

ANNEE 2016

N° attribué par la bibliothèque

# THESE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13**

Discipline : Science d'Ingénieur

Présentée et soutenue publiquement

Par

**Lei ZENG**

**Étude théorique et expérimentale de  $\mu$ -OLED en régime  
impulsionnel à très haute densité de courant**

Soutenue le 20 octobre 2016 devant le jury composé de :

M.	Olivier BONNAUD, PR, Université de Rennes 1	Rapporteur
M.	Tony MAINDRON, CR HDR, Département optronique, CEA	Rapporteur
Mme	Isabelle SAGNES, DR, LPN	Examinatrice
M.	Lionnel HIRSCH, PR Laboratoire IMS, ENSCPB	Examineur
M.	Philippe Djémia, PR, LSPM, Université Paris 13	Examineur
M.	Azzedine BOUDRIOUA, PR, LPL, Université Paris 13	Directeur de thèse
M.	Alexis FISCHER, PR, LPL, Université Paris 13	Co-directeur de thèse
M.	Mahmoud CHAKAROUN, MCF, LPL, Université Paris 13	Encadrant



## Remerciement

Le travail présenté dans ce manuscrit a été effectué au Laboratoire de Physique des Lasers (LPL) au sein de l'équipe Photoniques Organiques et Nanostructures (PON). Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, M. Azzedine Boudrioua, et mon co-directeur de thèse M. Alexis Fischer, pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe. Je leur suis reconnaissant pour leur soutien et les moyens mis à ma disposition pour avancer dans de bonnes conditions, ainsi que la démarche scientifique qu'ils m'ont enseignée.

J'adresse des remerciements aux membres de l'équipe, en commençant par mon encadrant de thèse, Mahmoud Chakaroun, Maître de conférences, pour son aide de tout au long de la thèse, ses conseils aussi bien dans l'interprétation des résultats que dans la rédaction de ce manuscrit. Je tiens aussi à remercier Dejan Kocic, informaticien du LPL et ingénieur de salle blanche, Jeanne Solard, ingénieur et gestionnaire de la salle blanche, pour leur aide à l'utilisation des outils de la salle blanche. J'aimerais également remercier Albert Kaladjian, responsable de l'atelier mécanique du laboratoire, et Thierry Billeton, responsable de l'atelier optique du laboratoire, pour leur soutien technique sur la réalisation des systèmes expérimentaux et la fabrication des échantillons.

Je remercie l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce mémoire : Monsieur Olivier Bonnaud, Professeur à l'Université de Rennes 1, Monsieur Tony Maindron, Chargé de recherche HDR de CEA, Madame Isabelle Sagnes, Directrice de Recherche à LPN, Monsieur Lionnel Hirsch, Professeur à l'ENSCP et Monsieur Philippe Djémia, Professeur à l'Université Paris 13.

Je remercie tout particulièrement mes amis thésards, Anthony Coens, Fadwa Baladi, Quentin Ripault, Getachew Ayenew, Alex Chime, Samira Kadir et Amadou Thierno Diallo ainsi que le post-doc Roberto Fernandez Garcia. J'ai passé de très bons moments aussi bien en manip qu'en conférences avec chacun d'entre eux. Leur soutien sans faille m'a été d'une grande aide.

Je souhaite remercier ma famille, mes amis et surtout ma chérie sans qui je n'aurais pas trouvé les ressources nécessaires pour arriver au bout de la thèse.

『上士闻道 勤而行之 中士闻道 若存若亡 下士闻道 大笑之 不笑不足以为道』

——《道德经》老子 -600

『全则必缺 极则必反 盈则必污』

——《吕氏春秋》-239

« Quand les lettrés supérieurs ont entendu parler du Tao, ils le pratiquent avec zèle. Quand les lettrés du second ordre ont entendu parler du Tao, tantôt ils le conservent, tantôt ils le perdent. Quand les lettrés inférieurs ont entendu parler du Tao, ils le tournent en dérision. S'ils ne le tournaient pas en dérision, il ne mériterait pas le nom de Tao. »

« Livre de la voie et de la vertu » en -600, traduction Stanislas Julien

« Après l'apogée, le déclin. Une chose poussée à l'extrême évolue nécessairement vers son contraire. L'excès appelle la révolte. »

