes in organic photovoltaic devices”, *Thin Solid Films*, Vol. 518, N° 4, 1250–1253, 2009.
- [Chakaroun, 2011] M. Chakaroun, A. Coens, N. Fabre, F. Gourdon, J. Solard, A. Fischer, A. Boudrioua, C.C. Lee, “Optimal design of a microcavity organic laser device under electrical pumping”, *Optics Express*, Vol. 19, No.2, 493-505, 2011.
- [Chen, 2009] Q. Chen, D. W.E. Allsopp, “Design of tapering one-dimensional photonic crystal ultrahigh-Q microcavities”, *Fundamentals and Applications* 7, 19–25, 2009.

- [Chu, 1993] D.Y. Chu and S.-T. Ho, “Spontaneous emission from excitons in cylindrical dielectric waveguides and the spontaneous-emission factor of microcavity ring lasers”, *J. Opt. Soc. Am. B* 381, Vol. 10, No. 2, 381-390, 1993.
- [Cramer, 1750] G. Cramer, « Introduction à l'analyse des lignes courbes algébriques », Geneve, 656-659, 1750.
- [Deppe, 1994] D.G. Deppe, C. Lei, C.C. Lin, and D.L. Huffaker, “Spontaneous Emission from Planar Microstructures,” *Journal of Modern Optics*, Vol. 41, N° 2, 325–344, 1994.
- [Dodabalapur, 1994] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, and T. Miller, “Color variation with electroluminescent organic semiconductors in multimode resonant cavities,” *Applied Physics Letters*, Vol. 65, N° 18, 2308–2310, 1994.
- [Dods, 1999] S.R.A. Dods, Z. Zhang, M. Ogura, “Highly dispersive mirror in Ta₂O₅/SiO₂ for femtosecond lasers designed by inverse spectral theory,” *Applied Optics*, Vol. 38, N° 21, 4711–4719, 1999.
- [Furmann & Tikhonravov, 1992] Sh. A. Furman, A.V. Tikhonravov, “Basics of Optics of Multilayer systems”, Edition Frontière, 1992.
- [I.D. Parker, 1994] I.D. Parker, “Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes”, *Journal Of Applied Physics*, Vol. 75, 1656-1666, 1994.
- [Iga, 2000] K. Iga, “Surface-Emitting Laser—Its Birth and Generation of New Optoelectronics Field”, *IEEE Journal on selected topics in quantum electronics*, Vol. 6, N° 6, 1201-1215, 2000.
- [James, 1990] J.H. James, M.J. Proctor, C. Faure, W. Baer, F.K. Reinhartf, “SiO₂/TiO₂ quarter wave dielectric mirrors for vertical cavity surface emitting lasers,” *Helvetica Physica Acta* 63, 513–514, 1990.
- [Kim, 2001] H. Kim, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, Z. H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, “Transparent conducting Zr-doped In₂O₃ thin films for organic light-emitting diodes,” *Applied Physics Letters*, Vol. 78, N° 8, 1050–1052, 2001.
- [Koechner and Bass, 2003] W. Koechner, M. Bass, “Solid-State Lasers: A graduate Text”, Springer, 2003.
- [Kwon, 2004] M.-S. Kwon, S.-Y. Shin, “Simple and fast numerical analysis of multilayer waveguide modes”, *Optics Communications*, Vol. 233, Issues1-3, 119-126, 2004.

- [Langner, 2011] M. Langner thesis, “Laterally modified microcavity systems containing organic emitters”, 2011.
- [Lecamp, 2007] « Contrôle de l’émission spontanée et application aux microcavités » Thèse de G. Lecamp, Université Paris XI Orsay, 2007.
- [Malsimovic, 2008] M. Malsimovic thesis, “Optical resonances in multilayer structures”, 2008.
- [Marra, 2000] D. C. Marra, E. S. Aydil, S.-J. Joo, E. Yoon, V. I. Srdanov, “Angle-dependent photoluminescence spectra of hydrogenated amorphous silicon thin films”, *Applied Physics Letters*, Vol. 77, N°21, 3346-3348, 2000.
- [Punke, 2006] M. Punke, S. Mozer, M. Stroisch, M. Gerken, G. Bastian, and U. Lemmer, “Organic semiconductor devices for micro-optical applications,” *Proceeding of SPIE 6185*, 618505-1:13, 2006.
- [Purcell, 1946] E. Purcell, “Proceeding of the American Physical Society”, *Physical Review* Vol. 69, N° 11&12, 681, 1946.
- [Rammal, 2006] W. Rammal, and Ph. D. Thesis, “Réalisation de diodes électroluminescentes souples et caractérisations,” University of Limoges (France), Thesis N°1, 2006.
- [Riechel, 2001] S. Riechel, U. Lemmer, J. Feldmann, S. Berleb, A. G. Mückl, W. Brütting, A. Gombert, V. Wittwer, “Very compact tunable solid-state laser utilizing a thin-film organic semiconductor”, *Optics Letters*, Vol. 26, N° 9, 593-595, 2001.
- [Reitzenstein, 2006] S. Reitzenstein, A. Bazhenov, A. Gorbunov, C. Hofmann, S. Münch et al, “Lasing in high-Q quantum-dot micropillar cavities”, *Applied Physics Letters* 89, 051107-1:3, 2006.
- [Ryu, 2008] S. Y. Ryu, J. H. Noh, H. S. Hwang, C. S. Kim, S. J. Jo, J. T. Kim, H. S. Hwang, H. K. Baik, H. S. Jeong, C. H. Lee, S. Y. Song, S. H. Choi, and S. Y. Park, “Transparent organic light-emitting diodes consisting of a metal oxide multilayer cathode,” *Applied Physics Letters*, Vol. 92, N° 2, 1–3, 2008.
- [Vin, 2003] Thèse de B. Vincent, « Conversion de fréquences dans les guides d’ondes fabriqués par implantation ionique dans les cristaux périodiquement polarisés », Université de Metz, 2003.
- [Yar, 1973] A. Yariv, “Coupled-mode theory for guided wave optics”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. 9, N° 9, 919-933, 1973.

Chapitre 3 :

Etude des propriétés électriques et optiques des OLED en microcavité

3.1 Contexte de l'étude en cavité

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à l'étude d'une OLED en microcavité. On s'intéressera plus particulièrement à la modification du spectre d'émission de l'OLED en recherchant à produire un rétrécissement spectral lorsque cette dernière est insérée dans une microcavité de type Fabry-Pérot.

Pour une conception optimale d'une OLED en microcavité, ayant un facteur de qualité élevé et une hétérostructure organique performante, plusieurs paramètres clés doivent être pris en considération :

Tout d'abord, l'épaisseur optique de l'hétérostructure OLED doit être égale à la moitié de la longueur d'onde d'émission ciblée (la longueur d'onde de résonance λ_c), ce qui conduit à une hétérostructure OLED plus épaisse qu'une OLED conventionnelle. De plus, la couche émettrice ou les dipôles émetteurs organiques doivent être situés à un ventre de l'onde stationnaire ce qui correspond à $3\lambda/4n$ par rapport à l'électrode métallique. Cela est nécessaire à la fois pour optimiser l'efficacité de l'émetteur et aussi pour obtenir une interférence constructive indispensable à une meilleure extraction de la lumière. Le second paramètre clé est l'épaisseur de cathode métallique. Une couche d'aluminium d'une épaisseur importante augmente l'absorption à l'intérieur de la microcavité, alors qu'une couche mince d'aluminium réduit l'efficacité de l'injection d'électrons OLED, et donc l'efficacité de cette dernière. Par conséquent, un compromis reste à définir entre les contraintes optiques et électriques.

3.2 Hétérostructure OLED en microcavité Fabry-Pérot

Le schéma d'une telle structure est présenté en figure 3.1.

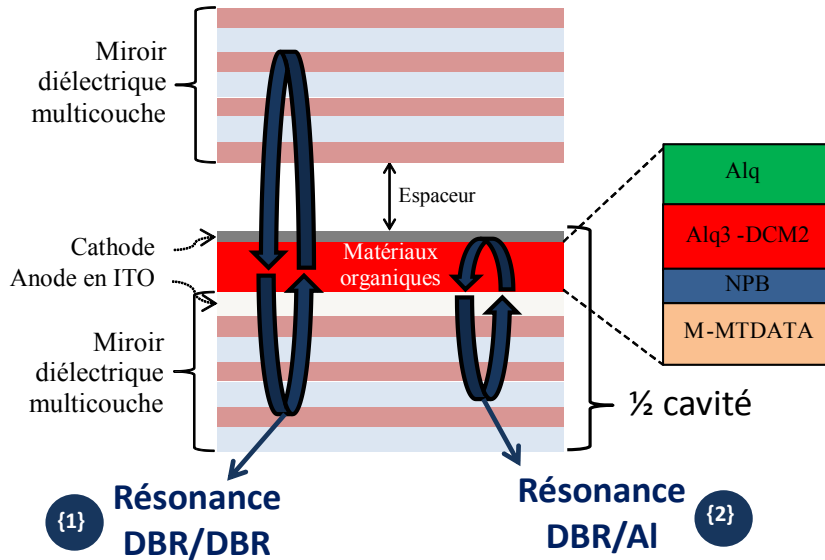


Figure 3.1 - Schéma de l'OLED en microcavité verticale à miroirs diélectriques multicouches.

Le schéma de l'OLED en microcavité Fabry-Pérot est représenté sur la figure 3.1. Il se compose d'un substrat en verre recouvert d'un miroir multicouche inférieur, sur lequel est déposé une OLED terminée par une couche d'aluminium semi-transparente. Le miroir inférieur est constitué de 10 paires de couches diélectriques $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, dimensionnées « quart d'onde » ($n e = \lambda_c/4$), à $\lambda_c = 620 \text{ nm}$, correspondant au maximum du spectre d'émission du matériau électroluminescent (DCM2). La couche supérieure du miroir est constituée d'oxyde d'indium-étain (ITO) qui joue le rôle de dernière couche de haut indice de l'empilement, et également le rôle d'anode conductrice transparente. Le miroir supérieur est quant à lui constitué de 21 couches diélectriques $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. Le stop-band du miroir est d'environ 80 nm de large, et il est centré à 620 nm avec un maximum de réflectivité supérieure à 99,6 % comme nous montre la figure 3.2. Ces miroirs diélectriques ont été fabriqués par la société Kerdry.

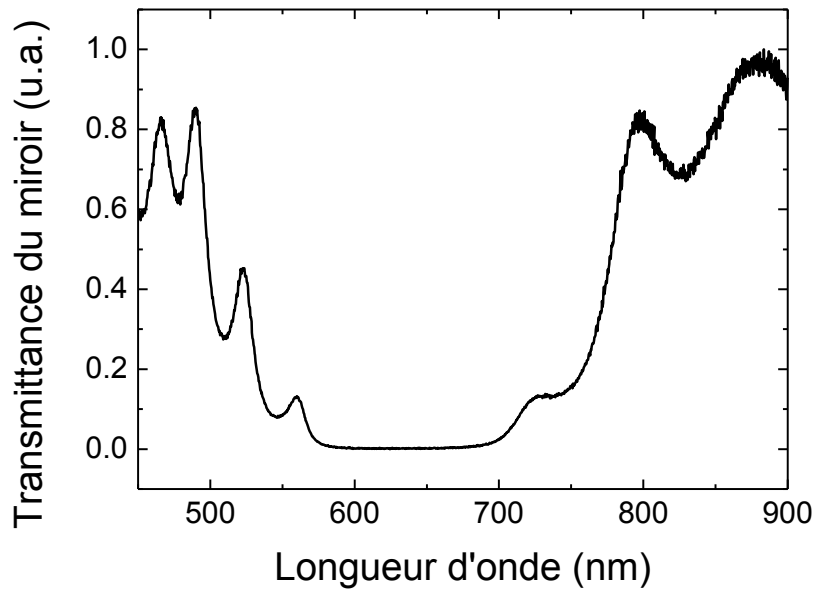


Figure 3.2 : Transmittance des miroirs.

La figure 3.1 présente les deux types de résonances optiques qui ont lieu au sein d'une telle microcavité, l'une se produisant entre les deux miroirs diélectriques - numérotée {1}-, et une seconde s'établissant entre le miroir diélectrique inférieur et la cathode -numérotée {2}. Afin d'explicitier ces deux résonances, la première partie de ce chapitre est dédiée à l'étude d'OLED en $\frac{1}{2}$ cavité, c'est-à-dire en l'absence du miroir diélectrique supérieur, et la seconde partie de ce chapitre concerne l'étude de la microcavité complète.

3.3 OLED en $\frac{1}{2}$ cavité

L'objectif de cette première partie de chapitre, concerne l'étude d'une OLED placée au sein d'une $\frac{1}{2}$ cavité.

Comme cela été évoqué au début de ce chapitre, l'OLED en microcavité doit être optimisée pour avoir l'épaisseur et la structure nécessaires permettant une résonance optimale à la longueur d'onde qui correspond au maximum d'émission de la couche émettrice utilisée. Ainsi, pour optimiser l'équilibre de charges injectées depuis les électrodes, et pouvoir les transporter vers la couche émettrice, plusieurs couches devront être intercalées entre les électrodes et la couche émettrice. En effet, les niveaux d'énergie correspondant aux électrodes induisent une barrière d'énergie trop importante par rapport aux niveaux d'énergie de la couche émissive pour que les porteurs de charges puissent la franchir. Un autre problème se produit dans les systèmes à une seule couche ; il s'agit de l'extinction ("quenching") au voisinage des

électrodes. En effet, comme généralement la mobilité des électrons est bien inférieure à celle de trous, la zone de recombinaison se situe proche de la cathode. Les excitons ainsi formés sont alors « quenchés ou éteints »

Pour améliorer l'efficacité des hétérostructures organiques, nous utilisons donc des couches intermédiaires, qui ont pour rôle de faciliter l'injection et le transport des charges et éventuellement le blocage des trous « en excès ». Les différents matériaux utilisés et leurs avantages sont détaillés dans les paragraphes suivants.

3.3.1 Les différentes étapes de réalisation et de caractérisations des hétéro-structures OLED

Dans ce paragraphe nous allons exposer les moyens mis en œuvre pour fabriquer les dispositifs organiques ainsi que les techniques de caractérisation.

3.3.1.1 Réalisation des composants

Les OLED sont réalisés soit sur des miroirs diélectriques soit sur des substrats transparents en verre. Les dimensions des substrats sont les suivantes : 25 mm de longueur, 17 mm de largeur et 1,1 mm d'épaisseur. Les miroirs diélectrique sont recouverts par une couche d'ITO d'épaisseur de 76 nm, et sont fournis par la société Kerdry. Les substrats de verre sont recouverts d'une couche d'ITO de 150 nm et ils sont fournis par la société taïwanaise LUMTEC.

Les échantillons Verre-ITO gravés sont ensuite nettoyés chimiquement. Il s'agit d'une étape importante dans la réalisation des diodes électroluminescentes.

Le procédé de nettoyage comprend plusieurs étapes au cours desquelles les échantillons passent successivement dans les bains suivants :

- eau désionisée sous ultrasons pendant 5 minutes,
- acétone sous ultrasons pendant 10 minutes,
- eau désionisée sous ultrasons pendant 5 minutes,
- éthanol sous ultrasons à pendant 10 minutes,
- séchage sous un flux d'azote

Les échantillons sont ensuite placés pendant 30 minutes sous un traitement ozone-UV, ce qui a pour effet d'augmenter le travail de sortie d'ITO, au moins en surface, permettant de favoriser l'injection des trous [Benor, 2010].

Les échantillons sont ensuite placés dans le bâti d'évaporation sous vide, où nous allons pouvoir évaporer les différentes couches constituant l'OLED. Par ce principe d'évaporation, les matériaux organiques sont évaporés à quelques Å/s, les épaisseurs sont donc finement contrôlées.

La constitution du bâti autorise le dépôt in-situ par effet Joule de six matériaux organiques différents et deux métaux. Le système est classiquement équipé d'une unité de pompage constituée d'une pompe à palette primaire et d'une pompe turbo-moléculaire performante, permettant d'obtenir un vide l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Le chauffage des sources à effet Joule est assuré par des alimentations continues asservies en courant et en température afin de contrôler précisément la vitesse de dépôt.

L'épaisseur du film et la vitesse du dépôt sont contrôlés grâce à deux balances à quartz, dont le principe de mesure est basée sur la modification de la fréquence d'un cristal piézoélectrique par une surcharge en masse ΔM du cristal.

Le système contient aussi 3 plateaux rotatifs motorisés qui permettent également de placer des masques d'évaporation, afin de réaliser des motifs d'une précision millimétrique :

- Un plateau comportant deux portes substrats situé de part et d'autre de l'axe du manipulateur ;
- Un plateau porte masque composé de 8 jeux de masques ;
- Un plateau caches permutables avec 4 positions.

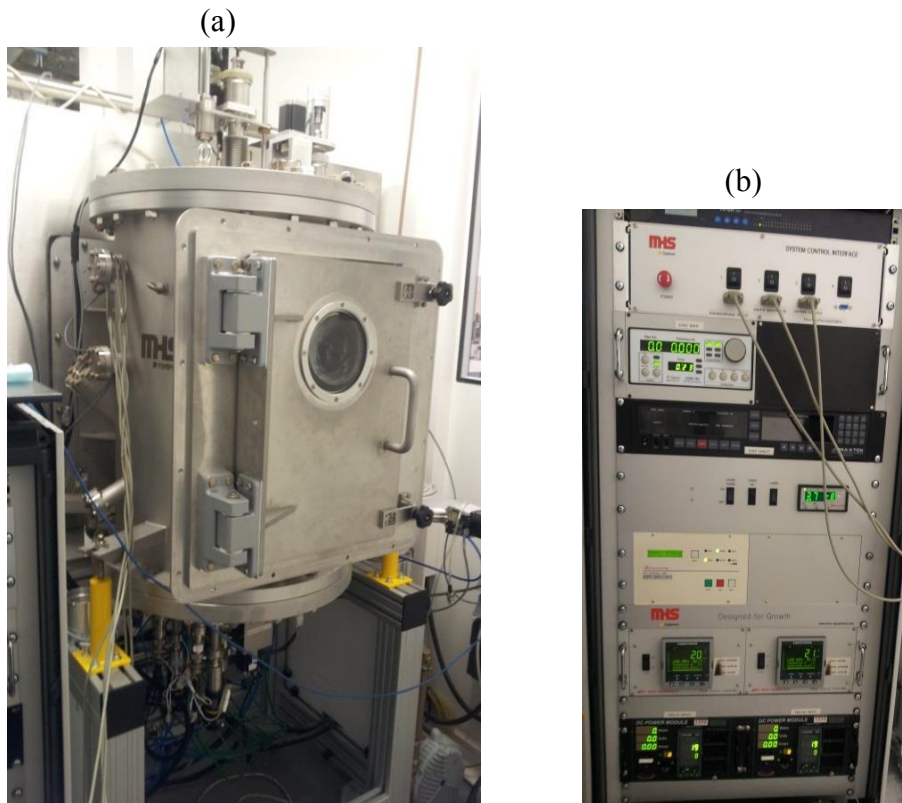


Figure 3.3 - Photographies du bâti d'évaporation (a) et du panneau de contrôle (b).

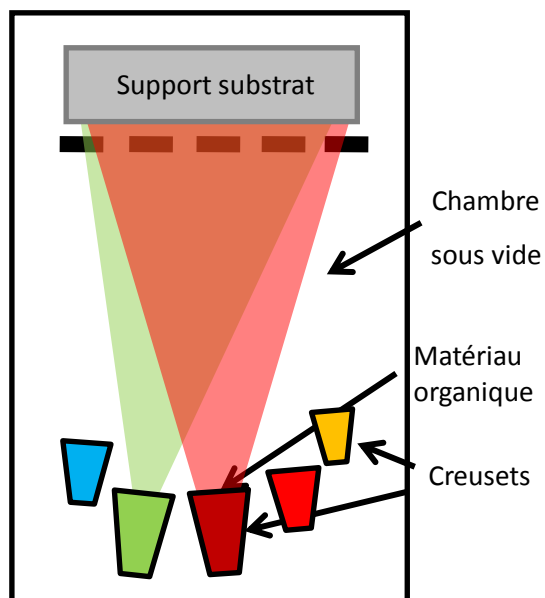


Figure 3.4 - Schéma du principe d'évaporation sous vide des matériaux organiques.

3.3.1.2 Caractérisation des dispositifs

Les caractérisations des OLED comportent :

- La mesure du spectre d'électroluminescence des diodes ;
- La mesure du courant (I) au sein des diodes en fonction de la tension (V) appliquée : $I = f(V)$;
- La mesure de la luminance visuelle (L_V) des diodes en fonction de la tension (V) appliquée: $L_V = f(V)$;
- Le calcul du rendement lumineux (η_L) et du rendement quantique externe (η_{ext}) des diodes en fonction de la tension (V) appliquée : $\eta_L = f(V)$ et $\eta_{ext} = f(V)$.

Les caractérisations optiques et électriques sont réalisées au moyen d'une sphère intégrante, associée avec le puissance-mètre optique « Newport-Power meter-model 1931 C® ». Un source-mètre « Keitley 2635A® » est utilisé pour alimenter l'OLED et pour mesurer le courant injecté. Un spectromètre « Ocean optics USB 2000® », utilisé pour mesurer le spectre d'électroluminescence des OLED. L'ensemble a été automatisé sous Labview®. Nous avons élaboré un logiciel à partir de Labview® afin de piloter les différents éléments optoélectroniques. Le banc de caractérisation est placé dans une boîte à gant sous azote, afin de s'affranchir au maximum de la dégradation des OLED par l'oxygène et par l'humidité ambiante.

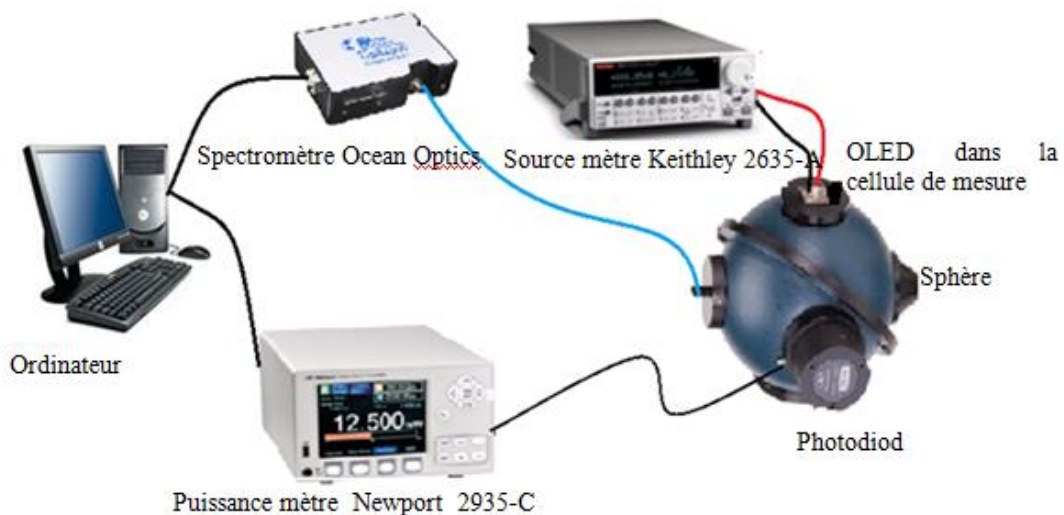


Figure 3.5 : Banc de caractérisation optique et électrique.

3.3.2 La structure générale de l’OLED multicouche utilisée

Afin d’étudier l’impact de différents matériaux qui sont utilisés pour la réalisation de l’OLED en microcavité Fabry-pérot, nous avons effectué des séries d’études sur des hétérostructures OLED hors cavité (sur des substrats de verre sans miroir diélectrique). Les figures 3.6.a et 3.6.b représentent respectivement la structure et le diagramme de bandes de l’OLED réalisée.

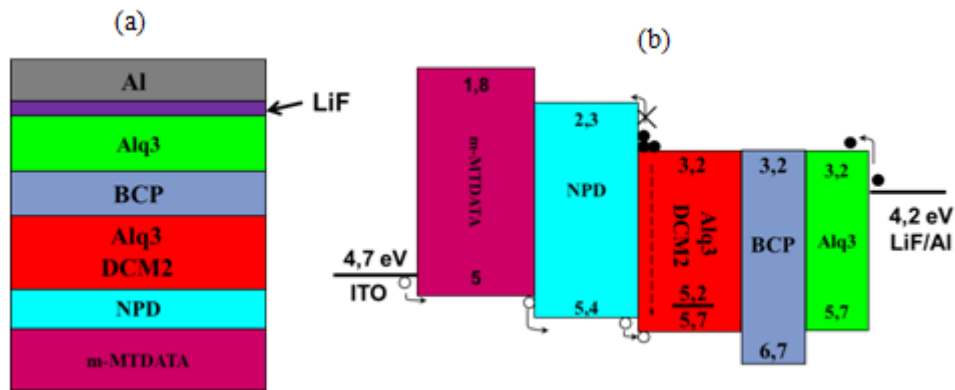


Figure 3.6 - (a) Représentation en couche superposée de l’hétérostructure.
(b) Diagramme énergétique.

3.3.2.1 Les couches d’injection et de transport des trous

Pour assurer une meilleure injection des trous de la part de l’anode d’ITO vers les couches organiques, on a recours à un matériau ayant un niveau HOMO relativement profond et proche du travail de sortie de l’anode d’ITO (4.7 eV à 4.9 eV) et une mobilité de trous importante. C’est le cas du m-MTDATA, que nous avons utilisé pour favoriser l’injection de charges positives. Le niveau « HOMO » du m-MTDATA est de 5 eV. Pour faciliter le transport des trous vers la couche émettrice on utilise une couche de α -NPB appelée couche de transport de trous. Elle se caractérise premièrement par un niveau d’énergie HOMO intermédiaire entre celui de la couche de m-MTDATA et la couche émettrice, et deuxièmement par une mobilité de trou relativement importante. La structure moléculaire du α -NPB et celle du m-MTDATA sont représentées sur la figure 3.7

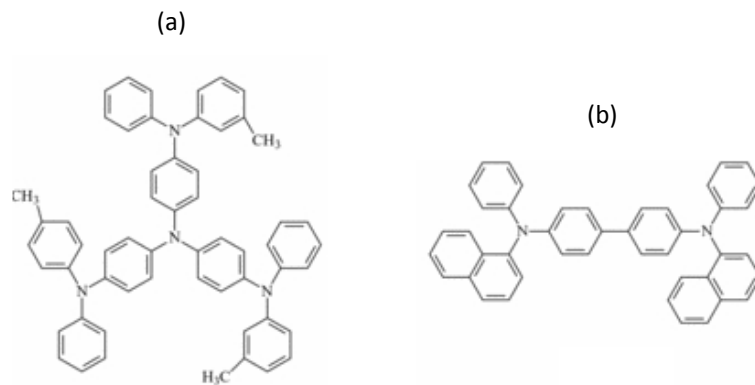


Figure 3.7- Schéma moléculaire du M-MTDATA (a) et du α -NPB (b).

Lors de l'optimisation de l'épaisseur de l'OLED, et pour pouvoir accorder la longueur d'onde de résonance à celle du pic d'émission de la couche émettrice, on sera amené à augmenter soit l'épaisseur de la couche d'injection soit la couche de transport de charges soit les deux de part et d'autre de la couche émettrice. Il est donc primordial d'étudier l'influence, sur les performances de l'OLED, d'une augmentation de l'épaisseur de la couche d'injection par rapport à la couche de transport.

Pour cela, nous avons réalisé une série d'OLED de différentes épaisseurs de couches de α -NPB et de m-MTDATA. L'épaisseur globale de ces deux étant fixée à 60 nm. Les résultats de caractérisation de ces OLED sont affichés dans la figure 3.8.

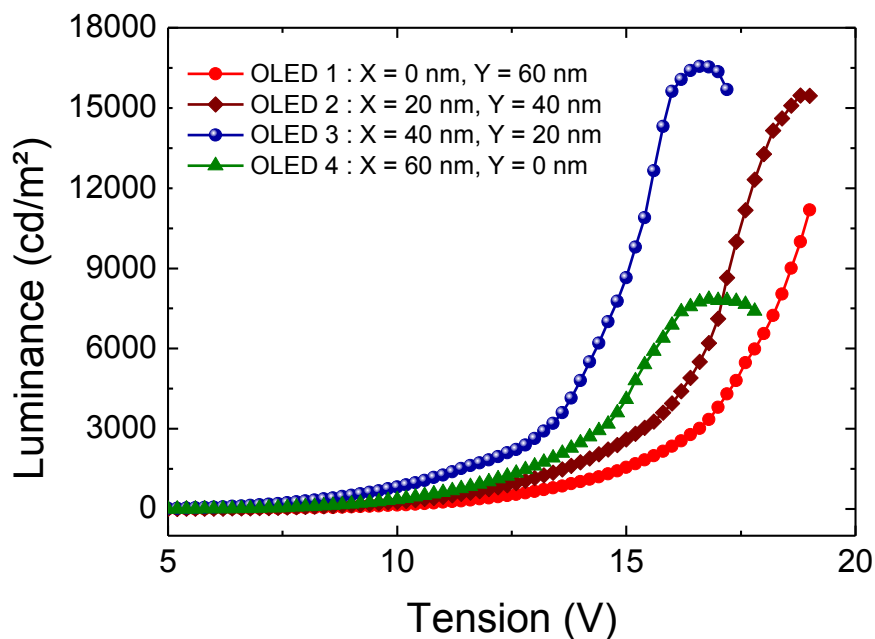


Figure 3.8 – Caractéristique $L=f(V)$, avec variation de l'épaisseur de m-MTDATA (X) et celle de NPB (Y). Structure de l'OLED : m-MTDATA(X nm) / NPB(Y nm) / AIQ3 :DCM2@1%(30nm) / AIQ3(30nm) LiF(2nm) / Al(100nm).

La figure 3.8 ci-dessus montre les caractéristiques $L = f(V)$ (luminance en fonction de la tension appliquée) pour différentes hétérostructures organiques, en jouant sur l'épaisseur des couches d'injection et de transport des trous. On observe que sans la présence de m-MTDATA (OLED 1, courbe rouge), le seuil est particulièrement élevé. Cela peut s'expliquer par le fait que la barrière de potentiel à l'interface ITO/ α -NPB est trop importante, et qu'il est nécessaire d'avoir un champ élevé pour que les trous puissent franchir cette barrière. La présence de la couche de m-MTDATA est donc essentielle. On observe également que plus l'épaisseur de la couche de α -NPB est importante, plus le seuil augmente (OLED 2 & OLED 3, courbes bordeaux et bleue, respectivement). Cela s'explique par le fait que le α -NPB a une valeur de mobilité des trous μ_0 plus faible en comparaison du m-MTDATA, $\mu_0 \sim 1,74 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le m-MTDATA [Staudigel, 1999], et de $\mu_0 \sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour le α -NPB [Choi, 2013]. Néanmoins le α -NPB assure le transport de trous vers la couche émettrice grâce à son niveau d'énergie HOMO intermédiaire entre le niveau HOMO du m-MTDATA et celui d'Alq3, comme le montre le diagramme énergétique de la figure 6(b). En effet, on peut observer sur la figure 3.8 que l'absence de α -NPB dans l'hétérostructure fait chuter la luminance d'un facteur 2. Ceci est dû à une mauvaise injection des charges à l'interface m-MTDATA / Alq3, à cause d'une barrière énergétique trop importante. Afin d'atteindre les épaisseurs requises sans pénaliser les performances de l'OLED en microcavité, on augmentera seulement l'épaisseur de la couche de m-MTDATA, en fixant l'épaisseur de α -NPB à une valeur inférieure à 20 nm sous peine de rendre l'OLED trop résistive.

3.3.2.2 La couche émettrice

La couche émettrice est un système dit « Guest-Host », composé de la matrice d'Alq3 (Aluminum (III) tris(8-hydroxyquinolate)) et du dopant, le DCM2 (4-(dicyanomethylene) -2-methyl -6-(p-dimethylaminostyryl) -4H-pyran). La couche d'Alq3 est aussi une couche de transport des électrons ce qui permet leur transport jusqu'à l'interface Alq3 : DCM2 / α -NPB. La barrière de potentiel entre la bande HOMO d'Alq3 : DCM2 et celle du α -NPB permet le confinement des électrons au sein de la couche d'Alq3. La zone de recombinaison est donc située dans la couche d'Alq3 et plus précisément à partir de l'interface Alq3/ α -NPB.

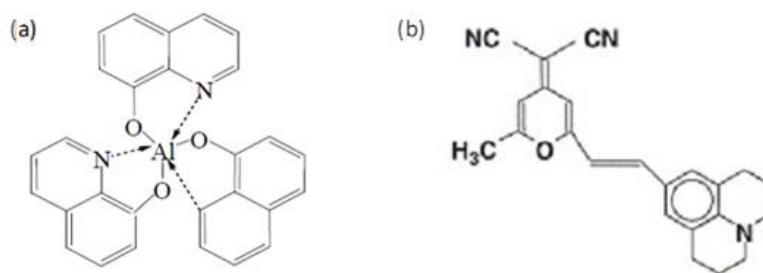


Figure 3.9 - Schéma moléculaire de l'Alq3 (a) et du DCM2 (b).

Le DCM2 comme la plupart des colorants organiques souffrent des interactions entre les molécules du colorant, ce qui conduit à l'extinction (quenching) des excitons (exciton-exciton quenching) (cf. 1.1.7) qui peuvent être notablement réduits en introduisant des bras espaceur dans la structure moléculaire, afin d'isoler les molécules dopantes dans une matrice hôte, et de réduire ainsi les annihilations non radiatives. Dans tous les cas, la concentration du colorant est typiquement inférieure à 5%. Ce processus de dopage permet de séparer et optimiser les fonctions (transport et émission) dans la couche émissive et ainsi d'améliorer son efficacité et sa stabilité.

Pour pouvoir réaliser un système Guest-Host efficace, deux conditions doivent être satisfaites pour assurer un transfert d'énergie « efficace » entre les molécules « Guest » et les molécules « dopantes » :

- Le spectre d'émission de la molécule hôte doit se superposer au maximum avec le spectre d'absorption du dopant. Plus le chevauchement est important, plus le transfert d'énergie est efficace.
- La concentration de dopant doit être bien ajustée. Une faible concentration conduit à un transfert d'énergie peu efficace, cependant une concentration élevée peut augmenter dramatiquement l'extinction des excitons (singlet-singlet quenching) et diminuer ainsi l'efficacité de l'OLED.

Une caractéristique de ce système Alq3:DCM2 est le transfert d'énergie de type Förster très efficace résultant des chevauchements importants entre le spectre d'émission de la matrice et le dopant. Pour obtenir le spectre d'absorption de chaque matériau nous avons déposé une fine couche de 20 nm sur un substrat de quartz, les mesures sont ensuite effectuées en utilisant un spectrophotomètre Varian « Cary 100 UV-Vis® ». La structure moléculaire de la molécule d'Alq3 et celle de DCM2 sont présentées dans la figure 3.10.

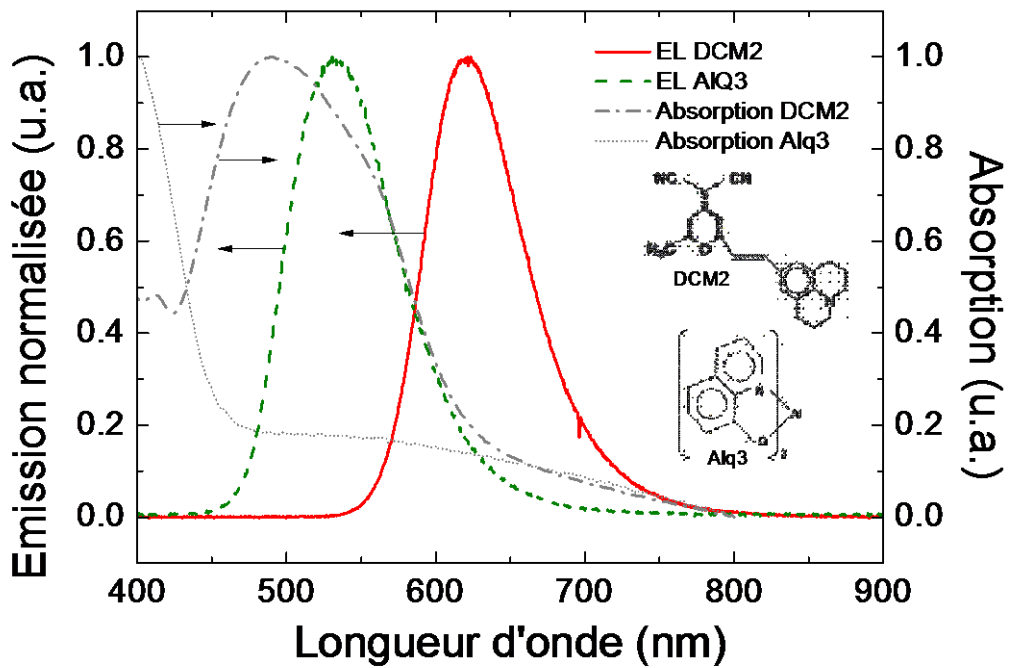


Figure 3.10 - Spectres d'émission et d'absorption de l'Alq3 et du DCM2 respectivement.

Pour optimiser le taux de dopage du DCM2 dans la matrice d'Alq3, nous avons réalisé différentes OLED avec des concentrations de DCM2 allant de 1 % à 4 %.

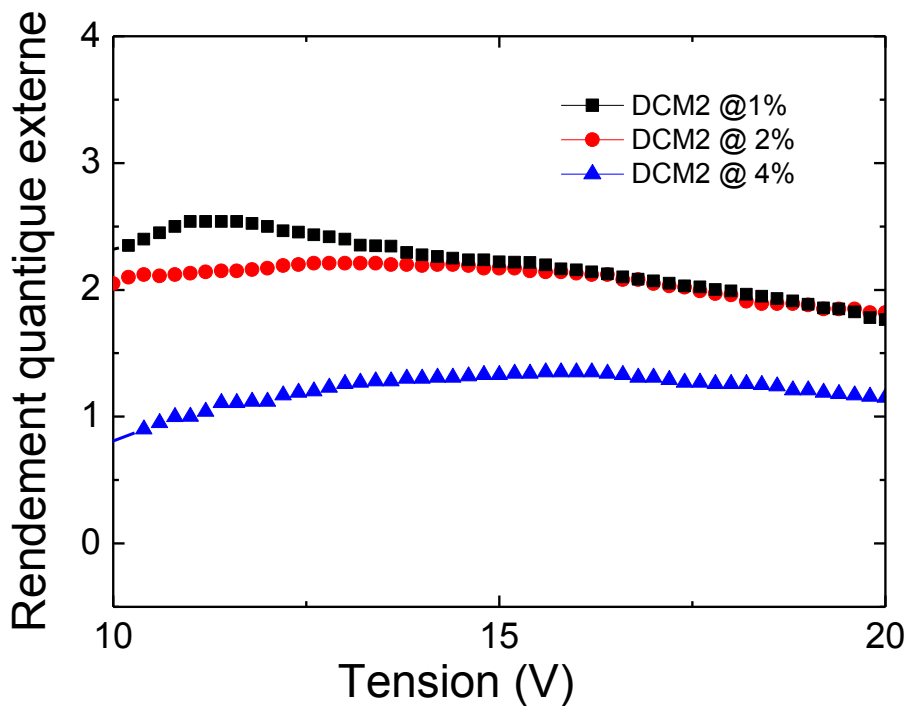


Figure 3.11 - Rendement quantique externe d'OLED selon le pourcentage de dopage du DCM2 dans la matrice d'Alq3 (m-MTDATA(50nm) / NPB(15nm) / Alq3-DCM2(@ X %) / Alq3(30nm) / Lif(2nm) / Al(100nm)).

La figure 3.11 montre le rendement quantique des OLED en fonction de leur taux de dopage de DCM2 dans la matrice d'Alq3. Le rendement quantique externe est le rapport du nombre de photons produit sur le nombre de charges électroniques injectées. Nous pouvons observer qu'un rendement quantique de 2,5% est atteint avec un dopage de 1 %, tandis qu'un dopage de 4 % donne un rendement quantique externe de 1,6 %, au mieux. Typiquement, des taux de DCM2 de 1 % à 2% sont nécessaires pour avoir un transfert efficace d'énergie des molécules d'Alq3 vers les molécules de DCM2 [Uddin, 2010]. Avec cette même série d'échantillons, nous avons également procédé à des mesures de spectres d'émission des OLED réalisées, dont les résultats sont rapportés sur la figure 3.12.

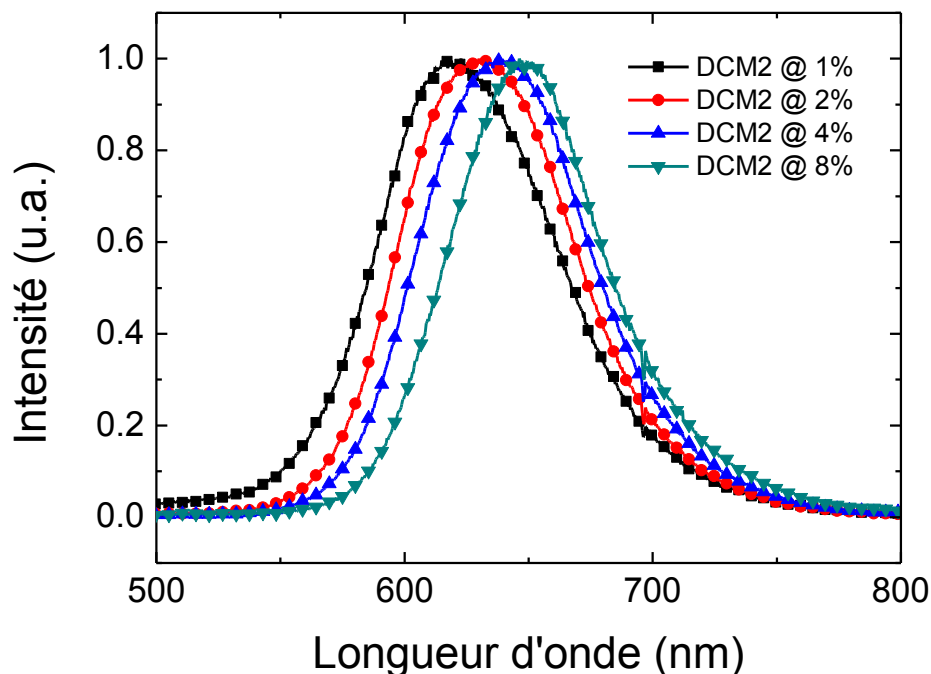


Figure 3.12 - Spectre d'électroluminescence de l'OLED selon le pourcentage de dopage du DCM2 dans la matrice d'Alq3 (m-MTDATA(50nm) / NPB(15nm) / Alq3-DCM2@X%(30nm) / Alq3(30nm) / Lif(2nm) / Al(100nm)).

D'après la figure 3.12, on remarque qu'une concentration de 1 % est suffisante pour inhiber l'émission provenant de l'Alq3, l'émission provient uniquement des molécules de DCM2. On observe également que plus le taux de dopage du DCM2 est important, plus le spectre se décale vers des longueurs d'onde plus élevées. Bulovic *et al.* furent les premiers à décrire ce phénomène de décalage vers le rouge du spectre d'émission du DCM2 dans l'Alq3. Ce décalage d'énergie est expliqué par l'auto-polarisation des molécules dopantes par des interactions de type dipôle/dipôle [Bulovic, 1998]. Ainsi, plus les molécules dopantes sont à concentration élevée, plus ces molécules sont proches, et plus le champ électrique local augmente entre elles. D'après Bulovic *et al.*, cette perturbation du champ tend à décaler le spectre d'émission du DCM2 vers des énergies plus faibles.

3.3.2.3 La couche de blocage des trous

De nombreuses études sur les OLED introduisent dans l'hétérostructure une couche de BCP (2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phenanthroline) [Hwang, 2005] [Narayan, 2013]. Ce matériau a la particularité d'avoir un niveau LUMO similaire à celui de l'Alq3 ($E=3,2$ eV), mais un niveau HOMO significativement plus bas ($E=6,7$ eV), permettant de créer un confinement des trous au sein de la couche émettrice. Au niveau LUMO, les barrières de potentiel à chacune des interfaces sont faibles et les électrons transitent facilement de la couche ETL (« Electron Transporting Layer ») vers la couche HBL, puis vers la couche émettrice. Ils peuvent alors se recombiner dans la couche émettrice, avec les trous retenus à l'interface couche émettrice / BCP, et émettre les photons. Cette couche de blocage permet ainsi de forcer les recombinaisons électron-trou dans la couche émettrice, et d'éviter une luminescence dans les couches suivantes (l'Alq3 dans notre cas).

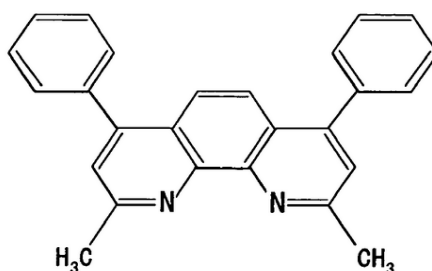


Figure 3.13 - Schéma moléculaire du BCP.

3.3.2.4 La couche de transport des électrons

L'Alq3 (tri (8-hydroxyquinolate) d'Aluminium) étant un matériau émetteur de type n, nous l'utilisons en tant que couche de transport des électrons (ETL Electron Transport Layer). La figure 3.14 montre la structure moléculaire de ce matériau. L'épaisseur optimale de la couche d'Alq3 sera étudiée en fonction des performances des OLED en microcavités.

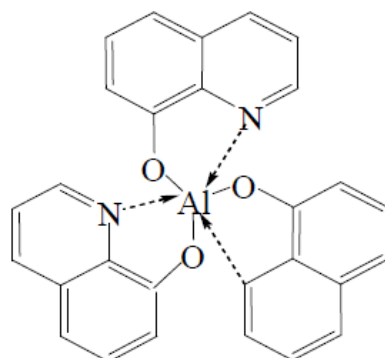


Figure 3.14 - Schéma moléculaire de l'Alq3.

3.3.2.5 La cathode

Le choix de la cathode selon la valeur de son travail de sortie est primordial. Compte tenu du niveau LUMO de la plupart de matériaux organiques utilisés pour transporter les électrons, le travail de sortie de la cathode doit être faible (la cathode doit être un matériau fortement réducteur). Dans les OLED multicouches, en particulier celles de Tang *et al.* [Tang, 1987], la cathode a été réalisée à partir d'un alliage Mg:Ag, dans des proportions de 10:1. L'électrode, d'une épaisseur de 200 nm, était réalisée par évaporation sous vide à partir de deux sources séparées. Burroughes *et al.* [Burroughes, 1990] ont utilisé, pour réaliser les premières OLED polymères, une cathode en aluminium, un dépôt d'argent et de magnésium évaporés simultanément ou du silicium amorphe hydrogéné obtenu par projection radiofréquence. Par la suite, les cathodes ont été fabriquées avec des compositions métalliques plus simples.

métal	Ag	Al	Au	Ca	Cu	In	Mg	Nd
Ø (eV)	4,26	4,28	5,9	2,9	4,65	4,12	3,7	3,2

Tableau 1 : Potentiel de sortie des principaux métaux utilisés pour la réalisation des cathodes [Handook of Chemistry 1988].

En raison de son travail de sortie le calcium est le métal qui offre les meilleures performances et il a été largement utilisé par plusieurs groupes de recherches [Braun, 1982]. Cependant, puisque le calcium est un métal fortement réducteur, il est sujet à une oxydation très rapide et néfaste pour les phénomènes d'électroluminescence lorsqu'il est exposé à l'air. En 1997, Jabbour *et al.* [Jabbour, 1997] furent les

premiers a utiliser une cathode de LiF/Al qui offre des performances similaires à ceux de la cathode de calcium mais beaucoup moins sensible à l'air. Par conséquent, une fine couche de LiF (quelques Å) déposée entre Al et la couche organique offre des caractéristiques I-V et des rendements de luminescence meilleurs que ceux dans les OLED avec l'Al seulement [Shaheen, 1998]. Plusieurs mécanismes ont été proposés [Park, 2001][Wang, 2004][Zhang, 2010][Brabec, 2002] pour expliquer la fonction de cette couche de LiF:

- Formation de dipôles menant à une courbure favorable du niveau du vide entre la couche organique et l'aluminium [Yang, 2001].
- Amélioration de l'injection des électrons par effet tunnel grâce aux propriétés isolantes de cette couche très mince [Hung, 1997].
- L'ajout de LiF fait diminuer le niveau de travail de sortie de la cathode à 2.9 eV, au lieu de 4,2 eV avec l'aluminium seul [Mu, 2007].
- Protection de la couche organique des atomes chauds d'aluminium durant le dépôt thermique [Greczynski, 2000].

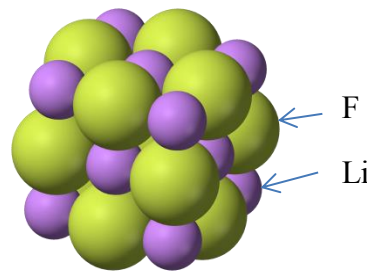
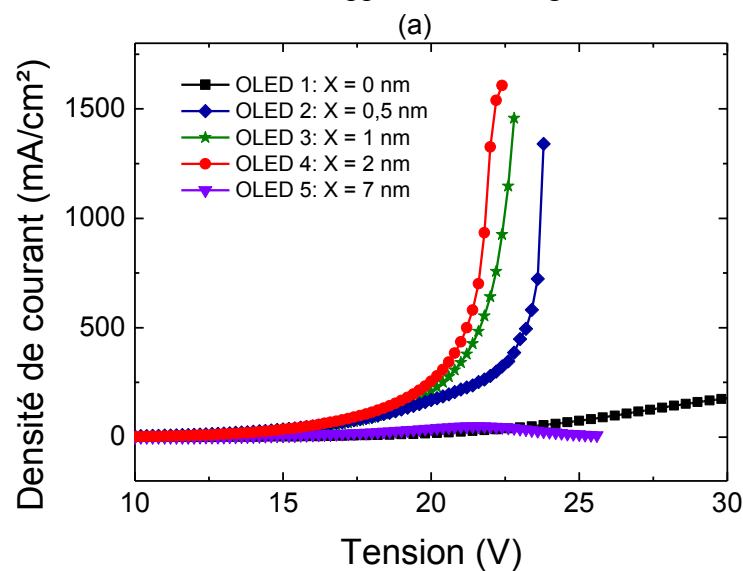


Figure 3.15 - Structure atomique du Fluorure de Lithium (LiF).

Afin d'améliorer l'injection des électrons à l'interface Aluminium/Alq3, nous avons réalisé une série d'OLED en faisant varier l'épaisseur de la couche de LiF de 0 nm à 7 nm. Les résultats de cette étude sont rapportés sur la figure 3.15.



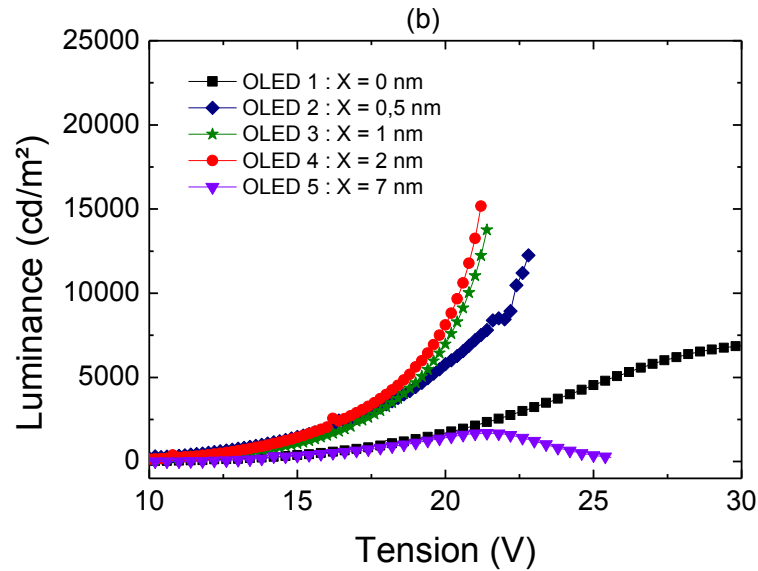


Figure 3.16- Caractérisation en luminance de l'impact de la couche de LiF en densité de courant (m-MTDATA(40 nm) / NPB(20 nm) / Alq3:DCM@X%(30 nm) / Alq3(10 nm) / **LiF(X nm)** / Al(100 nm)).

Les résultats de caractérisations de ces OLED sont affichés sur la figure 3.16. Les caractéristique $J = f(v)$ présentées sur la figure 1.15-(a) montrent que l'insertion d'une couche très fine de LiF (1 nm à 2 nm) est susceptible d'augmenter sensiblement la densité de courant maximale, elle est de 1500 mA/cm² dans le cas d'une cathode LiF/Al utilisant une couche de LiF de 2 nm contre 200 mA/cm² pour une cathode d'Al. Le tracé de la caractéristique $L = f(v)$ montre une évolution similaire que celle de la densité de courant ; La luminance crête a été multipliée par un facteur 3 (augmentation de 5000 cd/cm² dans le cas d'une cathode sans LiF à 15 000 cd/cm² pour une cathode d'Al/LiF). Le LiF a permis aussi de faire baisser le seuil de fonctionnement (la tension à laquelle la luminance est égale à 1 cd/m²) jusqu'à 4,6 V. Lorsque l'épaisseur du LiF est de 7 nm, les performances de l'OLED sont largement dégradées. Dans la suite, nous utilisons une couche de LiF de 2 nm.

3.3.3 Etude du phénomène de résonance dans l’OLED en $\frac{1}{2}$ cavité

Comme nous l’avons mentionné au début de ce chapitre, l’épaisseur de l’hétérostructure de l’OLED joue un rôle décisif sur la longueur d’onde de résonance de la cavité Fabry-Pérot. La longueur d’onde de résonance d’une cavité Fabry-Pérot peut être estimée à partir de la formule suivante [Jean, 2002] :

$$\frac{m\lambda_{res}}{2} = \sum_i n_i d_i + P_M + P_D \quad (3.1)$$

Avec m l’ordre de la microcavité, n_i , d_i et $n_i d_i$ sont l’indice effectif, l’épaisseur géométrique et l’épaisseur optique de chaque couche organique entre les deux miroirs, respectivement. P_M et P_D sont la profondeur de pénétration dans les miroirs métalliques et diélectriques, respectivement. Pour mieux choisir les épaisseurs des couches organiques, il est judicieux de connaître la profondeur de pénétration dans le miroir diélectrique et celle dans le miroir métallique. Dans les deux paragraphes suivants nous allons étudier chacun de ces deux derniers paramètres (P_M et P_D).

3.3.3.1 Profondeur de la pénétration du champ optique dans une fine couche d’aluminium

Une couche métallique dans une microcavité est généralement considérée comme un conducteur parfait, et le champ électrique ne peut pas y exister et donc il est nul. Il y a un nœud exactement au niveau de l’interface diélectrique/métallique. Dans notre cas, pour pouvoir, à la fois, diminuer l’absorption dans la $\frac{1}{2}$ cavité et collecter la lumière du côté de la cathode, nous avons choisi d’utiliser une couche d’aluminium d’épaisseur 20 nm, dite semi-transparente, au lieu de 100 nm à 200 nm dans une OLED conventionnelle. Dès lors, avec une couche métallique aussi mince, la profondeur de pénétration du champ électrique dans la couche métallique, qui est définie comme la distance entre l’interface diélectrique / métal et le premier nœud à l’intérieur du métal, ne peut pas être négligée.

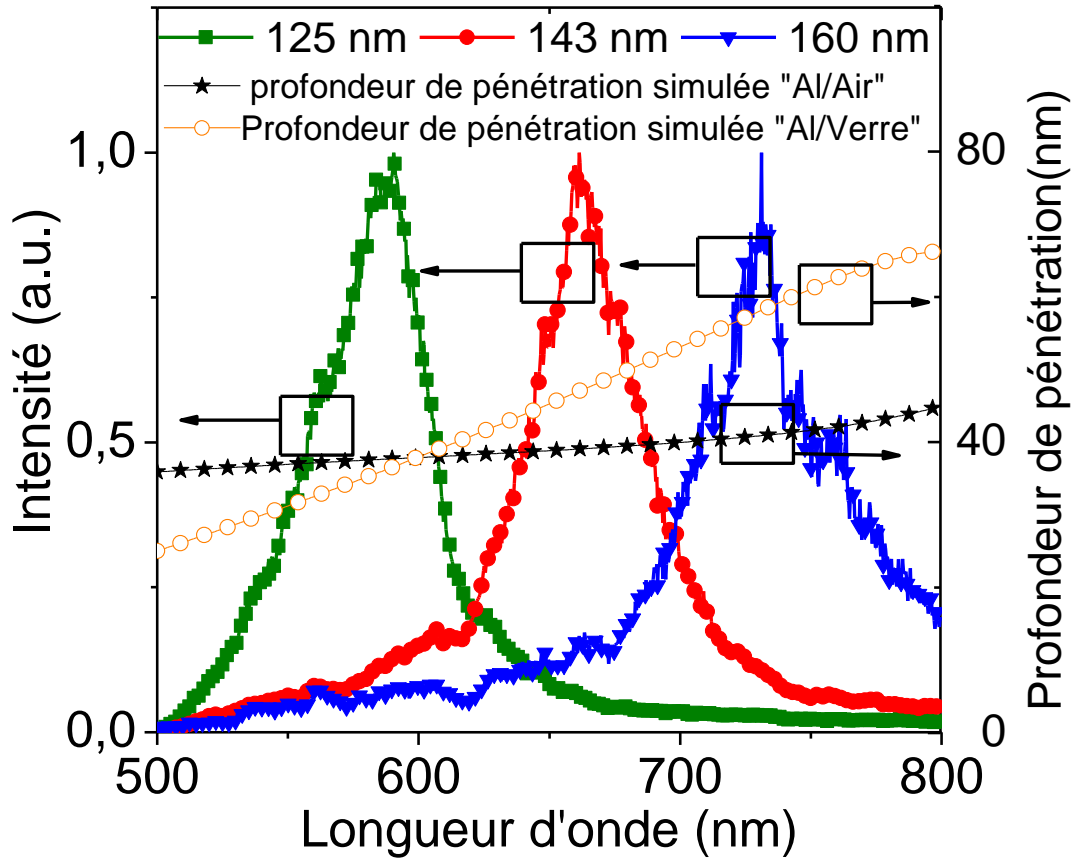


Figure 3.17: Les spectres de transmission mesurée des différentes de microcavités ayant une structure de verre / Al (20 nm) / Alq3 (x nm) / Al (20 nm) en changeant l'épaisseur de la couche d'Alq3: (■) Alq3 = 125 nm, (●) Alq3 = 143 nm, (▼) Alq3 = 169 nm. La profondeur de pénétration simulée par rapport à la longueur d'onde: (★) Alq3/Al (20 nm)/air et (○) Alq3/Al (20nm) / verre .

Pour calculer la profondeur de pénétration du champ optique dans 20 nm d'Al, nous avons réalisé trois microcavités comprenant: un substrat de verre / Al (20 nm) / Alq3 (125 nm, 150 nm et 165 nm, respectivement) / Al (20 nm) et étudié leurs spectres de transmission. Nous avons choisi le matériau Alq3 en raison de la faible dispersion de son indice de réfraction ($n = 1,7$) dans le domaine des longueurs d'onde étudiées (500 nm - 800 nm). Un laser de type super-continuum à large spectre a été utilisé pour éclairer les échantillons du côté du substrat de verre. Le signal de sortie émis (ou transmis) par chaque cavité a été observée du côté Al / air. Les spectres de transmission de ces trois cavités sont présentés sur la figure 3.17. La microcavité réalisée à partir de 125 nm d'épaisseur (respectivement 143 nm et 160 nm) d'Alq3, et présente un pic de résonance à 590 nm (respectivement 660 nm et 731 nm). La profondeur de pénétration dans la couche métallique d'aluminium (de 20 nm d'épaisseur) est calculée en utilisant l'équation (3.1), et en remplaçant le terme P_D par P_M (les microcavités réalisées contiennent deux miroirs métalliques) et les λ_{res} par la longueur d'onde de résonance mesurée pour chaque microcavité. En conséquence, la profondeur de pénétration du champ optique dans le miroir d'Al (P_M), calculée à

partir de ces trois cavités est pratiquement inchangée dans la région des longueurs d'onde observées et elle est égale à 41 nm à la longueur d'onde de 590 nm (43 nm à la longueur d'onde de 660 nm, et 45 nm à la longueur d'onde de 731 nm). Les courbes de la figure 3.17 marqués par des $-*$ et en $-o-$ représentent la profondeur de pénétration d'une couche de 20 nm d'Al simulée à partir du modèle théorique présenté au chapitre 1. La courbe en $-*$ et en $-o-$ montrent que la profondeur de pénétration du champ optique à l'interface al/Air et Al/Verre est presque la même autour de 600 nm et elle est égale à 42 nm. La profondeur de pénétration simulée est en bon accord avec celle mesurée.

3.3.3.2 Profondeur de pénétration dans le miroir diélectrique

Pour estimer la profondeur de pénétration dans le miroir diélectrique, nous avons effectué des simulations sur une structure composée d'une couche d'Alq3 sur un miroir diélectrique déposée sur un substrat de verre. La source de la lumière est placée dans la couche Alq3 à l'interface avec le miroir diélectrique. La variation de P_D simulée en fonction de la longueur d'onde est présentée sur la figure 3.18. D'après cette figure on remarque que P_D varie sensiblement en fonction de la longueur d'onde. Cette variation est quasi-linéaire dans l'intervalle [550 nm, 710 nm]. Cette régression linéaire est donnée par :

$$P_{DBR} = 0,24 \lambda + 524 \quad (3.2)$$

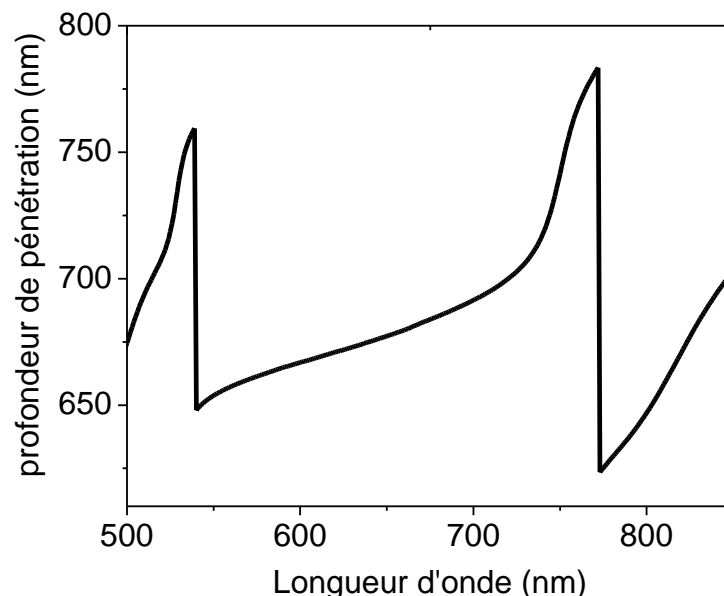


Figure 3.18 - profondeur de pénétration simulée du miroir diélectrique (Alq3/miroir diélectrique/ substrat de verre) en fonction de la longueur d'onde.

Pour concevoir une microcavité, dont la fréquence de résonance est comprise entre 550 et 700, une profondeur de pénétration légèrement supérieure à λ devrait être prise en compte. En y ajoutant la profondeur de pénétration dans le miroir d'aluminium et l'épaisseur de l'hétérostructure OLED, on peut s'attendre à avoir une microcavité d'ordre 3 ou plus.

3.3.3.3 Influence de l'épaisseur de l'hétérostructure OLED sur la longueur d'onde de résonance de la microcavité

D'après les différentes études menées dans le paragraphe II, nous avons choisi une hétérostructure OLED composée d'ITO (76 nm) / m-MTDATA / NPB (30 nm) / Alq3:DCM2 (30 nm) / BCP (10 nm) / Alq3 / LiF / Al. L'épaisseur de la couche d'Alq3 et celle de m-MTDATA seront choisies en fonction de la longueur d'onde de résonance de la microcavité. Comme nous venons de le démontrer dans le paragraphe précédent, la profondeur de pénétration du champ optique dans le miroir d'aluminium ne change que faiblement en fonction de la longueur d'onde (dans la plage 550 - 800 nm), ce qui n'est pas le cas, comme précisé ci-dessus, pour la profondeur de pénétration dans le miroir diélectrique. En conséquence, pour les OLED en microcavité, et afin d'obtenir une émission efficace, nous allons fixer l'épaisseur des couches organiques situées entre la zone de recombinaison et la cathode, notée e_h , de manière à obtenir un ventre du champ (à la longueur d'onde de résonance) au niveau de la zone de recombinaison. Dans la structure utilisée, la zone de recombinaison se trouve à l'interface α -NPB / Alq3:DCM2 mais du côté d'Alq3:DCM2.

Compte tenu de la profondeur de pénétration dans le miroir d'aluminium, l'épaisseur de la couche d'Alq3 est fixée à 25 nm de sorte que l'épaisseur e_h est prise égale à 65 nm. L'épaisseur optique est donc donnée par $e_h \cdot n_o = 65 \cdot 1,7 = 105$, où n est l'indice de réfraction des couches organiques (souvent considéré égale à 1,7).

L'épaisseur optique de e_h (105 nm) constitue avec la profondeur de pénétration de l'aluminium (~ 41 nm) une épaisseur quart d'onde au pic d'émission à (605 nm) de la couche Alq3:DCM2. On ajuste ensuite la longueur d'onde de résonance de la microcavité en faisant varier l'épaisseur de la couche de m-MTDATA de 10 nm à 70 nm. Nous avons aussi réalisé une OLED hors cavité (OLED de référence) ayant la même hétéro-structure que la microcavité OLED de 125 nm d'épaisseur (l'épaisseur de la couche m-MTDATA est de 30 nm). L'OLED de référence a été déposée dans les mêmes conditions, en utilisant un substrat de verre recouvert d'une couche d'ITO, et terminée par une cathode de 100 nm d'aluminium.

La figure 3.19 représente les spectres électroluminescences des OLED obtenus du côté de la couche d'aluminium (à travers le miroir Al). La mesure a été effectuée en incidence normale du côté de la couche d'aluminium, au moyen d'un spectromètre

de type Ocean Optics USB2000®, dont la fibre a été placée à 1 cm de l'échantillon

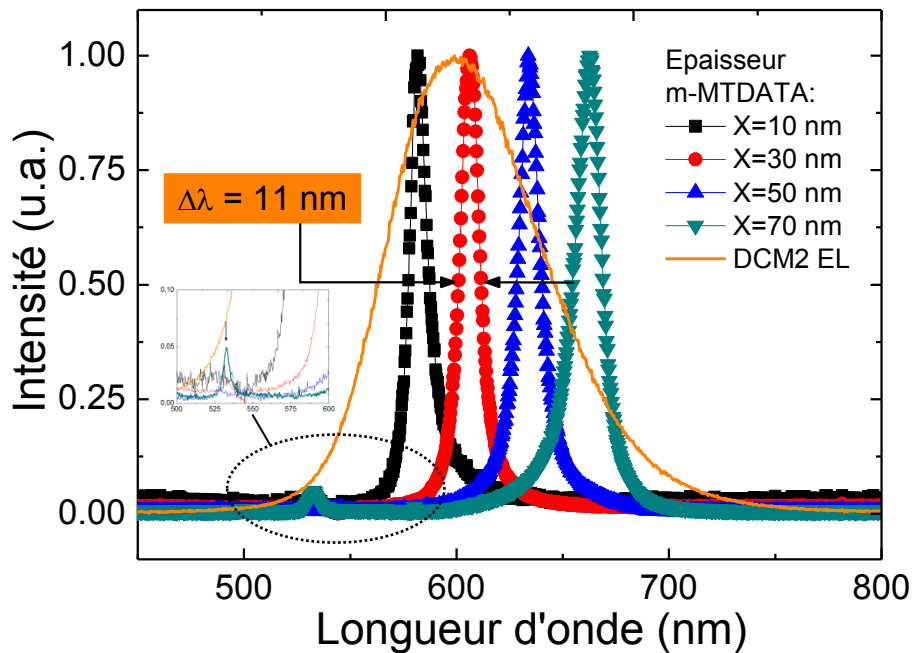


Figure 3.19 - Spectre d'émission fonction de la taille de la cavité. Structure de l'OLED : m-MTDATA (X nm) / NPB (30 nm) / Alq3:DCM2@1% (30 nm) / BCP (10 nm) / Alq3 (25 nm) / Lif (2 nm) / Al(20 nm).

Les spectres d'électroluminescence des OLED en microcavité présentent un pic fin de 11 nm de largeur à mi-hauteur (FWHM = 11 nm), correspondant à un facteur de qualité $Q = 55$ centré à la longueur d'onde de résonance ; ce qui indique un rétrécissement significatif de spectre d'émission par rapport à celui de l'OLED de référence (FWHM = 80 nm, $Q = 7,7$). En modifiant l'épaisseur du m-MTDATA de 10 nm à 70 nm, ce qui correspond à une épaisseur globale de l'hétérostructure OLED allant de 105 nm à 165 nm, le pic de résonance se déplace de 582 nm à 663 nm. On obtient une résonance à 606 nm avec une OLED ayant une épaisseur totale de 125 nm (épaisseur m-MTDATA = 30 nm)

Un deuxième pic à 530 nm apparaît sur le spectre d'électroluminescence des OLED ayant 165 nm d'épaisseur, qui peut s'expliquer en tenant compte de la profondeur de pénétration importante dans le miroir diélectrique. L'ordre effectif de la microcavité (équation 3.1) est donné par $m_{eff} = m_0 + m$, où m_0 est le nombre de mode dans l'hétérostructure organique et la profondeur de pénétration dans le miroir métallique. « m » est le nombre de modes supplémentaires dus au miroir diélectrique. Dans notre cas, l'épaisseur de l'hétérostructure correspond à un $m_0 = 1$. Pour le miroir diélectrique, vue la profondeur de pénétration de ce dernier, nous nous attendons à un nombre de mode $m=2$. Et donc, le nombre de mode effectif total est $m_{eff} = 3$. Dans le cas de l'OLED à 165 nm d'épaisseur, l'épaisseur optique de la microcavité (les

profondeurs de pénétrations comprises) est trop longue, ce qui conduit au chevauchement de deux modes résonants avec le spectre de l'électroluminescence d'Alq3 :DCM2. En utilisant l'équation 3.1, le premier mode à 583 nm est d'ordre 4, le second mode à 663 nm est d'ordre 3.

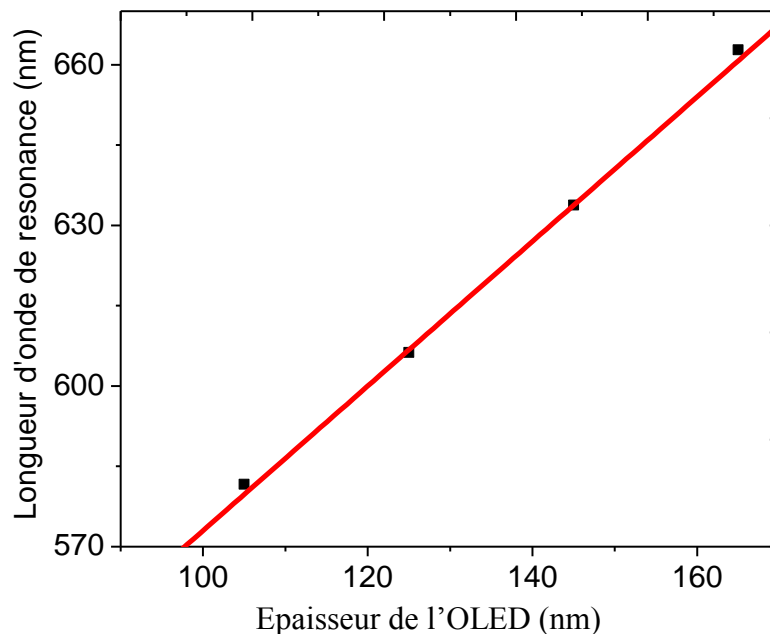


Figure 3.20 - Pic d'émission de la $\frac{1}{2}$ cavité en fonction de la taille de l'hétérostructure organique.

La variation de la longueur d'onde de résonance de la microcavité en fonction de l'épaisseur OLED est montrée sur la figure 3.20. On peut remarquer qu'il existe une régression linéaire entre la longueur d'onde de résonance et l'épaisseur de l'OLED. Cette information est particulièrement importante pour la suite des travaux portant sur la cavité complète. En effet, pour obtenir une émission laser, il est nécessaire que la cavité optique composée d'un miroir diélectrique et d'un miroir d'Al soit dimensionnée de façon à faire correspondre cette résonance avec celle qu'engendrera la cavité diélectrique/diélectrique.

3.3.3.4 Etude du diagramme de rayonnement

Afin de procéder à la caractérisation angulaire des OLED en $\frac{1}{2}$ cavité, nous plaçons l'OLED sur un support rotatif angulairement gradué. Une fibre optique, reliée à un spectrophotomètre Ocean Optics USB 2000®, est positionnée à 1 cm de l'OLED du côté de la cathode, permettant l'acquisition spectrale pour chaque angle. Le spectre d'émission de la microcavité OLED d'épaisseur 125 nm a été étudié en fonction de l'angle d'observation par rapport à l'incidence normale (0°) (figure 3.21-(a)). La longueur d'onde de résonance se décale continuellement vers le vert avec

l'augmentation de l'angle d'observation comme prévu à partir de la condition d'interférence. Pour chaque angle, une onde stationnaire existe et crée une résonance à une longueur d'onde différente. La résonance de sélection au niveau de chaque angle est proportionnelle à la courbe de gain d'émission spontanée Alq3/DCM2 et à la réflectivité du miroir diélectrique selon l'angle d'observation et de la longueur d'onde de résonance.

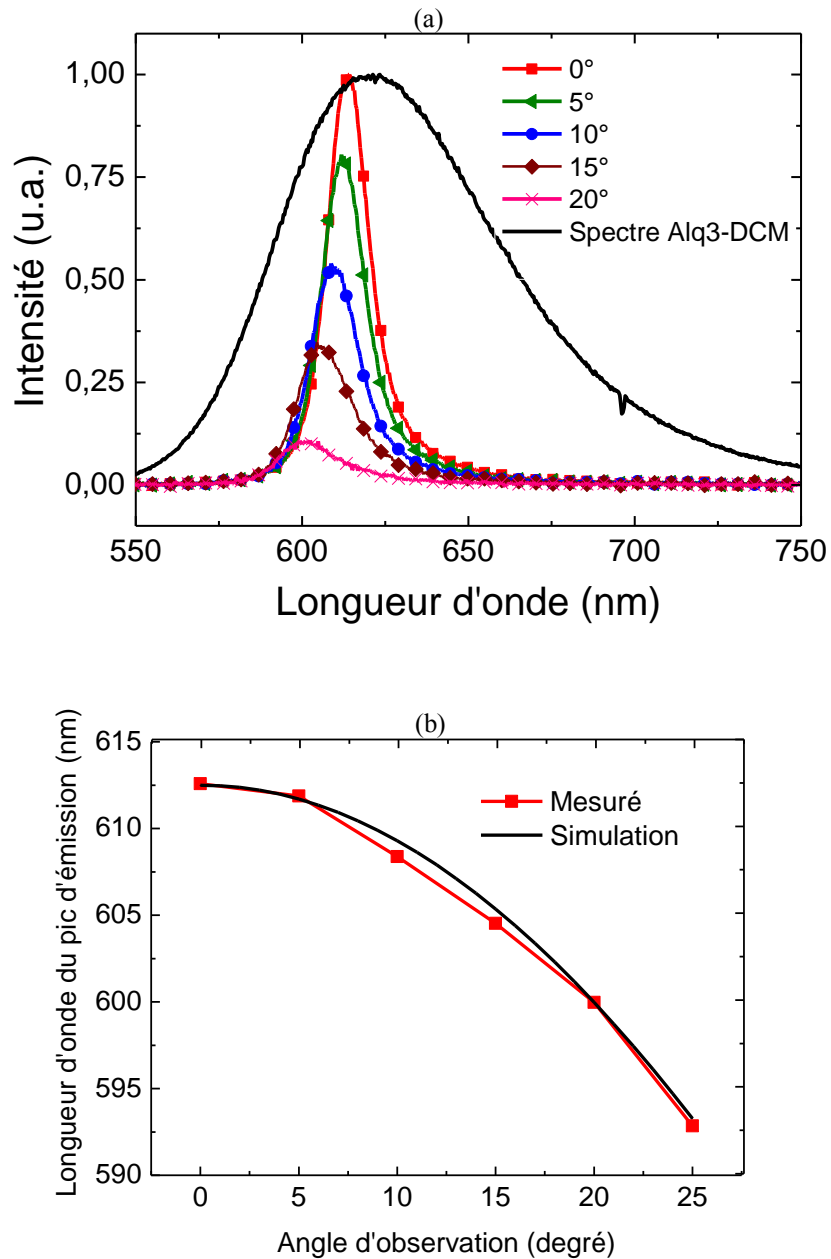


Figure 3.21 - (a) Spectre de transmission à différents angles d'observation-(b) pic d'émission en fonction de l'angle d'observation.

Les figures 3.21(a) et 3.21(b) montrent la caractérisation du pic d'émission suivant différents angles d'incidence de 0° à 25°. Sur la figure 3.21(a), tous les spectres sont normalisés par rapport au pic d'émission à 0°. On observe que la longueur d'onde de

résonance privilégiée est en incidence normale, car c'est à cette incidence que la réflexion du miroir et le confinement optique sont maximaux. On remarquera qu'à chaque angle est observé un rétrécissement spectral, se justifiant par le fait que pour tout angle on retrouve une onde stationnaire longitudinale, en accord avec la formule ci-dessous [Langner, 2011] :

$$\lambda_{mode_{long}}(\theta) = 2n_c L_c \cos(\theta) = \lambda_{\theta=0^\circ} \sqrt{1 - \frac{\sin^2(\theta)}{n_c^2}} \quad (4.3)$$

n_c : indice de réfraction
 L_c : épaisseur de couche
 θ : angle d'incidence

La figure 3.21-(b) montre la variation du pic de résonance en fonction de l'angle d'observation. Les résultats expérimentaux concordent bien avec les résultats théoriques calculés à partir de l'équation précédente.

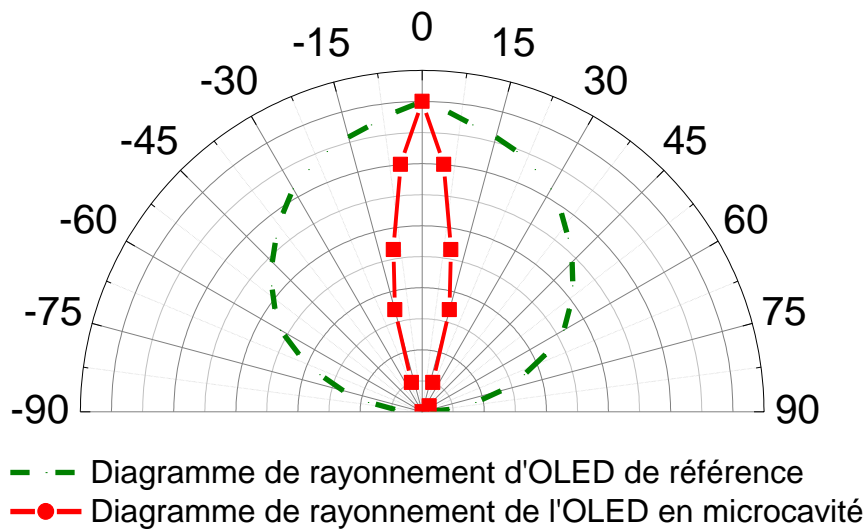


Figure 3.22 - Diagramme de rayonnement de l'OLED en microcavité et celui de l'OLED de référence.

Les diagrammes de rayonnement de l'OLED en microcavité et celui de l'OLED hors microcavité sont affichés sur la figure 3.22, mesuré via une fibre optique sur une platine de rotation. Le diagramme de rayonnement montre la variation de la puissance émise en fonction de l'angle d'observation. Tandis que l'émission dans le cas d'une OLED hors cavité est Lambertienne, le diagramme de rayonnement de l'OLED en microcavité montre une directivité selon l'axe perpendiculaire à la microcavité. La résonance principale à 0° présente une émission à la longueur d'onde de résonance, et inhibe les autres longueurs d'onde, traduisant un couplage de l'émission de l'OLED avec la 1/2 cavité dans le mode à 0°. La largeur à mi-hauteur du diagramme de rayonnement (FWHM) de l'OLED en 1/2 cavité est de l'ordre de 10,5 nm.

3.3.3.5 Bilan de la puissance optique émise

Afin d'estimer les modifications de l'émission spontanée dues aux effets de la $\frac{1}{2}$ cavité, nous avons mesuré le spectre d'émission de part et d'autre de la cavité afin de faire le bilan total de la puissance lumineuse, et de le comparer à une OLED normale. Pour cela, nous avons disposé une fibre optique de part et d'autre de la $\frac{1}{2}$ cavité, reliée à un spectrophotomètre « Ocean Optics USB2000® ».

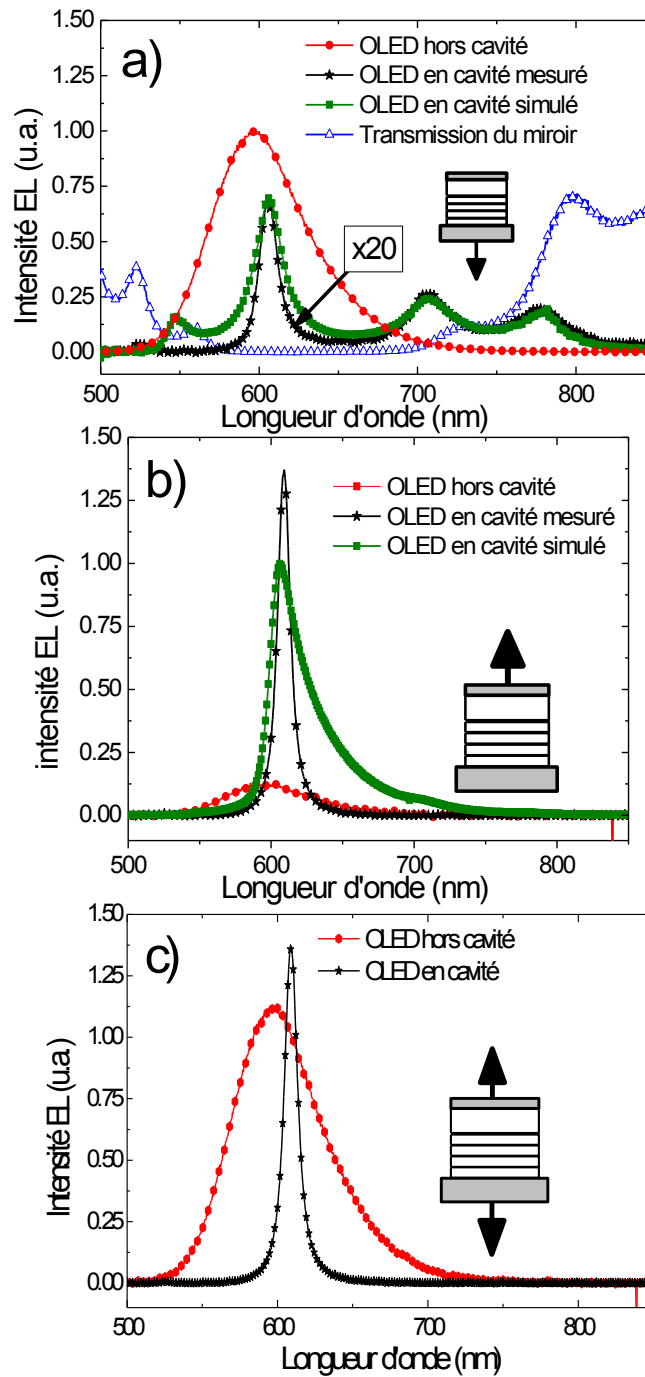


Figure 3.23 - Spectre en transmission de l'OLED en $\frac{1}{2}$ cavité, côté miroir diélectrique (a), côté cathode (b), puis intensité totale émise par la cavité (c).

La figure 3.23 montre les spectres émis du côté du miroir diélectrique en (a), du côté de la cathode en aluminium en (b), et le bilan total de l'émission en (c). Les mesures ainsi effectuées ont été comparées à des OLED hors cavité, sur substrat de verre, à densité de courant égale $J = 2 \text{ mA/cm}^2$. Tous les spectres sont normalisés par rapport à l'intensité de l'OLED hors cavité, mais à la longueur d'onde de résonance de l'OLED en cavité. Cette normalisation a pour but de mettre en évidence la modification de l'efficacité de l'OLED à la longueur d'onde de résonance. Comme le montre la figure 3.23(c), la somme des puissances émises à la longueur d'onde de résonance excède la puissance lumineuse de l'électroluminescence d'un facteur 1,3. Cette différence d'amplitude ne peut pas être uniquement expliquée par un effet de filtrage pur.

Nous avons attribué cette amélioration d'efficacité à une modification de l'émission spontanée de l'OLED en microcavité, et cela se traduit par une redistribution de la lumière induite par les effets de microcavité sur l'OLED. Ce dernier effet, qui est appelé effet Purcell, peut modifier le taux de décroissance radiative et non radiative, ce qui entraîne un changement de l'efficacité d'émission interne [Chen, 2007]. Pour une meilleure approximation de l'amélioration de l'efficacité interne, une correction doit être effectuée sur la quantité de la lumière générée à l'intérieur de l'OLED et couplée vers l'extérieure.

En effet, seule une petite quantité de lumière émise par la cavité OLED est transmise à travers la cathode d'aluminium. Cette fraction de la lumière peut être calculée en première approximation par:

$$\alpha = \frac{T}{T + A} = \frac{T}{1 - R} \tag{3.4}$$

Où T, R et A sont la transmission, la réflexion et l'absorption de la cathode d'aluminium, respectivement.

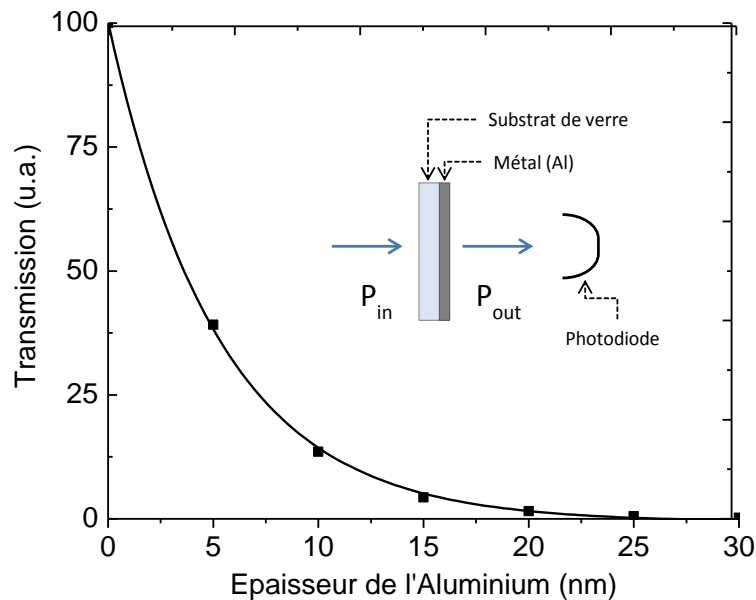


Figure 3.24 – Pourcentage de transmission de l'aluminium en fonction de son épaisseur.

Avec une couche d'aluminium de 20 nm d'épaisseur on obtient $T = 3,3\%$ (Figure 3.24) et une réflexion de $R = 80\%$. La transmission et la réflexion ont été mesurées à 633 nm en utilisant un laser He-Ne (voir encart de la figure 3.24). Connaissant la valeur de la transmission T et celle de la réflexion R , nous calculons une absorption de 16,5%.

A partir de ces valeurs optiques nous obtenons $\alpha = 0,165$. Cette valeur signifie que moins de 0,165 fois la lumière émise par la cavité est transmise à travers la cathode, le reste étant absorbé. En d'autres termes, une cavité OLED avec le même facteur de qualité Q , mais faite avec une cathode idéale (c'est à dire sans absorption), transmettrait cinq fois plus d'intensité.

Avec cette hypothèse, une amélioration de l'efficacité expérimentale dans la direction normale à la microcavité est:

$$G_{exp,corr} = \frac{G_{exp}}{\alpha} = 8 \quad (3.5)$$

Où $G_{ext} = 1,3$ est l'amélioration de l'émission externe calculé ci-dessus et qui est définie comme le rapport entre l'intensité d'émission de l'OLED en microcavité au pic d'émission et l'intensité de l'OLED hors cavité à la même longueur d'onde.

Cette valeur de $G_{exp,corr}$ signifie que en insérant l'OLED dans une microcavité, on a pu améliorer l'efficacité interne par 8.

Jordan *et al.* [Jordan, 1996] ont indiqué qu'il est possible, en utilisant la formule ci-dessous, d'estimer l'amélioration d'efficacité dans l'axe de la microcavité à la longueur d'onde de résonance :

$$G_{ext,cal} = \frac{(1+\sqrt{R_D})^2(1-R_M)(1-\sqrt{R_{ITO}R_M})^2 \tau_{cav}}{(1-\sqrt{R_M})^2(1-R_{ITO})(1-\sqrt{R_MR_D})^2 \tau} \quad (3.6)$$

Où $\frac{\tau_{cav}}{\tau}$ est le rapport de la durée de vie des excitons dans l'OLED en microcavité et celle de l'OLED hors cavité (référence). Nous nous attendons à une variation de 10% (= 0,9) de la durée de vie des états excités [Jordan, 1996]. R_D , R_M et R_{ITO} sont la réflectivité du miroir diélectrique, de la couche d'aluminium et de la couche d'ITO, respectivement.

A 610 nm, la réflectivité du miroir diélectrique est de l'ordre de 99,6%, celle de la couche d'Al est de 80% et celle de la couche d'ITO est de 4,5% (donné par le fabricant).

Dans ces conditions, la valeur calculée de l'amélioration de l'efficacité de l'OLED en microcavité par rapport à l'OLED hors cavité est $G_{ext,cal} = 12$.

Cette différence entre la valeur expérimental ($G_{ext,corr} = 8$) et calculée ($G_{ext,cal} = 12$) de G_{ext} pourrait être attribuée à l'orientation aléatoire des dipôles émetteurs et donc à l'isotropie dans leurs diagrammes de rayonnements. Ce qui fait que la résonance suivant l'axe de l'OLED en microcavité n'est pas tout à fait adapté à toutes les orientations des chromophores dipolaires [Greenham, 1994]. Par conséquent, une quantité de dipôles pourrait échapper à la résonance et donc réduire l'amélioration de l'efficacité de l'OLED en cavité.

3.3.4 Influence de l'épaisseur et la nature de la cathode sur les performances de l'OLED en microcavité

Dans le cas des microcavités électroluminescentes, les conditions pour avoir une bonne injection des charges et un bon facteur de qualité doivent être simultanément remplies. Par exemple une électrode faite de 100 nm d'aluminium qui est une électrode relativement stable et qui donne des performances satisfaisantes, conduit à des pertes par absorption optique relativement élevées. Faire varier l'épaisseur de la cathode d'aluminium ou la remplacer par une autre cathode moins absorbante, afin de trouver un compromis entre les performances optiques et électriques de l'OLED en microcavité, sont deux pistes qui méritent d'être étudiées.

3.3.4.1 Influence de l'épaisseur de la cathode d'aluminium sur les performances électriques et optiques de l'OLED en $\frac{1}{2}$ cavité

Dans ce paragraphe nous allons chercher l'épaisseur minimale de la couche d'aluminium qui, à la fois, offre des bonnes performances électriques (injection des électrons) et de faibles pertes par absorption.

Il est intéressant de diminuer l'épaisseur de la couche d'aluminium afin de diminuer l'absorption optique. Cette condition est nécessaire afin d'avoir un bon facteur de qualité lorsque nous compléterons par la suite la microcavité avec le deuxième miroir diélectrique. La limite inférieure de l'épaisseur de la couche d'aluminium sera fonction des performances électriques de l'OLED.

Pour faire cette étude nous avons réalisé une série d'OLED en $\frac{1}{2}$ cavité en faisant varier l'épaisseur de l'aluminium. La structure des OLED réalisée est la suivante : m-MTDATA (30 nm) / NPB (30nm) / Alq3:DCM2@1% (30nm) / BCP (10nm) / Alq3 (25nm) / Lif (2nm) / Al. L'épaisseur de la cathode d'aluminium varie de 5 nm à 100 nm.

Les caractérisations des OLED ont été menées en boîte à gant sous diazote afin d'éviter la dégradation des OLED par l'humidité et par l'oxygène. Effet, une très fine couche d'aluminium risque de ne pas être en mesure d'empêcher la diffusion des molécules d'oxygène et l'humidité vers la partie organique sous-jacente à la cathode, ce qui provoque des modifications des propriétés de l'interface cathode/couche organique [McElvain, 1996] et/ou la modification de la cathode métallique et la formation d'une couche isolante d'alumine. La figure 3.25 rapporte les caractéristiques $J = f(v)$ et $L = f(v)$ pour ces différentes OLED.

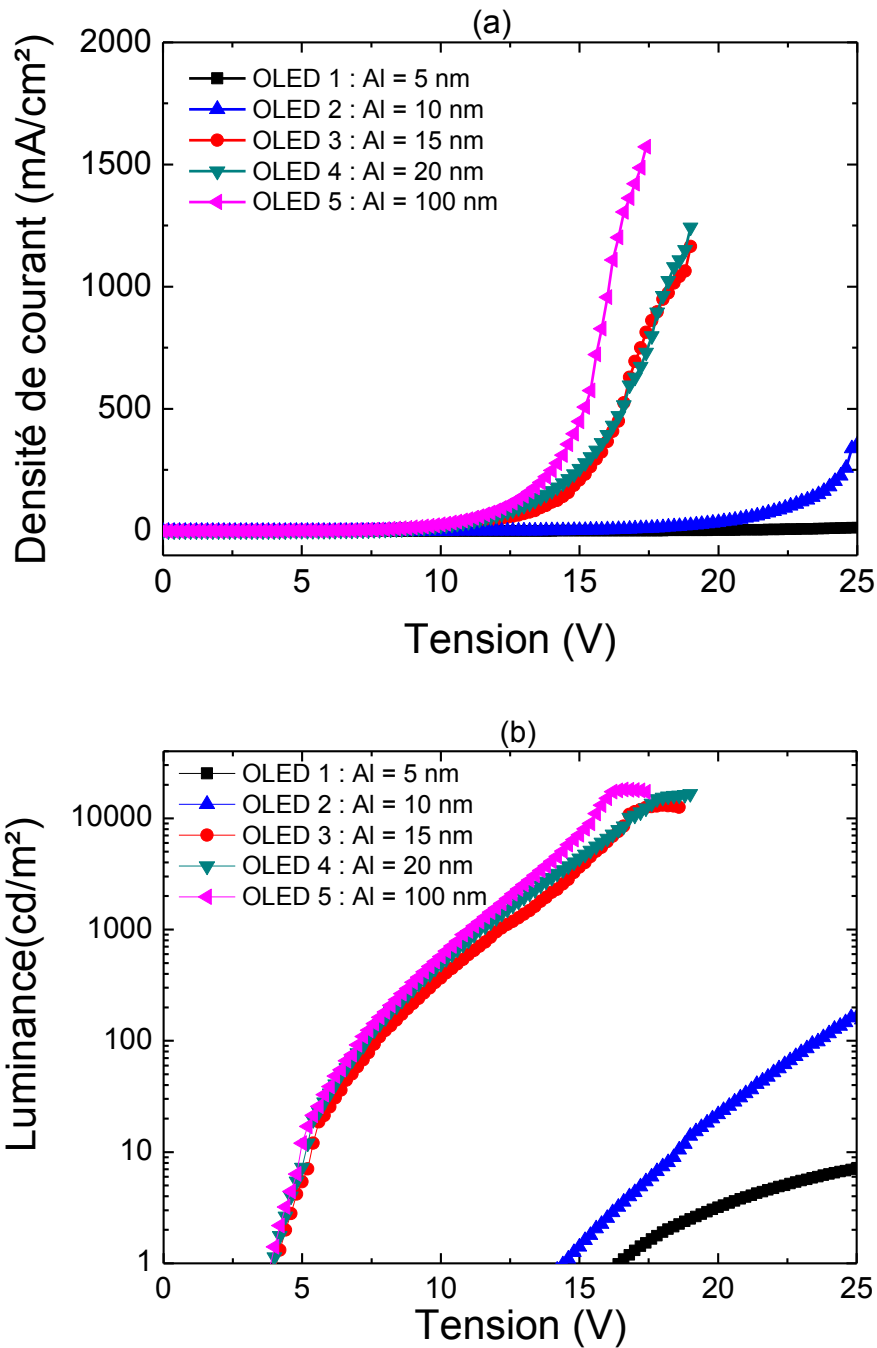


Figure 3.25 - Caractérisation d'OLED avec différentes épaisseurs d'aluminium, (a) en densité de courant, (b) en luminance. Structure de l'OLED : m-MTDATA(50 nm) / NPB(15 nm) / Alq3:DCM2@1%(30 nm) / Alq3(35 nm) / LiF(2 nm) / Al.

Nous pouvons observer que pour des épaisseurs supérieures à 15 nm, l'injection des électrons demeurent quasi inchangée, il en va de même pour la luminance. Ce n'est qu'à partir de 10 nm d'épaisseur que les performances se détériorent drastiquement. En effet, l'injection des électrons est environ trois fois moindre, et qui plus est, le temps de vie de l'OLED devient particulièrement réduit, elles ne tiennent plus les caractérisations électriques. Ceci vient du fait qu'une couche d'aluminium aussi

faible est très sensible à l'effet joule. En chauffant elles se désagrègent rapidement.

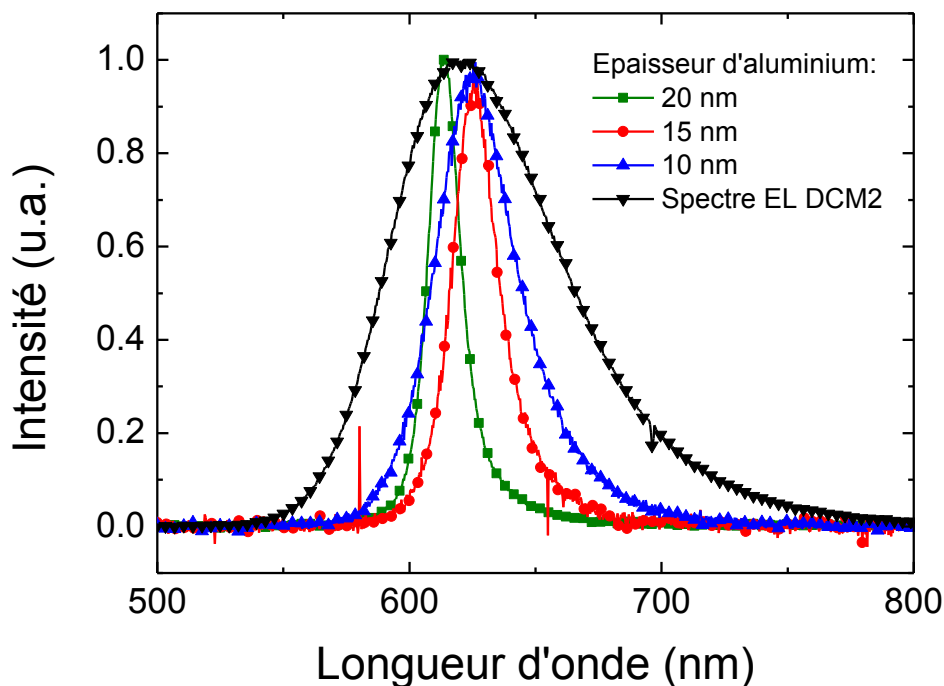


Figure 3.26 - Spectre de transmission pour différentes épaisseur d'aluminium.

La figure 3.26 montre les spectres d'électroluminescences obtenus du côté du miroir d'aluminium. Dans le cas de l'OLED avec une couche d'aluminium de 5 nm, les performances de l'OLED étaient médiocres et il ne nous a pas été possible de mesurer le spectre d'électroluminescence. Dans le cas d'une cathode de 100 nm, la lumière ne traverse pas cette dernière et donc aucune mesure spectrale n'est possible. D'après les spectres d'électroluminescence, on remarque que la résonance de la microcavité est inhibée lorsqu'on diminue l'épaisseur d'aluminium, dû à la diminution de la réflectivité de cette couche.

Suite à ces résultats, il apparaît qu'une épaisseur d'aluminium de 15 nm est adaptée à notre configuration, permettant de maintenir de hautes densités de courant, tout en minimisant l'effet de cavité optique.

3.3.4.2 OLED en $\frac{1}{2}$ cavité utilisant une cathode d'argent

L'argent présente des propriétés optiques plus intéressantes que l'aluminium. En effet, la partie imaginaire de l'indice de réfraction de ces matériaux est de $k_{Al}=7.481$ pour l'aluminium, tandis qu'elle est de $k_{Ag} = 3.881$ pour l'argent à la longueur d'onde $\lambda = 620$ nm [www.luxpop.com]. En conséquence, pour la même épaisseur, une couche d'argent absorbe en théorie presque 2 fois moins de lumière qu'une couche d'aluminium. Dans ce paragraphe, nous allons étudier et comparer une cathode faite d'une couche d'argent à celle faite d'une couche d'aluminium.

3.3.4.3 Comparaison en caractérisation optique d'une couche d'Ag et d'une couche d'Al

Afin de connaître expérimentalement la différence entre la transmission d'une couche d'aluminium et d'une couche d'argent, nous avons déposé de fines couches d'argent ou d'aluminium sur substrats de verre, en faisant varier leur épaisseur de 5 nm à 50 nm. Nous avons ensuite effectué des mesures de transmission avec un laser hélium néon en incidence normale par rapport au plan des substrats du côté couche métallique. Le signal en transmission est récupéré en sortie du substrat de verre au moyen d'une photodiode connectée à un oscilloscope.

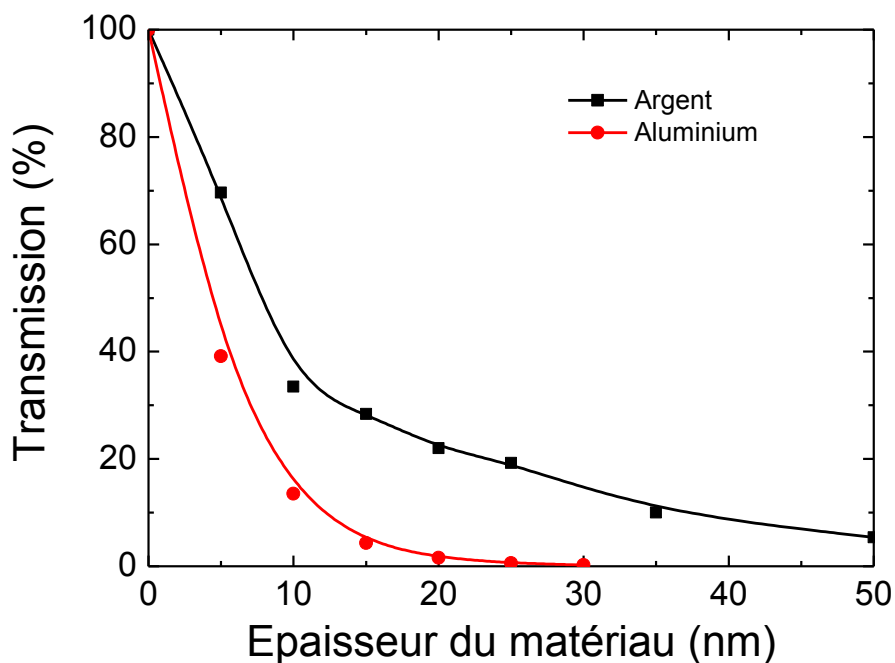


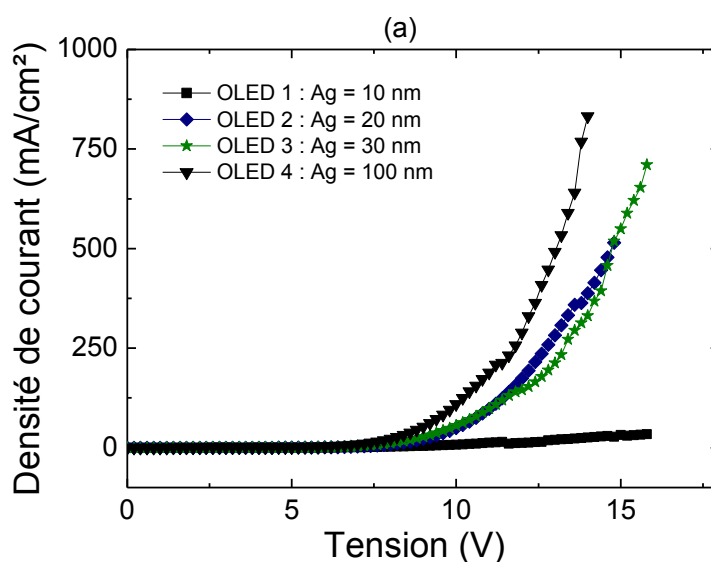
Figure 3.27- Mesure du coefficient de transmission d'une couche d'aluminium et d'une couche d'argent en fonction de leur épaisseur.

La figure 3.27 présente la transmission d'une couche d'aluminium et d'une couche d'argent en fonction de leur épaisseur. Nous pouvons constater qu'à épaisseur identique la transmission d'une couche d'argent est supérieure à celle d'une couche d'aluminium. Tandis que 20 nm d'aluminium présentent un facteur de transmission de l'ordre de 3.3%, une même épaisseur d'argent a un facteur de transmission de l'ordre de 21%, soit 6 fois plus de transmission. Ceci est très intéressant dans la mesure où le miroir supérieur, placé en amont de la cathode, recevra davantage de photons avec une cathode en argent. Il est donc préférable d'utiliser une cathode d'argent dans notre microcavité qu'une cathode d'aluminium. Cependant l'argent a un travail de sortie de 5.1 eV. Il y a donc un risque si l'argent est utilisé comme cathode de faire apparaître une barrière d'énergie très élevée freinant l'injection des

électrons au niveau des couches organiques. De plus, le dépôt d'une cathode d'argent sur une couche sous-jacente d'organique conduit souvent à de courts circuits en raison de la diffusion des molécules d'argent chaudes dans l'hétérostructure organique [Taillepiere, 2006]. Une cathode entièrement constituée d'argent est donc difficilement envisageable. Ainsi, nous mettons systématiquement une très fine couche d'aluminium, avant de déposer la couche d'argent, qui permettra de protéger cette dernière. Dans l'étude suivante, nous allons remplacer la cathode d'aluminium par une cathode Al/Ag. Dans cette dernière, la couche d'argent vient compléter une cathode faite de 2 nm d'aluminium.

3.3.4.4 OLED hors cavité avec une cathode d'argent

Afin de diminuer au maximum l'épaisseur d'Argent, et de profiter au mieux d'un facteur de transmission élevé, nous allons étudier une série d'OLED en faisant varier l'épaisseur de la cathode en Argent. La structure des OLED réalisée est : ITO / NPB (15 nm) / Alq3 (60 nm) / LiF (2 nm) / Al (2 nm) / Ag. Les caractérisations des OLED ont été effectuées en boîte à gant sous atmosphère contrôlée.



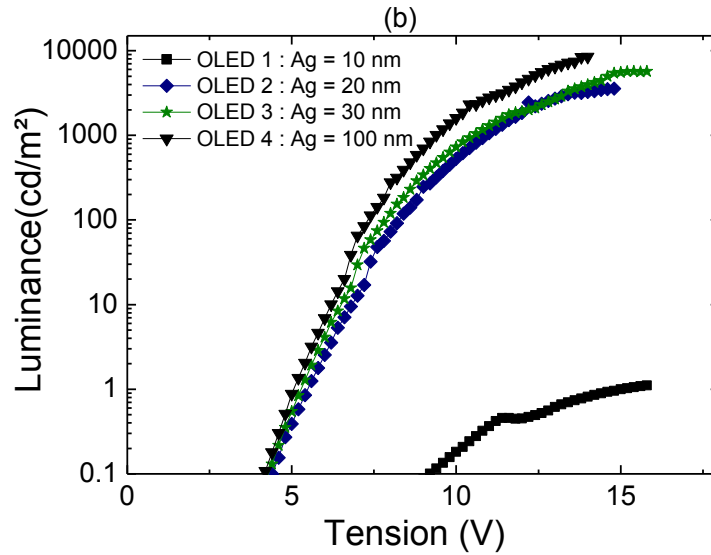


Figure 3.28 - Caractérisation I-V (a) et V-L (b) d'OLED suivant l'épaisseur de la cathode en argent. Structure de l'OLED : NPB (15 nm) / Alq3 (60 nm) / LiF(2 nm) / Al (2 nm) / Ag.

L'évolution de la densité de courant (a) et de la luminance (b) selon la tension appliquée est présentée sur la figure 3.28. D'après cette figure, on constate une légère diminution sur les densités de courant lorsqu'on diminue l'épaisseur de l'argent à 20 nm. Néanmoins une telle différence reste assez faible, et avait été aussi observée avec l'aluminium seul. La diminution en densité de courant reste donc très acceptable lorsque l'épaisseur d'argent est de 20 nm.

Avec une couche d'argent d'épaisseur inférieure à 20 nm l'injection des charges devient très difficile, comme nous pouvons l'observer à travers l'OLED 4. Le caractéristique $L = f(v)$ présente la même évolution que la densité de courant.

L'utilisation de cette cathode Al (2 nm) / Ag (20 nm) permet ainsi d'avoir des densités de courant très similaires, mais une transmission bien plus importante qu'une cathode d'aluminium.

3.3.4.5 Les caractéristiques J-V-L d'une OLED en 1/2 cavité ayant une cathode d'Al/Ag et celle ayant une cathode d'Al

Pour réaliser une comparaison entre une cathode d'Al et une cathode d'Al/Ag, nous avons réalisé deux OLED sur des miroirs diélectriques. Les OLED ont été réalisées avec : NPB (15 nm) / Alq3 (60 nm) / LiF(2 nm) / (Al / Ag) ou (Al).

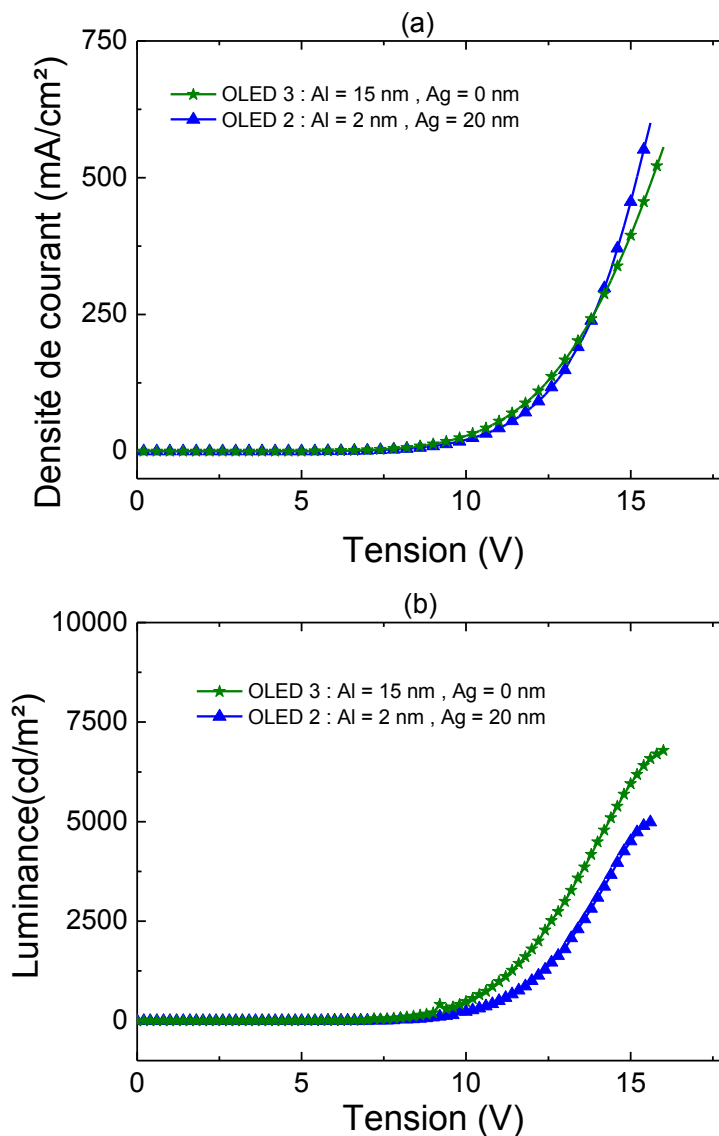


Figure 3.29 - Caractérisation I-V (a) et V-L (b) d'OLED, modification de la cathode suivant l'épaisseur d'aluminium et d'argent. Structure de l'OLED : NPB (15nm) / Alq3 (60nm) / LiF(2 nm) / Al / Ag.

Les caractéristiques $J = f(v)$ et $L = f(v)$ sont présentées sur la figure 3.29. Les courbes montrant les densités de courant sont très similaires. Du point de vue de la luminance, nous pouvons constater quelques différences notables, ne correspondant pas directement à l'allure des densités de courant. Pour interpréter ce phénomène, il faut prendre en compte le fait qu'une forte couche d'aluminium engendre un effet miroir plus important, redirigeant la luminance vers le puissance-mètre optique, la luminance détectée est alors supérieure. Etant donné que l'hétérostructure organique n'a pas été modifiée, la caractéristique $J = f(v)$ de deux OLED similaires devrait être accompagnée d'une caractéristique $L = f(V)$ équivalente.

Les spectres d'électroluminescence mesurés du côté cathode (Al ou Al/Ag) sont rapportés sur la figure 3.30.

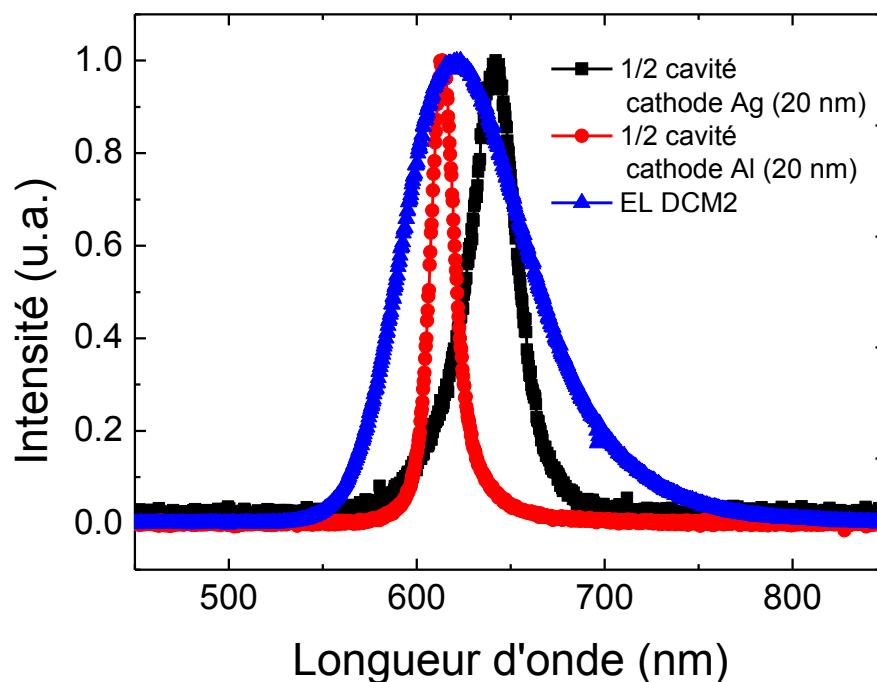


Figure 3.30 - Spectre de transmission de la 1/2 cavité suivant l'épaisseur de la cathode en argent. Structure de l'OLED : m-MTDATA(50 nm) / NPB(15 nm) / Alq3:DCM2@1%(30 nm) / Alq3(35 nm) / LiF(2 nm) / Al(2 nm) / Ag ou Al.

On observe que le spectre d'électroluminescence d'une OLED en cavité utilisant une cathode d'Ag de 20 nm d'épaisseur présente un pic avec une largeur à mi-hauteur de 20 nm (FWHM = 20 nm), soit environ 2 fois supérieure à une 1/2 cavité ayant 20 nm d'aluminium (FWHM = 11 nm). Une cathode d'Al/Ag paraît très favorable car l'effet de la 1/2 cavité est plus réduit, ce qui est favorable à l'ajout du miroir diélectrique supérieur.

3.4 Etude d'OLED en microcavité complète

3.4.1 Introduction

Dans le paragraphe 3 de ce chapitre, nous avons optimisé l'hétérostructure OLED en $\frac{1}{2}$ cavité afin d'avoir les caractéristiques optiques et électriques optimales pour accueillir le miroir diélectrique supérieur. Une caractéristique optique optimale implique une longueur de résonance qui coïncide avec le maximum d'émission du Alq3:DCM2 et aussi une cathode semi-transparente. Une caractéristique électrique optimale signifie une densité de courant et une luminance satisfaisantes.

Il s'agit à présent d'ajouter un second miroir diélectrique multicouche du côté de la cathode, afin d'améliorer le confinement optique, et ainsi avoir des facteurs de qualité plus élevés.

Afin de réduire au maximum la longueur de la cavité de la cavité, nous avons choisi d'utiliser des miroirs plans à la place des miroirs concaves, de sorte que la longueur de la cavité puisse être réduite à quelques micromètres. La principale difficulté est l'alignement des miroirs. Effectivement, disposant de miroirs diélectriques plans, les conditions de stabilité sont limitées. Une attention particulière doit être ainsi portée à l'alignement de ces deux miroirs diélectriques afin de ne pas frôler les conditions de stabilité de la cavité. Dans le paragraphe suivant nous allons détailler la procédure expérimentale qui nous a servi pour construire la microcavité OLED.

3.4.2 Présentation du banc de caractérisation

Le montage que nous avons réalisé pour aligner le miroir supérieur par rapport à la $\frac{1}{2}$ cavité (contenant l'OLED) est présenté sur la figure 4.31. Il comprend principalement des dispositifs piézoélectriques (Thorlabs®, le NFL5DP20S®) associé au contrôleur BPC301® pour le positionnement suivant l'axe longitudinal, et le PZ631-EC® afin de contrôler la position angulaire du miroir. L'intérêt majeur de disposer d'un tel système est de pouvoir rapprocher et d'aligner les miroirs à une distance de quelques $\lambda/2$, ce qui n'est pas possible avec des miroirs concaves. La longueur de la cavité (sur l'axe longitudinal) est donc optimisée. Dans le paragraphe suivant, nous allons détailler la technique utilisée pour obtenir un excellent alignement, nécessaire dans le cas des cavités plan-plan. Le banc expérimental a été monté à l'intérieur de la boîte à gants.

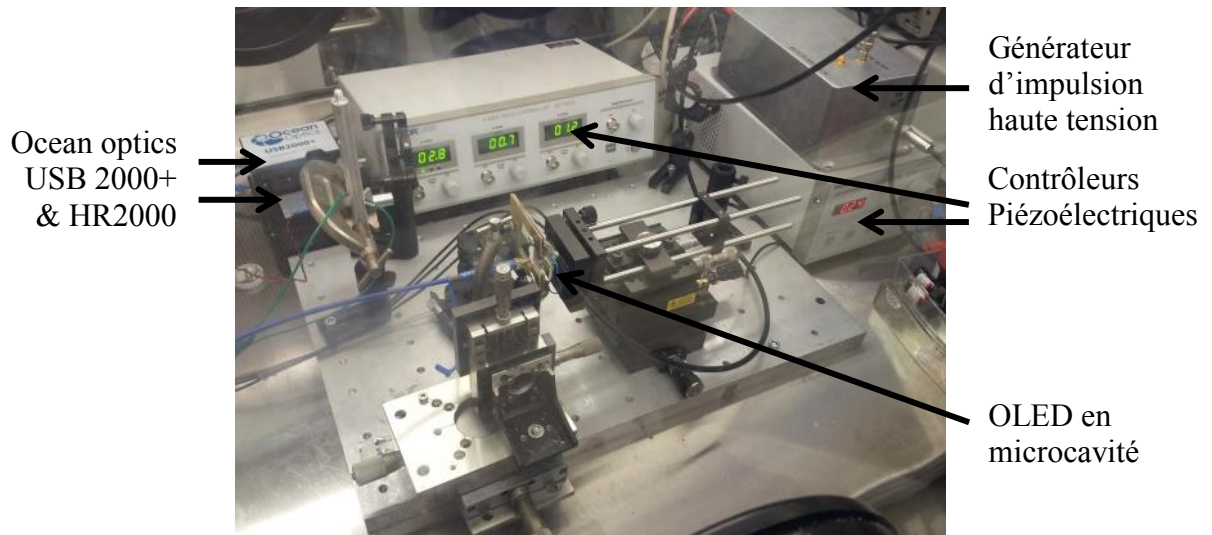


Figure 3.31 - Photo du banc de caractérisation des OLED en microcavités.

3.4.3 Procédure d'alignement des miroirs diélectriques

Afin de procéder à l'alignement des miroirs, nous utilisons un laser en incidence normale, afin d'observer les franges d'interférences propre à la cavité, tel que le présente la figure 3.32.

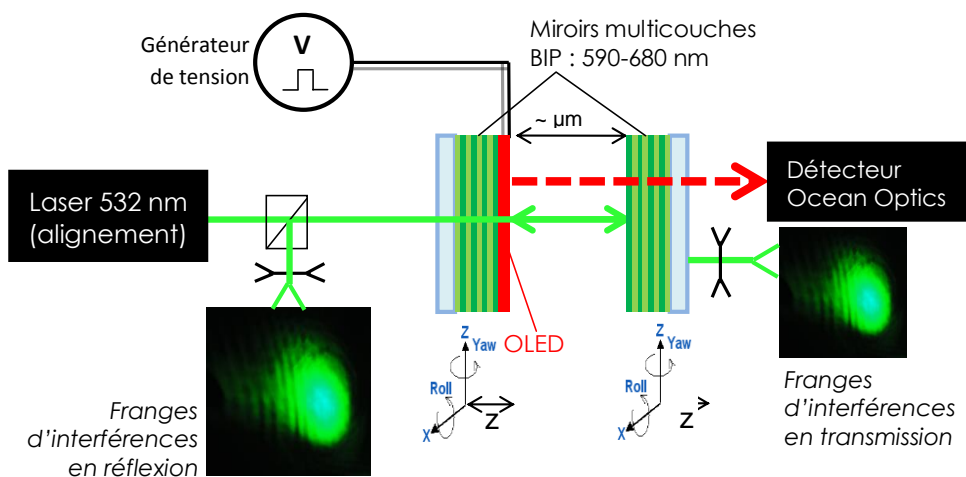


Figure 3.32 - Schéma du banc de caractérisation.

Afin de visualiser les franges d'interférence, il convient tout d'abord d'aligner perpendiculairement le faisceau laser par rapport à l'axe du miroir diélectrique inférieur, en faisant coïncider la source lumineuse laser avec la réflexion du premier

miroir. Une fois que le laser incident arrive bien perpendiculairement sur le premier miroir, il reste à aligner le second miroir diélectrique. Cette procédure se déroule en plusieurs étapes. On place tout d'abord un écran devant le second miroir et on observe le faisceau transmis à travers les deux miroirs. Comme il est nécessaire d'observer le signal en transmission, il est important d'utiliser un laser dont la longueur d'onde λ n'est pas dans le stop-band du miroir diélectrique utilisé mais dans la plage de 30% à 50% de transmission. Dans notre cas, un laser vert à $\lambda = 532$ nm est particulièrement adapté. Si les miroirs sont désalignés, on observe plusieurs spots laser apparaissant en ligne, correspondant aux réflexions multiples entre les miroirs diélectriques. Le premier alignement consiste donc à superposer ces réflexions multiples en un même spot laser en sortie de la cavité, tel que le montre la figure 4.33.

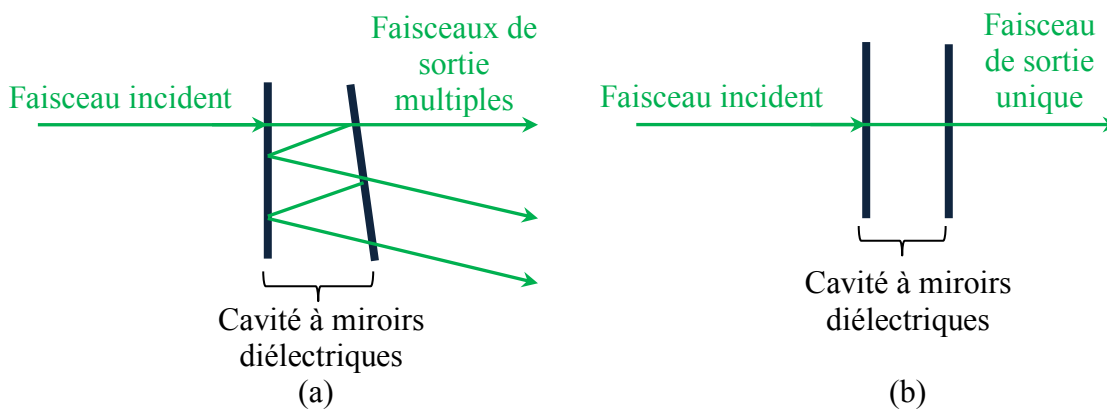


Figure 3.33 - Faisceau laser en sortie de cavité, miroirs non parallèles (a), et parallèles en (b).

Ensuite, si ce premier alignement est correctement effectué, il s'agit de faire diverger le spot laser ayant parcouru la cavité, via une lentille à forte focale. Faire diverger ce faisceau laisse apparaître des franges d'interférences propres à la microcavité. La manière la plus simple est de visualiser ces franges en transmission. La visualisation en réflexion au moyen d'un beams plitter est également possible, mais beaucoup plus contraignante, car le signal ayant interféré entre les deux miroirs, porteur de l'information sur le parallélisme, est superposé avec le signal de la 1^{ère} réflexion sur le miroir. A travers l'observation de ces interférences, le but est d'observer les franges sous forme de cercles, également appelées « anneaux de Newton ». En effet, lorsque les interférences apparaissent sous forme de lignes droites parallèles, cela signifie que l'alignement n'est pas suffisant. En élargissant l'espace entre ces franges par le rapprochement des miroirs, on parvient à visualiser les cercles d'interférences. Enfin, pour un alignement final optimum, les cercles d'interférences peuvent aussi être directement visualisés sur l'échantillon.

3.4.4 Caractérisation passive de la cavité complète

Afin d'estimer le facteur de qualité de la microcavité, associée à la qualité de l'alignement décrit précédemment, nous avons procédé à une caractérisation passive de la cavité, c'est-à-dire sans la présence de matériaux organiques. L'objectif est de mesurer le facteur de qualité de la microcavité, formée par les deux miroirs diélectriques, à partir du spectre de transmission. Pour cela, nous avons utilisé une source laser super-continuum, ayant un spectre large de 350 nm jusqu'à 2,4 μm . Le laser est envoyé perpendiculairement aux deux miroirs afin de ne pas biaiser les longueurs d'onde de résonance, et d'avoir un facteur de qualité optimum. La caractérisation en transmission a été faite au moyen d'un spectrophotomètre Ocean Optics HR2000®, ayant une résolution spectrale de 0.05 nm sur une plage réduite de 580 nm à 680 nm. La mesure spectrale est rapportée sur la figure 4.34.

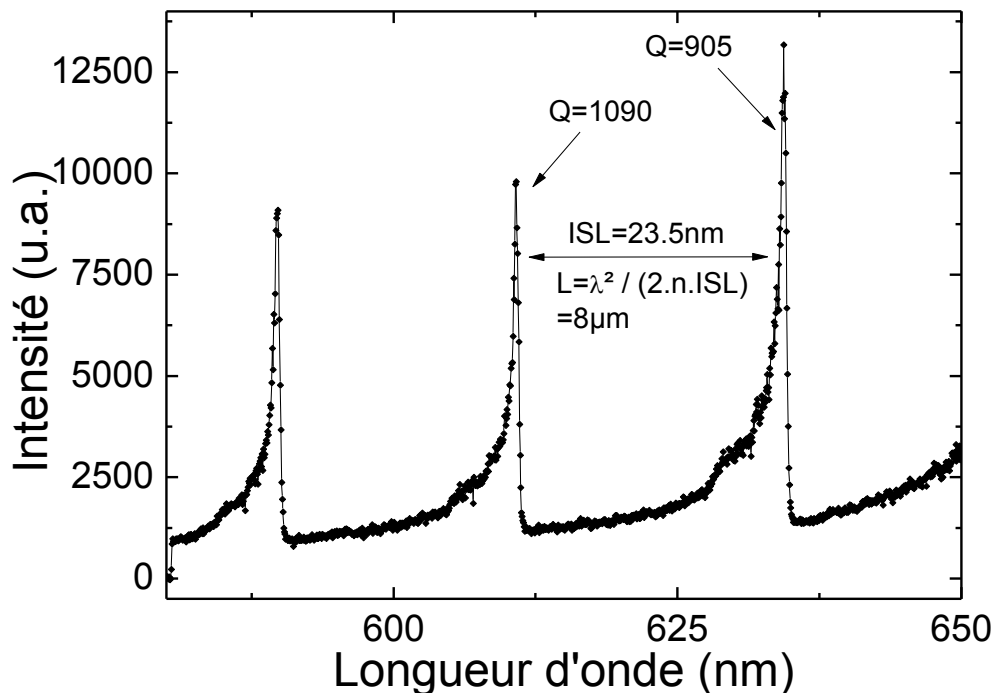


Figure 3.34 - Spectre en transmission en caractérisation passive.

On peut observer un spectre avec plusieurs longueurs d'onde longitudinales, avec des facteurs de qualité Q dépassant le millier ($Q = 1090$). On remarquera également un intervalle spectral libre (ISL) de 23,5 nm, qui nous renseigne directement sur la distance entre les miroirs, qui est dans le cas présent d'environ 8 μm seulement.

3.4.5 Caractérisation active sous pompage optique

Afin de valider notre microcavité et la fiabilité de notre méthode d'alignement, nous avons tenté tout d'abord d'obtenir un effet laser en pompage optique à partir d'un milieu organique déposé sur l'un de deux miroirs diélectriques. Pour cela, nous avons déposé 150 nm d'Alq3 :DCM2 sur le miroir diélectrique inférieur. Etant donné que la cavité sera pompée optiquement, nous avons choisi d'utiliser un miroir diélectrique sans couche d'ITO. Par le système d'alignement piézoélectrique décrit dans la partie 3.4.2, nous avons ajouté un second miroir diélectrique au-dessus de la structure, le tout formant la microcavité complète. Un laser Nd-YAG cadencé à 10 Hz, triplé à $\lambda = 355$ nm, est utilisé en incidence normale pour pomper optiquement le milieu à gain organique. Le spectre en transmission est mesuré en utilisant un spectrophotomètre USB2000+, dont l'entrée de la fibre est alignée perpendiculairement à 1 cm du miroir supérieur. Un schéma simplifié du pompage optique est présenté sur la figure 3.35 : la lame $\lambda/2$ ainsi que le cube polariseur sont utilisés pour ajuster l'énergie du faisceau incident sur le miroir inférieur.

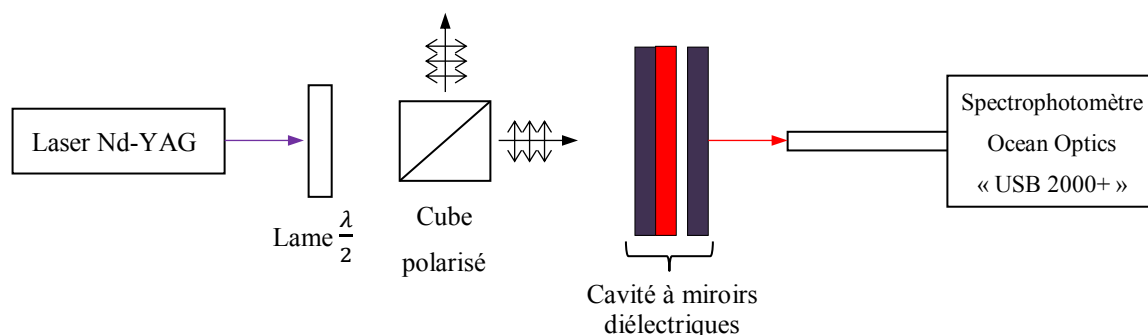


Figure 3.35 – Schéma du banc expérimental pour l'étude active sous pompage optique.

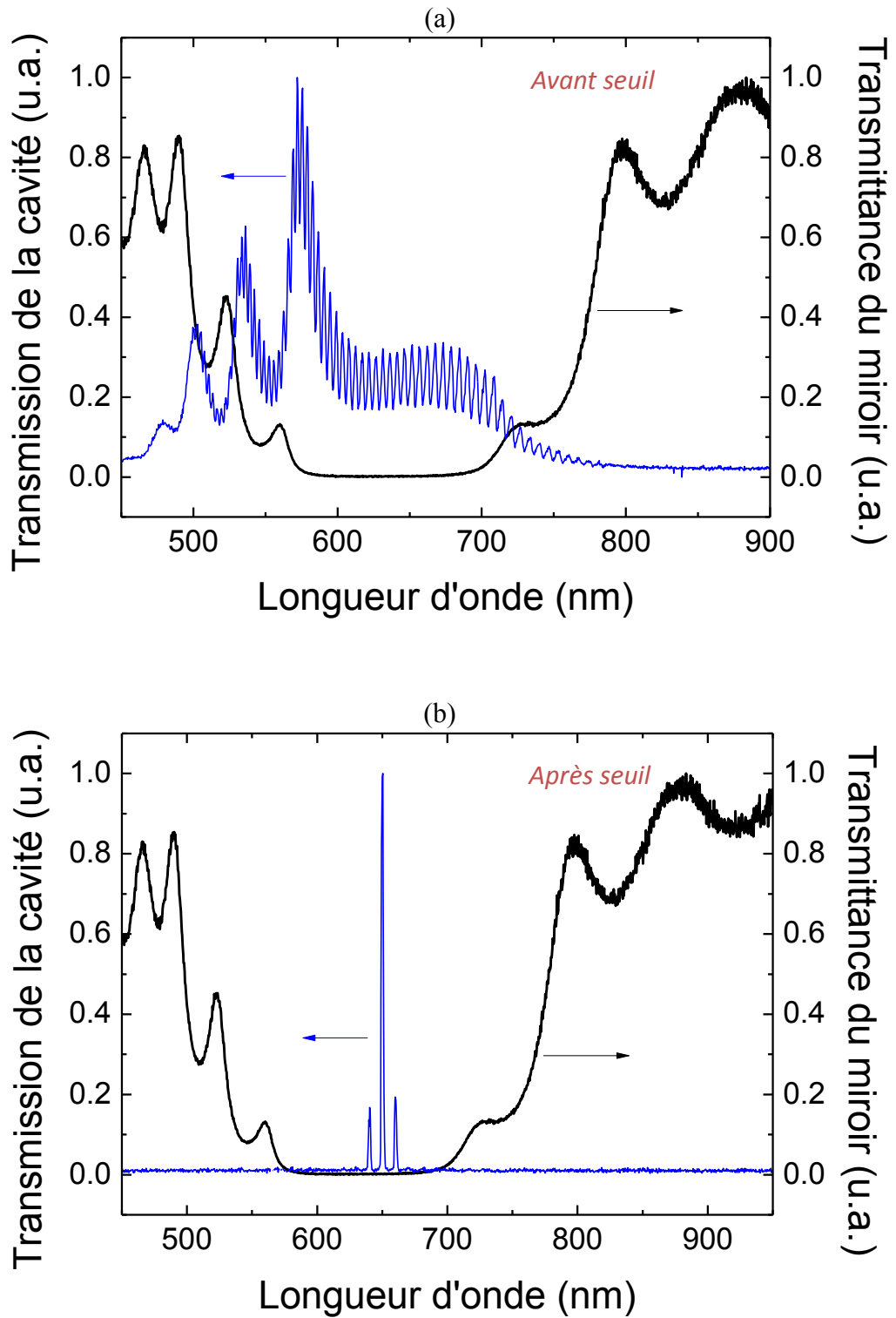


Figure 3.36 - Spectre en sortie de la cavité laser en pompage optique avant seuil (a) et après seuil (b).

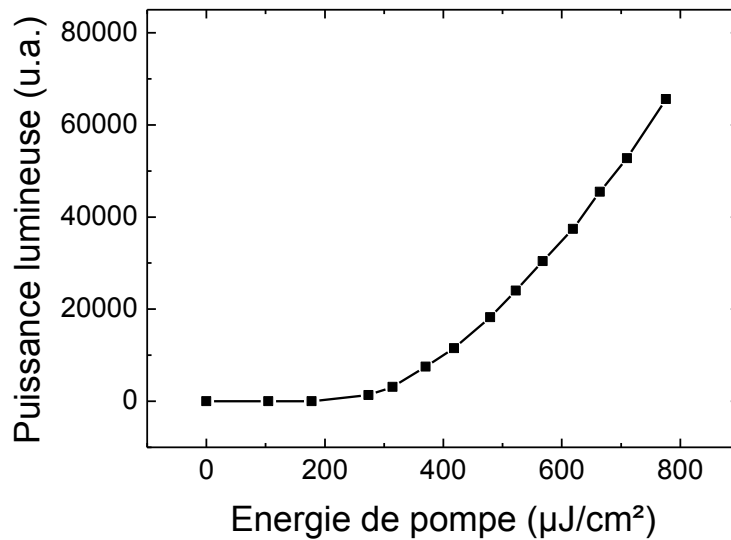


Figure 3.37 - Puissance émise en sortie de la cavité, en fonction de l'énergie de pompe.

La figure 3.36 montre les spectres de photoluminescence avant (figure 3.36-(a)) et après le seuil laser (figure 3.36-(b)). Avant le seuil, on remarque que l'émission de la cavité a un spectre large, les 3 pics larges observés correspondent au pic de transmission en dehors de la bande interdite photonique du miroir diélectrique. On remarque aussi une multitude d'oscillations plus réduites, correspondant aux modes longitudinaux de la cavité. L'intervalle spectral libre (ISL) indique une distance des miroirs de $90 \lambda/2$. On peut donc conclure qu'il s'agit majoritairement d'émission spontanée filtrée par la cavité. En revanche, lorsque la puissance de pompe du laser Nd-YAG devient plus importante, la compétition des modes dans la cavité fait dominer un pic principal à 647 nm accompagné de deux pics latéraux à 640 nm et 650 nm d'intensité moindre. Ces trois pics sont situés dans la bande interdite du miroir diélectrique.

Enfin, la figure 3.37 montre l'énergie de sortie de la cavité mesurée en fonction de l'énergie de pompe. Un seuil clair à $300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ est obtenu. La forte augmentation de l'énergie de sortie après le seuil indique un effet laser de la cavité organique. L'effet laser à un tel niveau de laser est caractéristique d'un bon parallélisme des miroirs diélectriques.

3.4.6 OLED en microcavité sous pompage électrique

Nous nous intéressons dans cette partie à une OLED placée au sein d'une microcavité verticale complète. Sachant que notre objectif est d'augmenter le facteur de qualité du dispositif, malgré l'insertion de l'OLED entre les deux miroirs diélectriques, il est important de réduire à la longueur d'onde de résonance toute perte pouvant nuire au facteur de qualité. Pour réduire les pertes optiques due à l'absorption résiduelle des molécules de DCM2 (figure 3.10 courbe en trait « -.- »), il est préférable que la longueur d'onde de résonance soit ajustée à des longueurs d'ondes supérieures à celle du pic d'émission du DCM2 (figure 3.10 courbe en trait plein). L'épaisseur de l'hétérostructure organique est fixée à 125 nm de manière à avoir une résonance aux alentours de 630 nm (voir paragraphe II).

La structure de l'OLED est la suivante : ITO (76 nm) / m-MTDATA (50nm) / α -NPB (15nm) / Alq3:DCM2@1% (30nm) / Alq3 (35nm) / LiF (2nm) / cathode (Al ou Al/Ag). L'ensemble des couches constituant l'OLED est évaporé sur le miroir diélectrique inférieur (la couche d'ITO constitue la dernière couche du miroir diélectrique). Grâce à la méthode d'alignement décrit dans la partie 4.3, un second miroir diélectrique (miroir supérieur ne contenant pas de couche d'ITO) vient s'ajouter à cette structure, formant la microcavité verticale, comme le montre la figure 3.38. L'OLED est alimentée en courant continu par un source-mètre « Keitley 2635A ». La lumière émise est détectée par une fibre placée perpendiculairement au plan de la cavité du côté miroir supérieur. Pour la mesure de spectres larges (350 nm – 1050 nm) la fibre est reliée à un spectromètre Ocean Optics USB2000+® ayant une faible résolution spectrale (~4 nm). Pour une résolution plus importante nous utilisons le spectromètre HR2000® ayant une résolution de 0.05 nm et une bande spectrale de 580 nm à 680 nm. Toutes les mesures ont été effectuées en boîte à gants.

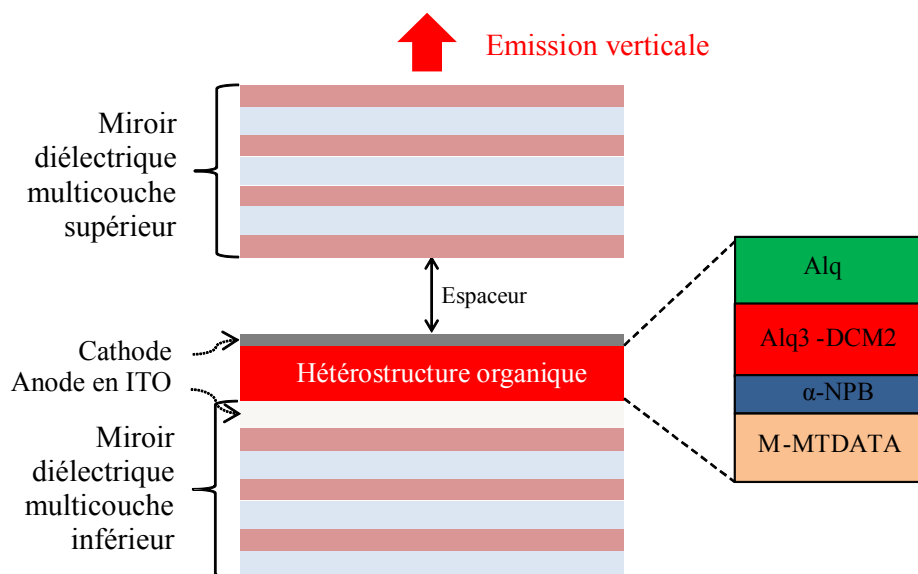


Figure 3.38 - Schéma de l'OLED en microcavité verticale.

Nous allons étudier le spectre d'émission de l'OLED en microcavité pour deux types de cathode ; une cathode d'aluminium dans un premier temps puis une cathode d'Al/Ag dans un second temps.

3.4.6.1 OLED en microcavité avec cathode en aluminium

Dans ce paragraphe nous allons utiliser une cathode d'aluminium avec tout d'abord une épaisseur de 15 nm.

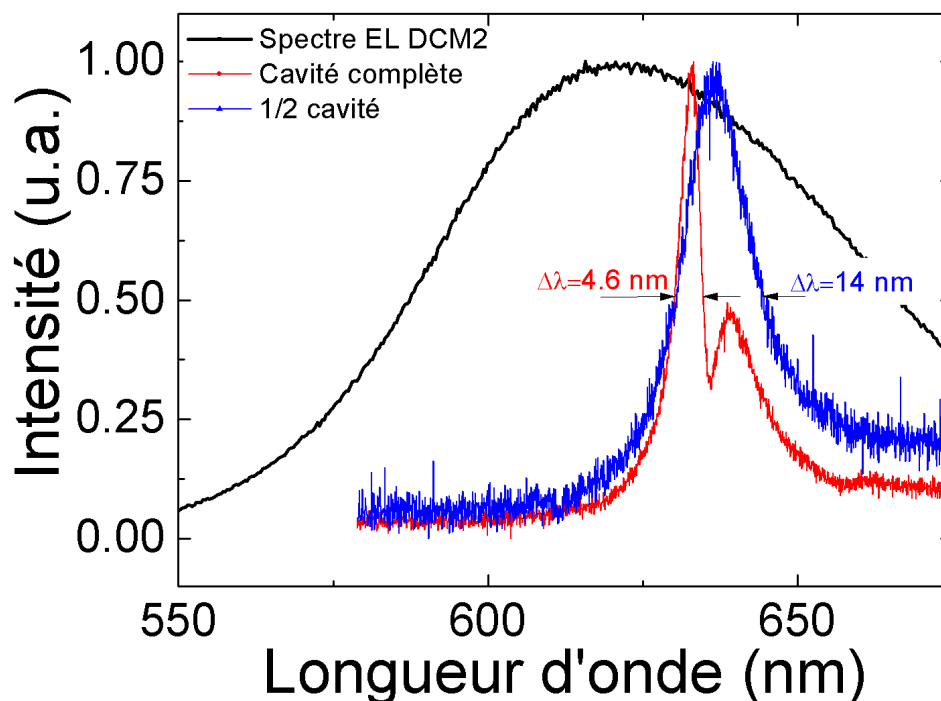


Figure 3.39 - Spectre d'OLED en $\frac{1}{2}$ cavité (courbe bleue) et en cavité complète (courbe rouge).

La figure 3.39 montre les spectres d'électroluminescence, de la demi-cavité, et de cavité complète. Le spectre d'émission de la demi-cavité est mesuré du côté de la cathode avant l'ajout du miroir supérieur. Il correspond à la configuration de la $\frac{1}{2}$ cavité, avec 15 nm d'aluminium et un miroir diélectrique inférieur. Cette courbe montre une largeur de raie à mi-hauteur de 14 nm. Lorsqu'on rajoute le second miroir diélectrique, on distingue nettement un rétrécissement spectral important comme le montre le spectre en rouge de la figure 3.39.

On remarque aussi que le pic de transmission de la microcavité complète apparaît à l'intérieur du pic de $\frac{1}{2}$ cavité. Vis-à-vis de la résonance dans la $\frac{1}{2}$ cavité, il est donc très important de finement dimensionner l'épaisseur de l'hétérostructure organique dimensionnant la plage d'émission du pic de $\frac{1}{2}$ cavité. Nous avons attribué ce résultat à un effet de filtrage du signal émis par la $\frac{1}{2}$ cavité, par le phénomène de résonance entre les deux miroirs diélectriques, soit entre la cathode d'aluminium et le

miroir diélectrique supérieur.

La présence de l'hétérostructure organique ainsi que de la cathode diminue notablement le facteur de qualité de la microcavité complète. En effet, en caractérisation passive de la cavité (Figure 3.34), le facteur de qualité de la microcavité complète sans OLED atteint $Q = 1090$, alors qu'en présence de l'OLED, avec 15 nm d'épaisseur d'aluminium seulement, on obtient un facteur de qualité de $Q = 140$.

Le deuxième pic obtenu à 670 nm correspond au pic de transmission de la $\frac{1}{2}$ cavité. Nous avons refait l'expérience précédente mais avec une cathode d'aluminium de 12 nm. Malgré le faible flux lumineux engendré et la dégradation rapide de l'OLED, un spectre a été mesuré, rapporté sur la figure 3.40.

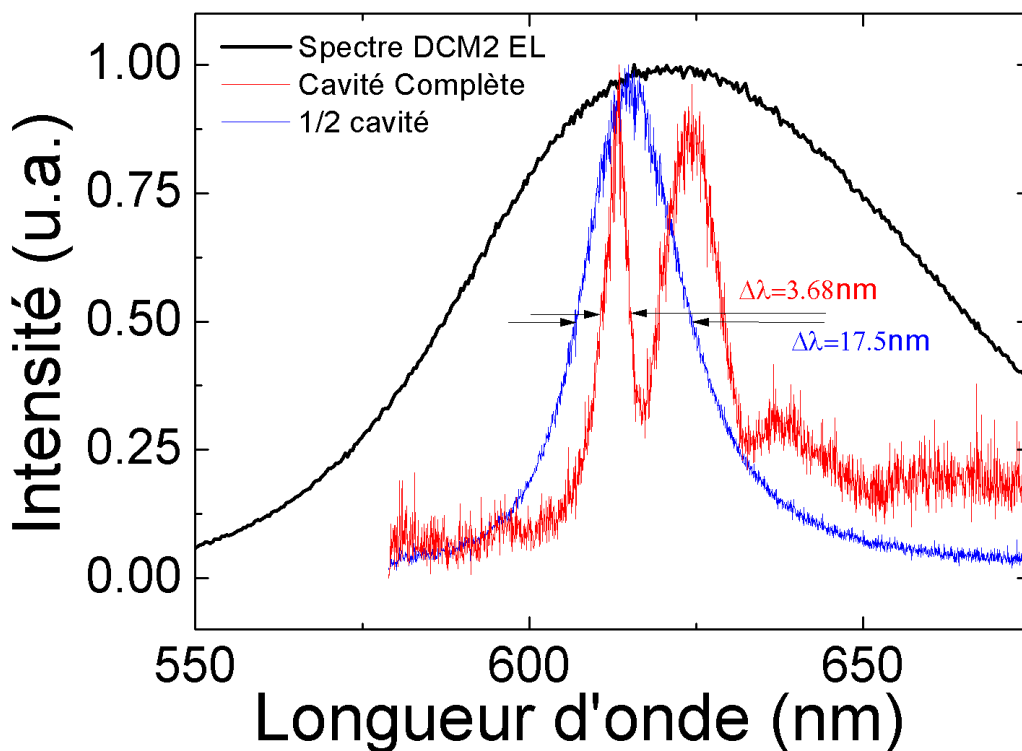


Figure 3.40 - OLED en cavité complète - Aluminium = 12 nm.

La figure 3.40 montre les spectres d'électroluminescence, de demi-cavité, et de cavité complète. Le spectre issu de la cavité complète affiche une largeur à mi-hauteur de $\Delta\lambda = 3,68 \text{ nm}$ ($Q = 167$) avec 12 nm d'Al au lieu de $\Delta\lambda = 4,6 \text{ nm}$ ($Q = 140$) avec une épaisseur de cathode de 15 nm.. Néanmoins, avec 12 nm d'Al la puissance émise de l'OLED était faible et le spectre ainsi obtenu est très bruité.

3.4.6.2 OLED en microcavité avec une cathode Al/Ag

L'utilisation d'une couche d'Al (2 nm) / Ag (20 nm) dans la section 3.3.4 a permis d'avoir une cathode plus transparente. On rappelle que dans le cas d'une $\frac{1}{2}$ cavité avec une cathode en Al/Ag, le phénomène de résonance était plus faible que lorsqu'on utilisait une cathode d'Al. Dans l'expérience suivante nous avons donc étudié l'utilisation de cette cathode Al/Ag sur une OLED en microcavité complète sous pompage électrique.

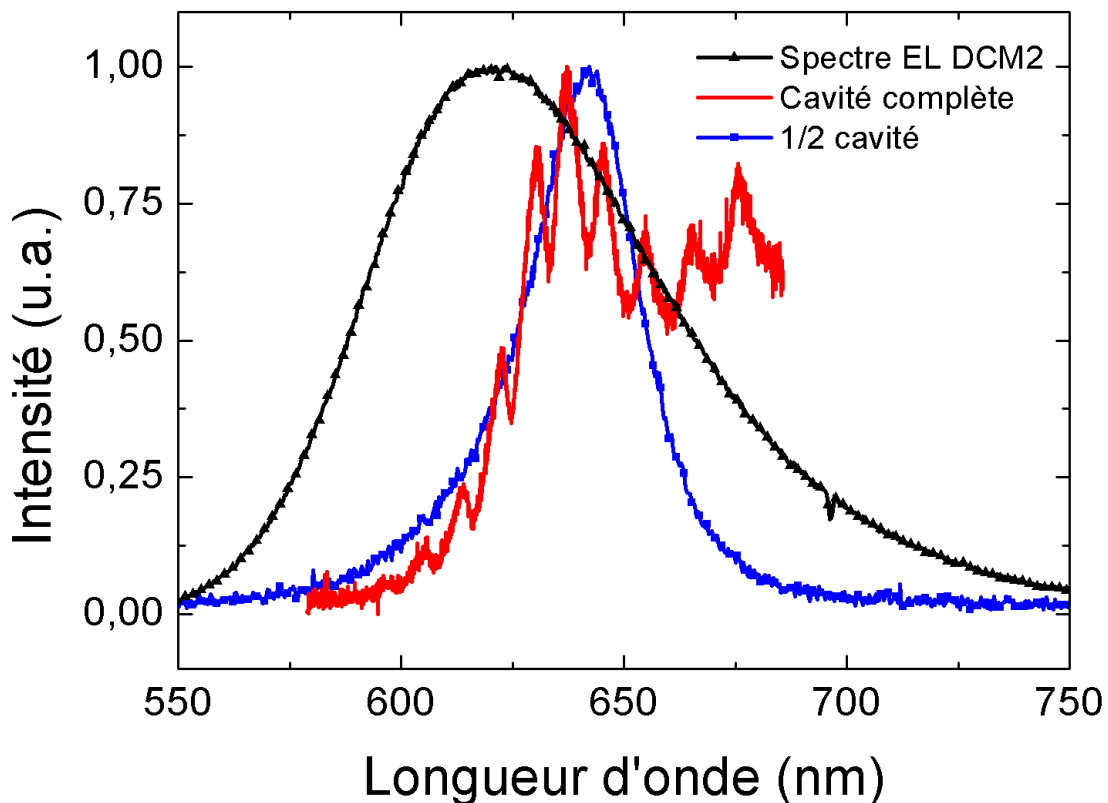


Figure 3.41 - Spectre OLED en cavité complète avec cathode Al/Ag.

La figure 3.41 montre le spectre de transmission de l'OLED en microcavité. Avec une cathode d'argent, on observe davantage de modes longitudinaux liés aux phénomènes de résonances à l'intérieur de la cavité, même en dehors du pic de la $\frac{1}{2}$ cavité. La microcavité complète ne filtre pas uniquement le signal émis par la $\frac{1}{2}$ cavité comme semble le faire la microcavité contenant une cathode d'aluminium. La transparence de la cathode d'Al/Ag a permis au miroir diélectrique supérieur d'avoir un impact plus prononcé sur le spectre d'émission de la cavité. Cependant le fait que la microcavité est très multimode ($ISL=8$ nm), il ne nous est pas été possible de bien identifier une modification de l'émission spontanée dû à l'effet de microcavité de haut facteur de qualité.

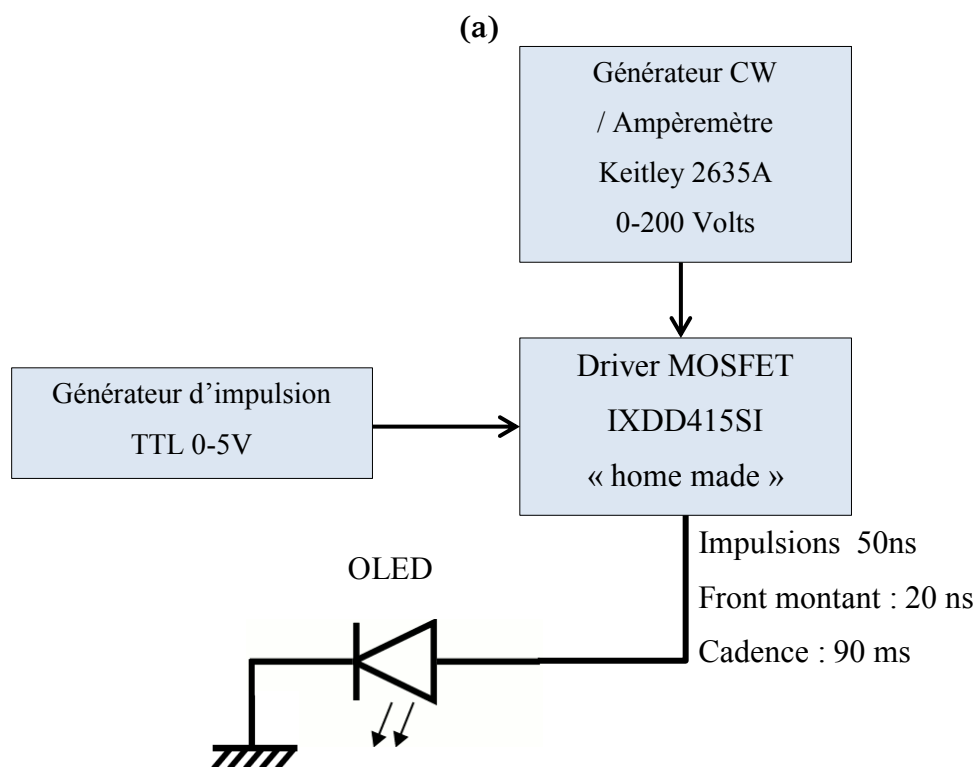
3.5 OLED en régime impulsif à haute tension

3.5.1 Introduction

Tout comme les lasers organiques sous pompage optique, le régime pulsé est indispensable pour éviter le pompage et l'accumulation des états triplets. Les états triplets induisent des pertes dans le contexte des lasers organiques, dues aux annihilations bi-moléculaires (§ 1.1.4.2). En effet, leur existence empêche notamment de concevoir un laser organique avec des impulsions plus larges que 100 ns [Lehnhardt, 2011], qu'il s'agisse de pompage optique ou électrique. En pompage optique, on se soustrait à ce problème en pompant le milieu à gain avec des lasers pulsés, tels que les lasers de type Nd-YAG doublés ($\lambda=532\text{nm}$) ou triplés ($\lambda=355\text{nm}$), de façon à pomper le matériau émetteur ou bien sa matrice. Ces lasers permettent d'avoir des largeurs d'impulsions inférieures à 10 ns à des faibles cadences (10 Hz à 1 kHz). Le temps entre chaque impulsion est donc supérieur aux durées de vie des états triplets. Pour un pompage électrique, la difficulté majeure réside dans l'élaboration d'un générateur d'impulsion équivalent. En effet, il faut souvent trouver un compromis entre la durée de l'impulsion ultra courte, de l'ordre de nanosecondes, et l'amplitude des pulses, allant jusqu'à cent volts voir plus, ce qui correspond à une densité de courant de plusieurs centaines d'ampères par cm^2 . Une seconde difficulté à considérer est la détection de la réponse optique de l'OLED soumise à ces impulsions. En effet, parvenir à la détection d'un spectre ou d'une réponse temporelles sur des impulsions aussi courte n'est pas chose aisée, du fait du faible flux lumineux de l'OLED. Très peu d'équipes à l'échelle internationale se sont intéressées à l'étude impulsif des OLED à forte densité de courant. Cela concerne une dizaine d'articles. Les impulsions sont de l'ordre de quelques dizaines voire de centaines de μs : on note notamment le groupe de S.R. Forrest au Michigan (USA), le groupe de C. Adachi à Tokyo (Japon), et l'équipe de K. Leo à Dresden (Allemagne). L'équipe de Forrest se concentre sur la recherche fondamentale et sur la compréhension de paramètres photophysiques de milieux organiques à gain [Zhang, 2010]. L'équipe de C. Adachi s'est intéressée à travers quelques articles publiés en 2005 à l'étude des phénomènes d'extinction des excitons singulets à hautes densités de courant ($\sim 1\text{KA}/\text{cm}^2$) correspondant à une tension de 60 Volts, et avec des pulses de 5 à 50 μs [Nakanotani, 2005]. K. Leo [Kasemann, 2011] a publié en 2011 une étude sur la réponse optique et électrique transitoire des OLED soumises à des excitations électriques impulsives, avec un front montant de 10 ns. Il observe une augmentation continue de l'électroluminescence à mesure de l'augmentation de la densité de courant injectée (jusqu'à $800\text{ A}/\text{cm}^2$). Néanmoins, malgré un déclenchement très rapide, la durée des impulsions (120 ns) est bien plus supérieure à la durée de vie des excitons singulets, ce qui entraîne l'augmentation très rapide de la densité des états triplets absorbants à des valeurs qui sont supérieures de plusieurs centaines de fois (voir de milliers de fois) celle des états singulets. De plus, cette étude a omis l'intérêt de l'adaptation d'impédance entre le générateur de pulse et la source organique pour une transmission et injection optimale de l'énergie de chaque pulse.

3.5.2 Générateur d'impulsion

Dans le cadre des travaux de cette thèse, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la fabrication d'un générateur d'impulsion haute tension et de courte durée. Pour cela, nous avons employé une solution de commutation *via* un driver MOSFET IXDD415SI, inspiré des travaux de T. Tang et Burkhart [Tang, 2008] [Ronchi, 2009]. Lors de l'impulsion, le driver MOSFET est commuté sur l'OLED, le générateur en continu envoie ainsi le courant sur l'OLED. Le reste du temps, le driver MOSFET commute à la masse, l'OLED est donc éteinte. De cette manière, il est possible d'obtenir des fronts montants extrêmement courts, et surtout de très hautes tensions.



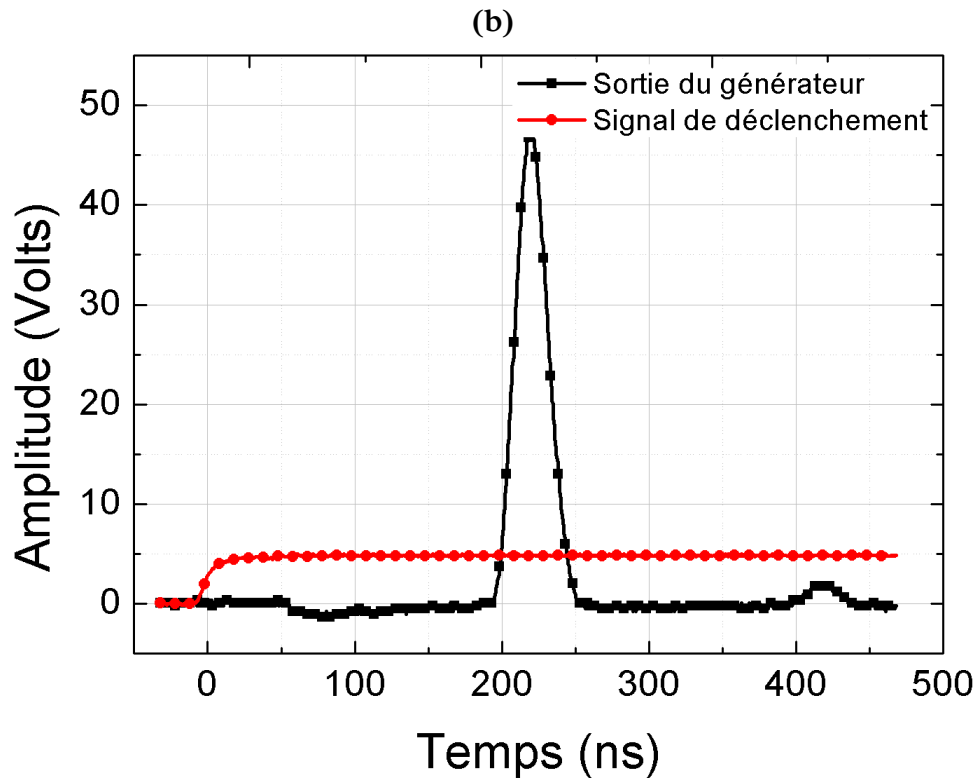


Figure 3.42 – (a) Schéma de principe de la génération et de la mesure d'impulsion haute tension. (b) Signal de sortie du générateur d'impulsions.

La figure 3.42-(a) montre de manière schématique le générateur d'impulsion réalisé. La figure 3.42-(b) montre le signal généré à la sortie du générateur d'impulsion haute tension, mesuré par l'oscilloscope « Agilent Technologies DSO-X 3054A » 500 MHz - 4GSa/s. Nous observons que le signal de sortie possède un front montant de 20 ns, et la largeur entre de début et la fin de l'impulsion est de 50 ns.

3.5.3 Caractérisation I-V-L en régime pulsé

L'alimentation du générateur en tension continu se fait à partir d'un source-mètre « Keitley 2635A® », avec des tensions allant de 0 à 170 Volts. La mesure de courant se fait par le biais de ce même Keitley. La puissance lumineuse est mesurée par un puissance-mètre optique « Newport-Power meter-model 1931 C® », dont l'OLED est placée à 1 cm de la cellule de mesure. Le déclenchement de l'impulsion est quant à lui assuré par un générateur d'impulsion 0-5 Volts HP 8131A®. La largeur des impulsions est fixée à 50 ns, avec une cadence de répétition de 90 ms nécessaire

pour éviter l'accumulation des états triplets.

La structure de l'OLED est : ITO/m-MTDATA(50 nm) / NPB(15 nm) / Alq3:DCM2@1%(30 nm) / Alq3(35 nm) / LiF(2 nm) / Al (100nm). Les résultats de la caractérisation de l'OLED en régime impulsif sont présentés sur la figure 3.43. Chaque point de la figure, est obtenu en réglant tout d'abord le source-mètre Keitley à une tension qui définit l'amplitude de l'impulsion. Ensuite on mesure le courant et la luminance respectivement à partir du Keitley et du puissance-mètre optique. Pour finir on calcule la densité de courant pic et la luminance pic en tenant compte de la largeur de pulse et de la cadence de répétition.

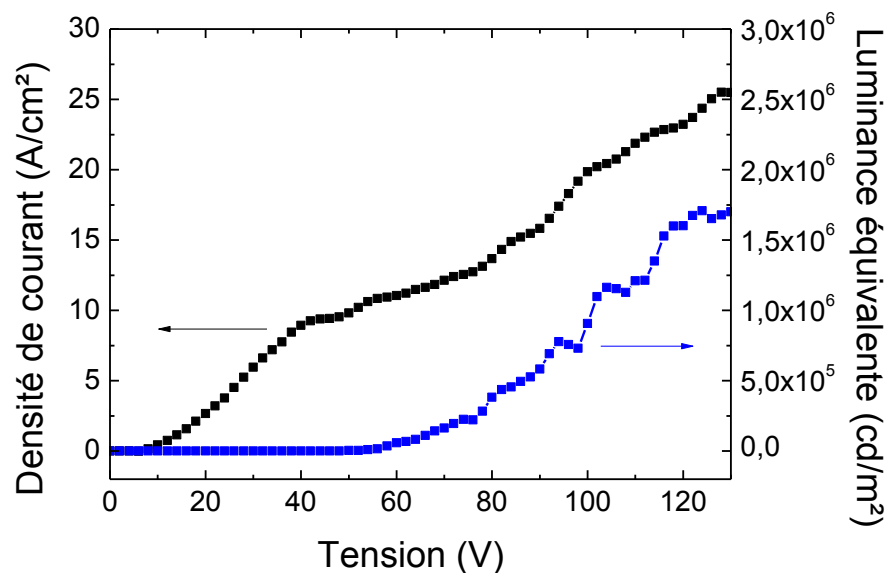


Figure 3.43 - Caractérisation courant/tension/luminance d'OLED en régime pulsé (m-MTDATA(50 nm) / NPB(15 nm) / Alq3:DCM2@1%(30 nm) / Alq3(30 nm) / LiF(2 nm) / Al(100 nm)).

Nous pouvons observer que l'OLED est soumise à un très haut régime de fonctionnement. En effet, l'OLED atteint 25 A/cm² avec une luminance de 1,7.10⁶ cd/m². Dans l'article de B. Wei *et al.*, ils parviennent à obtenir 5.66 *10⁶ cd/m² à une tension de 52,8 Volt [Wei, 2005], avec des impulsions de 5 μs. Avec des impulsions aussi courtes que celles obtenues dans nos travaux (50 ns), il devrait être possible d'injecter une densité de courant (pic) plus importante et donc avoir plus de luminance crête. Cependant, le régime impulsif soulève le problème de l'adaptation d'impédance. Comme il est bien connu dans la littérature, des pertes interviennent à hautes fréquences entre l'impulsion produite en début de ligne de transmission, et son acheminement vers le composant, d'autant plus si l'adaptation n'est pas correctement effectuée. Quelques études relatent l'évolution de l'impédance des OLED pour des structures multicouches spécifiques. Mais pour avoir un transfert de puissance optimal, il est nécessaire de mener une étude sur l'évolution de l'impédance du composant lors de l'optimisation de l'hétérostructure OLED.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la réalisation et la caractérisation des OLED en microcavité. Dans ce contexte, les conditions pour optimiser à la fois l'injection des charges et le facteur de qualité de la microcavité doivent être respectées simultanément. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons optimisé l'injection, le transport et les recombinaisons, en employant des couches adaptées énergétiquement, et dont les épaisseurs optimales ont été trouvées. En régime continu, des densités de courant jusqu'à 1.5 A/cm^2 et une luminance jusqu'à 15000 cd/m^2 ont été obtenues, avec des seuils de fonctionnement d'environ 4,6 Volts.

Ensuite nous avons étudié des OLED en microcavité. L'étude a tout d'abord porté sur des OLED en $\frac{1}{2}$ cavité, c'est-à-dire sans le miroir diélectrique supérieur. L'étude de l'épaisseur de l'hétérostructure organique nous a permis de définir l'épaisseur optimale pour obtenir une résonance aux longueurs d'ondes du maximum d'émission de la couche émettrice ($\text{Alq}_3\text{:DCM}_2$) tout en conservant de bonnes performances électriques. Nous avons pu démontrer que le fait d'insérer l'OLED dans une microcavité de faible épaisseur, redistribue spatialement et spectralement le gain de l'OLED. A la longueur d'onde de résonance et en incidence normale au plan de la microcavité, l'émission de l'OLED a été exaltée d'un facteur de 8.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous avons étudié des OLED en microcavité complète. Cette dernière est composée d'une hétérostructure organique placée entre deux miroirs multicouches diélectriques

Afin d'optimiser le facteur de qualité de la microcavité complète (avec les deux miroirs diélectriques) nous avons mené des études sur l'épaisseur et la nature de la cathode métallique. Ces études nous ont permis de trouver un compromis, entre un facteur de qualité élevé et une densité de courant satisfaisante, à environ 15 nm d'épaisseur pour une cathode d'aluminium et 20 nm d'épaisseur pour une cathode d'Ag.

Le spectre d'électroluminescence de l'OLED en microcavité complète présente un fort rétrécissement spectral par rapport à une OLED hors cavité. En effet, si le spectre d'électroluminescence d'une OLED hors cavité présente une largeur de raie à mi-hauteur de 80 nm environ, la largeur de raie d'une OLED en microcavité complète est réduite à 4,6 nm. Il s'agit à notre connaissance de la plus forte réduction spectrale d'OLED en microcavité sous pompage électrique.

Dans la dernière partie, nous avons présenté des résultats préliminaires concernant le pompage électrique impulsionnel. Dans le cas d'un régime continu, une luminance et une densité de courant maximale de $15\,000 \text{ cd/cm}^2$ et $1,5 \text{ A/cm}^2$ ont été obtenues. Avec le pompage impulsionnel, c'est à dire avec des impulsions de 20 ns de front montant et de 90ms de cadence, l'OLED permet d'atteindre une très forte luminescence de l'ordre de $1,7 \cdot 10^6 \text{ cd/m}^2$ et une densité de 25 A/cm^2 .

3.7 Références

- [Bennor, 2010] A. Benor, S-Y Takizawa, C. Pérez-Bolivar, P. Anzenbacher “Energy barrier, charge carrier balance, and performance improvement in organic light-emitting diodes”, *Applied Physics Letters*, Vol. 96, N° 24, 243310-1:3, 2010.
- [Brabec, 2002] C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N.S. Sariciftci, “Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells”, *Applied Physics Letters*, Vol. 80, N° 7, 1288-1290, 2002.
- [Braun, 1982] D. Braun, A.J. Heeger, “Visible light emission from semiconducting polymer diodes”, *Applied Physics Letters*, Vol. 58, N°18, 1982-1984, 1991.
- [Bulovic, 1998] V. Bulovic, V. G. Kozlov, V. B. Khalfin, S. R. Forrest, “Transform-Limited, Narrow-Linewidth Lasing Action in Organic Semiconductor Microcavities”, *Science*, Vol. 279, 553-555, 1998.
- [Burroughes, 1990] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, and A.B. Holmes, “Light-emitting diodes based on conjugated polymers”, *Nature*, Vol. 347, 539, 1990.
- [Chen, 2007] X-W. Chen , W.C.H. Choy, C.J. Liang, P.K.A. Wai, S. He, “Modifications of the exciton lifetime and internal quantum efficiency for organic light-emitting devices with a weak/strong microcavity”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 91, N° 22, 221112-1:3, 2007.
- [Choi, 2013] W.H. Choi, H.L. Tam, F. Zhu, D. Ma, H. Sasabe, “High performance semitransparent phosphorescent white organic light emitting diodes with bi-directional and symmetrical illumination”, *Applied Physics Letters*, Vol. 102, 153308-1:4, 2013.
- [Greczynski, 2000] G. Greczynski, M. Fatlman, W.R. Salaneck, “An experimental study of poly(9,9-dioctyl-fluorene) and its interfaces with Li, Al, and LiF”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 113, N° 6, 2407, 2000.
- [Greenham, 1994] N. C. Greenham, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, “Angular Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode: Implications for efficiency calculations”, *Advance Materials*, Vol. 6, N° 6, 491–494, 1994.
- [Handook of Chemistry 1988] *Handook of Chemistry and Physics*, 69^{ème} édition, CRC, Boca Raton, FL, 1988

- [Hung, 1997] L.S. Hung, C.W. Tang, M.G. Mason, “Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode”, *Applied Physics Letters*, Vol. 70, N° 2, 152-154, 1997.
- [Hwang, 2005] S-W. Hwang, H-S. Oh, S-J. Kang, “A study of the fabrication and the characteristics of an organic light-emitting device using BCP”, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 47, N°1, 34-36, 2005.
- [Jabbour, 1997] G.E. Jabbour, Y. Kawabe, S.E. Shaheen, J.F. Wang, M.M. Morrell, B. Kippelen, “Highly efficient and bright organic electroluminescent devices with an aluminium cathode”, *Applied Physics Letters*, Vol. 71, N° 13, 1762-1764, 1997.
- [Jean, 2002] F. Jean, J-Y. Mulot, B. Geffroy, C. Denis, P. Cambom “Microcavity organic light emitting diodes on silicon”, *Applied Physics Letters*, Vol. 81, N° 9, 1717-1719, 2002.
- [Jordan, 1996] R.H. Jordan, A. Dodabalapur, R.E. Slusher, “Efficiency enhancement of microcavity organic light emitting diodes”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 69, N° 14, 1997, 1996.
- [Kasemann, 2012] S.O. Jeon, K.S. Yook, C.W. Joo, J.Y. Lee, “OLEDs under High Current Densities. Transient Electroluminescence Turn-on Peaks and Singlet-Triplet Quenching”, Thèse de Daniel Kasemann, Université de Dresden (Allemagne), 2012.
- [Langner, 2011] M. Langner thesis, “Laterally modified microcavity systems containing organic emitters”, 2011.
- [Lehnhardt, 2011] M. Lehnhardt, T. Riedl, U. Scherf, T. Rabe, W. Kowalsky, “Spectrally separated optical gain and triplet absorption: Towards continuous wave lasing in organic thin film lasers”, *Organic Electronics*, Vol. 12, 1346-1351, 2011.
- [McElvain, 1996] J. McElvain, M.R. Hueschen, J.N. Miller, D.M. Roitman, J.R. Sheats, R.L. Moon, “Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes”, *J. Appl. Phys.* Vol. 80, N° 10, 6002-6007, 1996.
- [Mu, 2007] H. Mu, W. Li, R. Jones, A. Steckl, D. Klotzkin, “A comparative study of electrode effects on the electrical and luminescent characteristics of Alq3/TPD OLED: Improvements due to conductive polymer (PEDOT) anode”, *Journal of Luminescence*, Vol. 126, Issue 1, 225–229, 2007.
- [Nakanotani, 2005] H. Nakanotani, H. Sasabe, C. Adachi, “Singlet-singlet and singlet-heat annihilations in fluorescence-based organic light-emitting diodes under steady-state high current density”, *Applied Physics Letters*, Vol. 86, 213506-1:3, 2005.

- [Narayan, 2013] K. Narayan, S. Varadharajaperumal, G. Mohan Rao, M. Manoj Varma, T. Srinivas, “Effect of thickness variation of hole injection and hole blocking layers on the performance of fluorescent green organic light emitting diodes”, *Current Applied Physics*, Vol. 13, 18-25, 2013.
- [Park, 2001] S.Y. Park, C.H. Lee, W.J. Song, C. Seoul, “Enhanced electron injection in organic-emitting devices using Al/LiF electrodes”, *Current Applied Physics I*, 116-120, 2001.
- [Ronchi, 2009] E. Ronchi, E. Andersson Sunden, S. Conroy, G. Ericsson, M. Gatu Johnson, J. Kallne, C. Hellesen, A. Hjalmarsson, H. Sjostrand, M. Weiszflog, W. Puccio, L. Ahlen, “A bipolar LED drive technique for high performance, stability and power in the nanosecond time scale”, *JET-EFDA Contributors, Nuclear Instruments and methods in physics research A*, Vol. 599, 243-247, 2009.
- [Shaheen, 1998] S.E. Shaheen, G.E. Jabbour, M.M. Morrell, Y. Kawabe, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M.-F. Nabor, R. Schlaf, E.A. Mash, N.R. Armstrong, “Bright blue organic light-emitting diode with improved color purity using a LiF/Al cathode *Applied Physics Letters*, Vol. 84, N° 4, 2324-2327, 1998.
- [Staudigel, 1999] J. Staudigel, M. Stössel, F. Steuber, J. Simmerer, “Comparison of mobility and hole current activation energy in the space charge trap-limited regime in a starburst amine”, *Applied Physics Letters*, Vol. 75, 217-219, 1999.
- [Taillepierre, 2006] P. Taillepierre, "Etudes des efficacités lumineuses et du traitement ionique des électrodes pour l'amélioration du vieillissement", Thèse d'université, Limoges (2006).
- [Tang, 1987] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, “Organic electroluminescent diodes”, *Applied Physics Letters*, Vol. 51, N°12, 913-915, 1987.
- [Tang, 2008] T. Tang, and C. Burkhart, “Hybrid MOSFET/Driver for Ultra-Fast Switching”, *Stanford Linear Accelerator Center, IEEE International Power Modulator Conference*, Las Vegas, NV, USA, 1-3, 2008.
- [Tang, 2009] T. Tang and C. Burkhart, “Development of an adder-topology ILC damping ringkicker modulator”, *Proceedings of PAC09*, 1-3, 2009.
- [Uddin, 2010] A. Uddin, C.B. Lee, “Exciton behaviours in doped tri(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) film”, *Physica Status Solidi C* 8, N° 1, 2010.
- [Wang, 2004] X.J. Wang, J.M. Zhao, Y.C. Zhou, X.Z. Wang, S.T. Zhang, Y.Q. Zhan, Z.Xu, H.J. Ding, G.Y. Zhong, H.Z. Shi, Z.H. Xiong, Y. Liu, Z.J. Wang, E.G. Obbard, X.M. Ding, W. Huang, X.Y. Hou, “Enhancement

of electron injection in organic light-emitting device using an Ag/LiF cathode”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, N°7, 3828, 2004.

- [Wei, 2005] B. Wei, M. Ichikawa, K. Furukawa, T. Koyama, Y. Taniguchi, “High peak luminance of molecularly dye-doped organic light-emitting diodes under intense voltage pulses”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 98, 044506-1:5, 2005.
- [Yang, 2001] X. Yang, Y. Mo, W. Yang, G. Yu, Y. Cao, “Efficient polymer light emitting diodes with metal fluoride/Al cathodes”, *Applied Physics Letters*, Vol. 79, N° 5, 563-565, 2001.
- [Zhang, 2010] C-L. Zhang, F-C Wang, Y. Zhang, H-X. Li, S. Liu, “Studying the attribution of LiF in OLED by the C-V characteristic”, *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2010, Article ID 291931, 1-4, 2010.

Conclusion générale

Bien que de nombreux lasers organiques aient été expérimentés sous pompage optique, la diode laser organique sous pompage électrique n'a toujours pas été démontrée. Une analyse quantitative de la littérature des lasers organique sous pompage optique montre une tendance selon laquelle le seuil laser diminue avec le facteur de qualité. En extrapolant cette tendance, des microcavités ayant des facteurs de qualité $Q \sim 3000$ à 5000 permettraient de réduire le seuil laser au niveau des densités de courant les plus élevées observées dans des OLED en régime impulsionnel. En régime continu les densités de courants que peuvent accepter les OLED sont plus faibles et ce sont des facteurs de qualité beaucoup plus importants supérieurs à $10\,000$ qui seraient nécessaires pour réduire la densité d'excitation au seuil à leurs niveaux. La difficulté scientifique réside dans la faible mobilité des semi-conducteurs organiques qui limite les densités de courants bien en dessous des seuils lasers. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail de thèse à étudier les paramètres optimaux pour adapter une OLED à une microcavité verticale de type Fabry-Pérot. Pour cela, une approche de laser à faible seuil en prenant en compte à la fois les problématiques optique et électrique a été mise en œuvre.

Le volet optique consiste à concevoir et réaliser une microcavité à haut facteur de qualité, malgré la présence de l'anode transparente et conductrice et de la cathode métallique de l'OLED. Une difficulté technologique consiste donc à minimiser les pertes par absorption produites par les électrodes dans la microcavité.

Le volet électrique consiste à adapter spécifiquement une OLED à une microcavité demi-onde c'est à dire à augmenter l'épaisseur de l'OLED tout en conservant une bonne densité de courant et de bonnes efficacités de conversion électrique et optique.

Dans le premier chapitre, nous avons commencé par rappeler les propriétés des semi-conducteurs organiques et des OLED, avant de mener une étude bibliographique qui a permis d'inventorier les différents types de cavités lasers organiques rapportées dans la littérature. Parmi les cavités à haut facteur de qualité on peut citer les microcavités Fabry-Pérot à miroirs diélectriques multicouches dont l'émission est normale au plan des couches organiques. Cette étude bibliographique a également permis de montrer qu'un effet de résonance existait également dû aux électrodes des OLED. Une des premières conclusions est que les microcavités Fabry-Pérot à miroirs diélectriques multicouches présentent des propriétés qui permettent d'envisager à la fois l'obtention de facteurs de qualité importants tout en restant compatible avec le pompage électrique.

Dans le chapitre 2, nous avons utilisé la méthode des matrices de transfert pour le calcul des transmittances et réflectances des systèmes multicouches afin de modéliser et optimiser le facteur de qualité de ces microcavités Fabry-Pérot à miroirs diélectriques multicouches. Ces calculs montrent que des OLED en microcavités réalisées avec des miroirs diélectriques $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{ITO}$ spécifiques mais disponibles commercialement permettent d'atteindre des facteurs de qualité $Q = 700$. Lorsque les électrodes sont optimisées et qu'un autre couple de matériaux est choisie ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$) des facteurs de qualité jusqu'à 3000 peuvent être obtenus. Enfin, en cavité étendue jusqu'à $19 \lambda/2$, la réduction de l'intervalle spectral libre et de la largeur de raie des pics de transmission permet d'atteindre des facteurs de qualité $Q = 15\,000$. Ceci montre que des facteurs de qualité importants et au niveau des objectifs visés sont envisageables.

Le chapitre 3 rassemble la partie expérimentale, regroupant les différentes études d'OLED en microcavité. Dans une première partie, l'effort s'est porté sur les hétérostructures organiques qui ont été adaptées à un fonctionnement en microcavité. En régime continu, des densités de courant jusqu'à $1,5 \text{ A/cm}^2$ et une luminance de 15000 cd/m^2 ont été obtenues, avec des seuils de fonctionnement d'environ 4,6 Volts.

La deuxième partie de l'étude s'est portée sur des OLED en $\frac{1}{2}$ cavité, c'est-à-dire comprenant le miroir diélectrique inférieur, une anode en ITO, et la cathode métallique semi-transparente. L'étude a permis de définir l'épaisseur optimale pour avoir une résonance aux longueurs d'ondes du maximum d'émission de la couche émettrice ($\text{Alq}_3:\text{DCM2}$) tout en conservant de bonnes performances électriques. Un des principaux résultats est que dans une OLED en microcavité avec une cathode de faible épaisseur, l'émission de l'OLED est redistribuée spatialement et spectralement, avec une exaltation d'un facteur 8 à la longueur d'onde de résonance et en incidence normale au plan de la microcavité.

Dans la troisième partie de ce chapitre, ce sont des OLED en microcavité complète qui ont été étudiées et optimisées notamment au niveau de leurs cathodes semi-transparentes. Une cathode d'aluminium d'environ 15 nm d'épaisseur ou de 20 nm d'argent permettent d'obtenir un bon compromis entre un facteur de qualité élevé et une bonne densité de courant. Le spectre d'électroluminescence résultant présente un fort rétrécissement spectral réduit à 4,6 nm. Il s'agit à notre connaissance du plus fort rétrécissement spectral pour une OLED en microcavité sous pompage électrique, ce qui est une indication de l'avancée que nous avons pu obtenir.

La dernière partie est consacrée aux résultats préliminaires concernant le pompage électrique impulsionnel. Afin de minimiser l'impact des états triplets et de réduire considérablement l'effet Joule, un générateur pouvant à la fois délivrer de très hautes densités de courant, mais aussi avec des durées d'impulsion très réduites, a été réalisé à partir de driver CMOS. Il permet d'exciter les OLED avec des impulsions de 50 ns présentant un front montant de 20 ns et une cadence de 90 ms.

Dans ce régime impulsionnel, les résultats montrent une très haute luminescence de l'ordre de $1,7 \cdot 10^6$ cd/m² et une densité de 25 A/cm².

Perspectives

Le régime laser n'a certes pas été obtenu en pompage électrique et plusieurs pistes sont à considérer pour progresser davantage, à savoir la réduction des pertes afin d'augmenter encore le facteur de qualité, et l'amélioration du système d'excitation électrique impulsionnel.

Tout d'abord, la forte absorption de l'OLED, et particulièrement de l'électrode, réduit le facteur de qualité de façon importante. Un facteur de qualité $Q = 1090$ mesuré sans OLED est réduit à $Q = 135$ lorsque l'OLED est insérée dans la microcavité. La présence des électrodes métalliques au sein de la cavité reste donc problématique, malgré les optimisations effectuées sur la cathode. Des perspectives intéressantes, montrées en simulation au chapitre 2, permettent d'envisager des facteurs de qualité bien plus importants, allant jusqu'à $Q = 15000$. La possibilité d'une telle réalisation repose sur la très bonne maîtrise de la réalisation des miroirs diélectriques SiO₂/Ta₂O₅, et également sur la fabrication d'anode ITO/Ag/ITO, qui permettrait de réduire notablement l'absorption.

En ce qui concerne le pompage de l'OLED en microcavité, bien qu'un générateur d'impulsion haute tension, fabriqué spécialement pour ces travaux, puisse générer de très haute densité de courant, jusqu'à 25 A/cm², le seuil requis n'est pas encore atteint. Afin d'atteindre un seuil laser, les densités de courant obtenues doivent être au moins de l'ordre de 1 kA/cm². Le générateur d'impulsions réalisé dans le cadre de ces travaux promet d'intéressantes perspectives d'évolution, car la combinaison de plusieurs modules permettrait d'obtenir des densités de courant allant jusqu'à 1,5 kA/cm², ce qui peut permettre de se rapprocher du seuil. La réalisation d'un tel générateur est en lui-même un défi technologique.

En perspective de ces travaux, l'ajout d'un confinement latéral conduisant à une réduction du nombre de modes permettrait de réduire le seuil davantage. Enfin, pour limiter l'absorption de la cathode, une nanostructuration de celle-ci pourrait permettre une injection des électrons par effet de champ, tout en produisant des photons non exposés à la cathode. La recherche sur la réalisation de la diode laser organique est donc loin d'avoir dit son dernier mot. De nombreuses pistes restent à explorer afin d'y parvenir.

Annexe 1 :

Réalisation de μ -OLED

Nous avons montré dans le chapitre 2 l'impact du nombre de modes sur le seuil laser, dans une microcavité verticale à volume modal réduit. Dans cette perspective, nous avons initié au sein de la centrale de proximité CPN2 le développement d'un procédé de fabrication de μ -OLED. La figure suivante présente les procédés de fabrication ayant été utilisés afin de fabriquer ces μ -OLED.

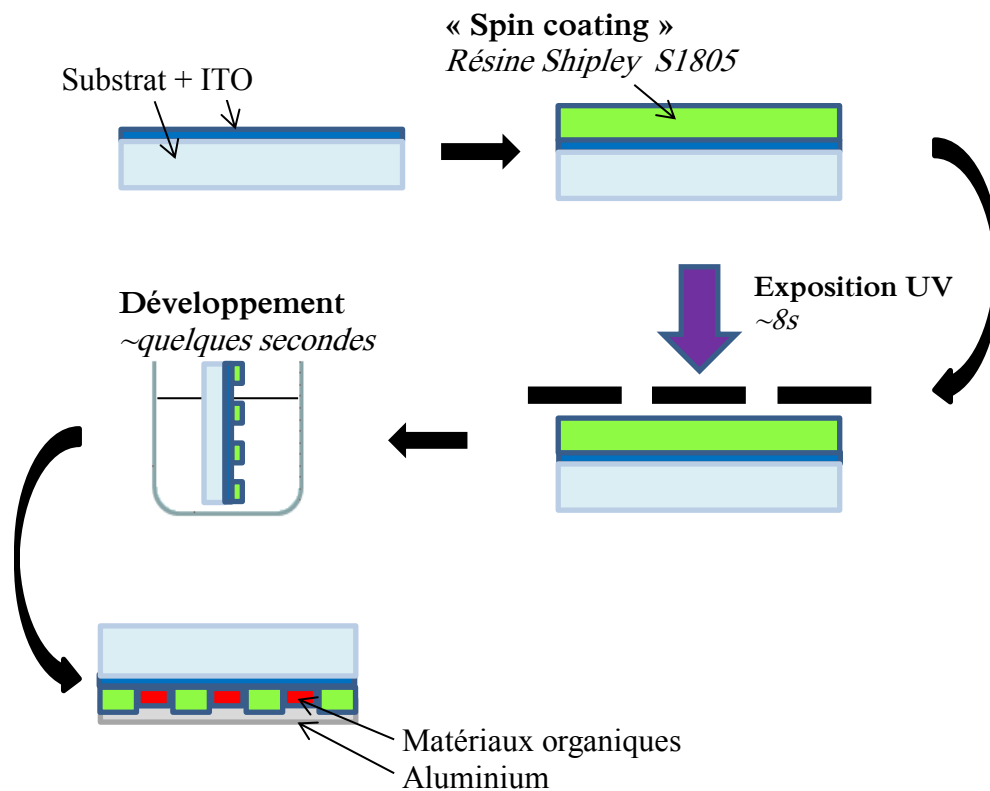


Figure A1.1 - Procédé de fabrication des μ -OLED.

Il s'agit tout d'abord de disposer d'un substrat de verre avec une couche d'ITO de 120 nm. On dépose ensuite une résine de type Shipley S1805 par centrifugation « spin coating », méthode permettant d'avoir des couches homogènes. L'épaisseur est contrôlée par la vitesse de rotation, ici fixée à 6500 tours/minutes, donnant une épaisseur de 400 nm. Après un enrésinement, une étape de recuit est indispensable. Elle consiste à placer l'échantillon enrésiné dans un four à une température de 100° pendant quelques minutes, afin d'évacuer les solvants résiduels, et améliore

également l'adhésion entre la résine et le substrat. On procède ensuite à l'exposition UV de la résine. Cette opération consiste à exposer pendant 8 secondes la résine à un rayonnement UV à $\lambda=405$ nm. Comme il s'agit d'une résine positif, la réaction photochimique durant l'exposition de la résine affaiblit le polymère, et rends ces parties plus solubles lors du développement. Les UV sont envoyés à travers un masque, contenant les motifs à reproduire. Ce masque est mis en contact de la résine afin d'éviter des phénomènes de diffraction. Une fois l'exposition UV effectuée, les motifs sont développés dans une solution d'AZ351B, diluée dans 80% d'eau déionisée. Les échantillons sont placés dans cette solution pendant 15 secondes, puis rincés à l'eau déionisée pour stopper la réaction. Après séchage, les échantillons sont utilisés dans le bâti d'évaporation, afin de constituer la partie OLED sur ces formes microstructurées.

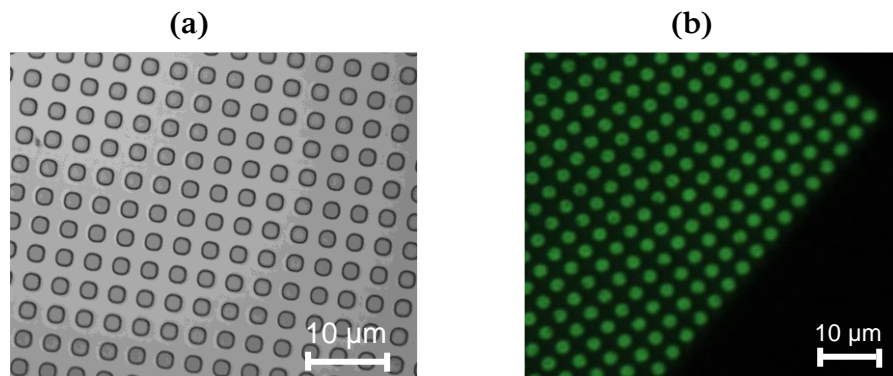


Figure A.1.2 - Réalisation de μ -OLED. (a) Motif dans la résine (b) μ -OLED allumées.

La figure A.1.2 montre les motifs réalisés après l'étape de développement (a), puis après l'étape d'évaporation de l'OLED sur ces microstructures (b). Cette figure indique une très bonne définition des μ -structures. Par ces procédés de photolithographie, nous avons réalisé des OLED avec un diamètre jusqu'à 1 μ m. Des dimensions inférieures au micromètre n'ont pas été possible par ce procédé de fabrication, étant limité par la diffraction. En effet la résolution théorique R de la lithographie optique est définis par :

$$R = \frac{3}{2} \sqrt{\lambda \left(s + \frac{T}{2} \right)} \quad (\text{A.1.1})$$

T : Epaisseur de la résine

λ : Longueur d'onde d'insolation

s : Distance entre le masque et le substrat

En utilisant la formule (A.1.1), avec une longueur d'onde d'insolation de $\lambda = 405$ nm, une épaisseur de résine de 400 nm, et une distance entre le masque et le substrat de 1 μm (due à la non planéité parfaite du substrat), on obtient une résolution de 1045 nm, en accord avec l'expérience. Malheureusement, les caractérisations électriques de ces μ -OLED n'ont pas été totalement concluantes, notamment à cause des courts-circuits. Du point de vue optique, aucune modification du spectre d'émission spontanée n'a été observée. Il s'agit d'un procédé de fabrication pouvant être perfectionné, notamment par la réalisation de structures avec un diamètre plus petit et mieux définis, possible *via* des méthodes de lithographie électronique. De manière tout à fait envisageable, il serait également très intéressant d'utiliser une gravure de type ICP-RIE par exemple, afin de graver l'ITO ainsi que le substrat de façon à créer des structures de type μ -pilier, afin de permettre lors de la mise en cavité un confinement modal optimal, comme indiqué dans le chapitre 2.

ANNEXE 2 :

Résolution de l'équation d'Helmholtz pour représenter les modes guidés

L'onde électromagnétique est décrite par les équations de Maxwell :

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \varepsilon_0 n^2 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \end{cases} \quad (\text{A.2.1})$$

$$\text{avec } \vec{B} = \mu_0 \vec{H} \text{ et } \vec{D} = \varepsilon \vec{E}$$

On cherche les solutions de la forme :

$$\begin{aligned} \vec{E} &= \vec{E} \exp(\omega t - \vec{k} \vec{r}) = \vec{E} \exp(\omega t - \beta z) \\ \vec{H} &= \vec{H} \exp(\omega t - \vec{k} \vec{r}) = \vec{H} \exp(\omega t - \beta z) \end{aligned} \quad (\text{A.2.2})$$

On peut donc décomposer tout champ sous la forme d'une somme de deux champs polarisés TE et TM correspondant à une onde TE (transverse électrique) dont le champ E est parallèle à Oy et une onde TM (transverse magnétique) dont le champ H est transverse, les équations de Maxwell permettent alors d'écrire :

En mode TE :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k^2 + n^2 \beta^2) E_y = 0 \\ H_x = \frac{-\beta}{\omega \mu_0} E_y \\ H_z = \frac{-1}{i \omega \mu_0} \frac{\delta E_y}{\delta x} \end{cases} \quad (\text{A.2.3})$$

En mode TM :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + (k^2 + n^2 \beta^2) H_y = 0 \\ E_x = \frac{-\beta}{\omega \mu_0} H_y \\ E_z = \frac{-1}{i \omega \mu_0} \frac{\delta H_y}{\delta x} \end{cases} \quad (\text{A.2.4})$$

D'une manière générale, l'équation à résoudre est l'équation d'Helmholtz donnée par :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) F = 0 \quad (\text{A.2.5})$$

avec $F = E$ ou H selon la polarisation de l'onde optique.

Cette résolution doit se faire dans toute la structure, c'est à dire pour les trois milieux d'indice n_1 , n_2 et n_3 , et ces résolutions doivent être continues à chaque interface.

Procédons en premier lieu à la résolution en polarisation TE. L'équation d'Helmholtz s'écrit pour les trois milieux de la structure de la manière suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} - q^2 E_y = 0 \text{ dans le milieu d'indice } n_1 \\ \frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} - h^2 E_y = 0 \text{ dans le milieu d'indice } n_2 \\ \frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} - p^2 E_y = 0 \text{ dans le milieu d'indice } n_3 \end{cases} \quad (\text{A.2.6})$$

avec :

$$\begin{cases} q^2 = \beta^2 - k^2 n_1^2 \\ h^2 = k^2 n_2^2 - \beta^2 \\ p^2 = \beta^2 - k^2 n_3^2 \end{cases} \quad (\text{A.2.7})$$

β est la constante de propagation donnée par :

$$\beta = kN = k n_2 \sin(\theta) \quad (\text{A.2.8})$$

$n_2 \sin(\theta)$ étant l'indice effectif de l'onde dans le guide.

Nous avons donc :

$$\begin{cases} q = k \sqrt{n_{eff}^2 - n_1^2} \\ h = k \sqrt{n_2^2 - n_{eff}^2} \\ p = k \sqrt{n_{eff}^2 - n_3} \end{cases} \quad (\text{A.2.9})$$

La condition de guidage dans le milieu d'indice n_i impose l'existence d'une solution sinusoïdale dans ce dernier ($h^2 \geq 0$) avec un champ évanescant dans les milieux d'indices n_1 et n_3 (q^2 et $p^2 \geq 0$).

Nous avons donc :

$$k n_2 \geq \beta \geq k n_3 \geq k n_1 \quad (\text{A.2.10})$$

Le champ E_y s'écrit :

$$\begin{cases} E_y(0 \leq x \leq \infty) = C \exp(-q x) \\ E_y(-d \leq x \leq 0) = A \cos(hx) + B \sin(hx) \\ E_y(-\infty \leq x \leq -d) = D \exp[p(x + d)] \end{cases} \quad (\text{A.2.11})$$

A l'interface séparant deux milieux d'indice différents, les composantes tangentielles des champs \vec{E} et \vec{H} sont continues. Une telle continuité implique donc que la dérivée de ces fonctions doit être égale à chaque interface :

$$\begin{aligned} E_{y_{n2}} &= E_{y_{n1}} \\ \frac{\partial E_{y_{n2}}}{\partial x_{n2}} &= \frac{\partial E_{y_{n1}}}{\partial x_{n1}} \\ E_{y_{n2}} &= E_{y_{n3}} \\ \frac{\partial E_{y_{n2}}}{\partial x_{n2}} &= \frac{\partial E_{y_{n3}}}{\partial x_{n3}} \end{aligned} \quad (\text{A.2.12})$$

Ces conditions de continuités permettent le système d'équation précédent sous la forme suivante :

$$\begin{cases} Ey(0 \leq x \leq \infty) = C \exp(-q x) \\ Ey(-d \leq x \leq 0) = C [\cos(h x) - \frac{q}{h} \sin(h x)] \\ Ey(-\infty \leq x \leq -d) = C [\cos(h d) + \frac{q}{h} \sin(h d)] \exp[p(x + d)] \end{cases} \quad (\text{A.2.13})$$

Ce système d'équation permet de déterminer le profil du champ électrique de chaque mode se propageant dans la structure. Cependant il reste à déterminer les constantes C et β . Pour déterminer β , on utilise la continuité de la dérivé du champ électromagnétique dans le guide.

On trouve :

$$\tan(h d) = \frac{p+q}{h - \frac{p q}{h}} \quad (\text{A.2.14})$$

Cette relation se transforme de la manière suivante :

$$d h = \arctan\left(\frac{q}{h}\right) + \arctan\left(\frac{p}{h}\right) + m \pi \quad (\text{A.2.15})$$

$$m \in \mathbb{N}$$

Cette équation représente l'équation de dispersion des modes TE. Quand cette relation est vérifiée, il s'agit d'une solution et donc le mode existe au sein du guide. De manière tout à fait analogue, on peut trouver l'équation de dispersion pour les modes TM :

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + (k^2 + n^2 \beta^2) H_y = 0 \quad (\text{A.2.16})$$

$$\begin{cases} Hy(0 \leq x \leq \infty) = -\left(\frac{h}{\bar{q}}\right) C \exp(-q \cdot x) \\ Hy(-d \leq x \leq \infty) = C \left[-\left(\frac{h}{\bar{q}}\right) \cos(h x) + \sin(h x)\right] \\ Hy(-\infty \leq x \leq -d) = -C \left[\left(\frac{h}{\bar{q}}\right) \cos(h d) + \sin(h d)\right] \exp[p(x + d)] \end{cases} \quad (\text{A.2.17})$$

De la même manière qu'en polarisation TE, la continuité des champs E et H donne l'équation de dispersion des modes TM :

$$\begin{aligned} \tan(h d) &= \frac{\bar{p} + \bar{q}}{h^2 - \bar{p} \bar{q}} \\ \text{avec : } \bar{p} &= \left(\frac{n_2}{n_3}\right)^2 p \text{ et } \bar{q} = \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 q \end{aligned} \quad (\text{A.2.18})$$

L'équation ci-dessus se transforme sous la forme :

$$d h = \arctan\left(\frac{q n_2}{h n_1}\right) + \arctan\left(\frac{p n_2}{h n_3}\right) + (m + 1) \pi \quad (\text{A.2.19})$$

$m \in \mathbb{N}$ (m , entier positif, définie l'ordre du mode guidé)

Enfin, il nous reste à déterminer la constante C_m , propre à chaque mode m , en utilisant la condition de normalisation [Yar, 1973] [Vin, 2003] :

$$C_m = 2h_m \left[\frac{\omega \cdot \mu_0}{|\beta_m| \left(d + \frac{1}{q_m} + \frac{1}{p_m}\right) (h_m^2 + q_m^2)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.2.20})$$

Articles et conférences

Articles :

1. **A. Coens**, M. Chakaroun, A.P.A. Fischer, M.W. Lee, A. Boudrioua, B. Geffroy, G. Vemuri, “Experimental optimization of the optical and electrical properties of a half-wavelength-thick organic hetero-structure in a micro-cavity”, *Optics Express* 29254, Vol. 20, N° 28, 2012.
2. M. Chakaroun, **A. Coens**, N. Fabre, F. Gourdon, J. Solard, A. Fischer, A. Boudrioua, and C.C. Lee “Optimal design of a microcavity organic laser device under electrical pumping”, Vol. 19, No. 2, *Optics Express* 493, 2011.

Conférences :

1. Anthony Coens, Mahmoud Chakaroun, Alexis Fischer, Jeanne Solard, Azzedine Boudrioua, “*Optimisation des propriétés électriques et optiques d’OLED en microcavité*”, **HORIZON 2013, VILLETANEUSE (Oral)**.
2. Anthony Coens, Mahmoud Chakaroun, Nathalie Fabre, Jeanne Solard, Alexis Fischer, Azzedine Boudrioua, Bernard Geffroy «*Theoretical and experimental result of an OLED in microcavity*», **JNOG 2012, LYON (Poster)**.
3. Anthony Coens, Mahmoud Chakaroun, Nathalie Fabre, Jeanne Solard, Alexis Fischer, Azzedine Boudrioua, Sophie Bouchoule, Bernard Geffroy «*Study of the optical and electrical properties of an OLED in microcavity*», **CLEO 2012, SAN DIEGO/Californie (Poster)**.
4. Anthony Coens, Mahmoud Chakaroun, Nathalie Fabre, Jeanne Solard, Alexis Fischer, Azzedine Boudrioua, Bernard Geffroy «*Theoretical and experimental result of an OLED in microcavity*», **SPIE 2012, BRUXELLES (Oral)**.
5. Anthony Coens, Mahmoud Chakaroun, Nathalie Fabre, Jeanne Solard, Alexis Fischer, Azzedine Boudrioua, Sophie Bouchoule, Bernard Geffroy «*Diode Laser Organique en microcavité à miroirs diélectriques multicouches, Etude sur la modification de l’émission spontanée*», **JNOG 2011, MARSEILLE (Poster)**.

6. Anthony Coens, Mahmoud Chakaroun, Nathalie Fabre, Jeanne Solard, Alexis Fischer, Azzedine Boudrioua, Sophie Bouchoule, Bernard Geffroy «*Diode Laser Organique en microcavité à miroirs diélectriques multicouches*», C’NANO 2011 Jussieu, PARIS (Poster).

Résumé :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une hétérostructure organique de type OLED en microcavité dans le but de déterminer les paramètres optimaux nécessaires pour la réalisation d'une diode laser organique sous pompage électrique. Bien que de nombreux lasers organiques aient été réalisés sous pompage optique, le pompage électrique reste un challenge scientifique et technologique important. La difficulté scientifique réside dans la faible mobilité des semi-conducteurs organiques qui limite les densités de courants bien en dessous des seuils laser. Une difficulté technologique consiste à combiner des électrodes source de pertes par absorption et une microcavité laser à haut facteur de qualité susceptibles de réduire le seuil laser. Pour aborder ces problèmes, notre stratégie consiste à adapter une OLED à une microcavité. Après une étude bibliographique qui a permis de choisir le type de microcavité, nous avons utilisé un modèle informatique basé sur les matrices de transfert pour déterminer le dimensionnement des microcavités Fabry-Pérot à miroirs diélectriques multicouches dont le facteur de qualité peut atteindre 15 000. Par la suite, nous avons effectués plusieurs études expérimentales sur l'optimisation des OLED en microcavités. Les résultats obtenus montrent que des OLED optimisées pour un fonctionnement en microcavité présentent une luminescence de 15000 cd/m² à 1500 mA/cm² en régime continu. Ces OLED sont ensuite placées en demi cavité c'est à dire sur un miroir diélectrique terminé par une anode transparente et conductrice. Des études sur l'épaisseur optimale et la nature (Al et Al/Ag) de la cathode ont été menées ; et un fort rétrécissement spectral jusqu'à 11 nm (FWHM) a été mesuré. En fin, en utilisant une cavité complète (deux miroirs diélectriques), l'émission de l'OLED présente un fort rétrécissement spectral de 4,6 nm (FWHM). L'excitation électrique avec des impulsions de 50 ns et des densités de courant jusqu'à 25 A/cm² présente une luminescence jusqu'à 1,7 10⁶cd/m².

Abstract:

The main objective of this work is to study an organic hetero-structure (OLED) within a vertical micro-cavity in order to pave the way to the first organic laser diode under electrical pumping. The latter is still to be demonstrated whereas numerous optically pumped organic lasers have been reported. The issue deals with the low mobility of the organic semiconductors which limits the current density much below the laser threshold. It is also difficult to combine both high-quality-factor micro-cavities and electrodes inducing absorption losses. Our strategy consists in finding out the optimal parameter of an OLED structure to be used within a Fabry-Perot micro-cavity. After a bibliographic study that allow us to define the micro-cavity type to be used, we performed a numerical study, based on the transfer matrix method, in order to design and optimize dielectric multilayer mirrors for Fabry-Perot micro-cavity with quality factors as high as 15 000. Afterward, we experimentally, investigate OLED hetero-structures within Fabry-Perot micro-cavities. Our results indicate that a half wavelength thick OLED optimized for operation in a micro-cavity exhibits up to 15 000 Cd/m² at 1500 mA/cm² (DC). These OLEDs are then used with a half micro-cavity made with a bottom multilayer mirror ended semi-transparent and conductive anode. The absorption for different cathode thickness (Al and Al/Ag) has been investigated and an important spectral narrowing has been measured (11 nm FWHM). Finally, by using a full micro-cavity with two dielectric mirrors, the OLED emission exhibits a further spectral narrowing down to 4 nm. The electrical excitation of the OLED with 50 ns pulses results in current density up to 25 A/cm² and luminescence up to 1,7.10⁶ Cd/m².