« Annales des Printemps et des Automnes de Lü » en -239



# Table des matières

<b>Remerciement.....</b>	<b>3</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1. Rappels sur la photonique organique.....</b>	<b>15</b>
1.1 Structure moléculaire des semi-conducteurs organiques.....	15
1.2 Propriétés optiques.....	17
1.3 Propriétés électriques des semi-conducteurs organiques.....	19
1.4 Diode électroluminescente organique (OLED).....	21
1.4.1 Historique de l’OLED.....	21
1.4.2 Injection de charges.....	24
1.4.3 Transport de charge.....	25
1.4.4 Recombinaisons des charges et génération d’excitons.....	27
1.4.5 Mécanismes de transfert d’énergie.....	28
1.4.6 Mécanismes des pertes d’énergie.....	30
1.5 Laser organique : état de l’art.....	33
1.6 Du pompage optique au pompage électrique.....	37
1.7 Conclusion.....	39
<b>Chapitre 2. Modélisation et simulations.....</b>	<b>40</b>
2.1 Modèle électrique de l’OLED.....	40
2.1.1 Modèles électriques de la diode quasi-idéale.....	43
2.1.2 Modèle de la mobilité dépendante de la tension.....	47
2.2 Simulation des densités de populations.....	49
2.2.1 Solution analytique de la densité de population de polaron.....	50
2.2.2 Simulations numériques des densités de population des excitons et de polarons..	52
2.2.3 Evolution du rendement quantique.....	58
2.3 Microcavité de type VCSEL et Seuil Laser.....	61
2.3.1 Modélisation de la microcavité par les matrices de transfert.....	64
2.3.2 Gain au seuil.....	68
2.3.3 Miroir diélectrique multicouches.....	70
2.3.4 Simulations numériques des microcavités.....	72

2.3.5 Faisabilité de VCSEL organique .....	76
2.4 Conclusion.....	77
<b>Chapitre 3 Fabrication de <math>\mu</math>-OLED et système de caractérisation.....</b>	<b>79</b>
3.1 Fabrication de $\mu$ -OLED .....	79
3.1.1 Procédés de réduction des dimensions $\mu$ -OLED.....	79
3.1.2 Hétéro-structure de l'OLED étudiée.....	85
3.2 Circuit et banc de caractérisation électrique .....	89
3.2.1 Circuit électrique d'excitation impulsionnelle .....	89
3.2.2 Déroulement des mesures et traitement des signaux temporels .....	91
3.3 Système de caractérisation optique des $\mu$ -OLED.....	91
3.3.1 Microscope confocal.....	91
3.3.2 Calibration du système de caractérisation optique .....	94
3.3.3 Calcul des grandeurs optiques .....	96
3.3.4 Mesure optique de la dégradation des OLED .....	99
3.4 Conclusion.....	101
<b>Chapitre 4 Résultats expérimentaux et discussions.....</b>	<b>103</b>
4.1 Étude des propriétés électriques des $\mu$ -OLED .....	104
4.1.1 Influence de la durée des impulsions sur la réponse électrique des $\mu$ -OLED.....	104
4.1.2 Influence de l'amplitude des impulsions sur la réponse électrique des $\mu$ -OLED	107
4.1.3 Interprétation thermique.....	110
4.1.4 Caractéristiques courant-tension J(V) $\mu$ -OLED avec un système Hôte dopant Alq3-DCM2 .....	114
4.1.5 $\mu$ -OLED avec un système Hôte-dopant Alq3-DCM .....	116
4.2 Étude des propriétés optiques des $\mu$ -OLED.....	118
4.2.1 Réponses optiques des $\mu$ -OLED.....	118
4.2.2 Mobilité apparente des charges .....	122
4.2.3 Pic de densité de population de singulets obtenu expérimentalement.....	124
4.3 Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle électrique et optique .	125
4.4 Efficacités quantiques .....	131
4.4.1 Efficacité quantique externe moyennée sur l'impulsion.....	131

4.4.2 Evolution temporelle de l'efficacité quantique externe .....	133
4.5 OLED en microcavité .....	135
4.5.1 OLED en microcavité DBR-Al .....	137
4.5.2 Micro-OLED en microcavité DBR-Al .....	138
4.6. Conclusion.....	140
<b>Conclusions et Perspectives .....</b>	<b>141</b>
<b>Articles et conférences.....</b>	<b>145</b>
<b>Liste des figures et tableaux.....</b>	<b>146</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>151</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>151</b>
<b>Références.....</b>	<b>153</b>



## Introduction générale

Ces dernières années, le domaine de l'optoélectronique organique connaît un développement sans précédent dû notamment à l'arrivée à maturité de plusieurs composants utilisant des matériaux organiques. Cela est vrai pour des applications dans le domaine de l'éclairage, de l'affichage ou encore des cellules photovoltaïques. Cependant, et malgré les avancées scientifiques et technologiques réalisées, la démonstration d'un laser organique en pompage électrique n'a toujours pas été obtenue. Cela est principalement dû aux problèmes intrinsèques aux matériaux organiques tels que les pertes par absorptions polaroniques, annihilations biomoléculaires et la limitation en termes de densités de courant tolérées ou possibles. Contrairement à cela, les matériaux organiques ont un grand rendement quantique de photoluminescence (PL), une grande section efficace de gain, et un spectre de fluorescence qui couvre entièrement le domaine du visible. De plus, ils peuvent être facilement déposés et offrent des techniques de fabrication à faible coût. Inspiré de l'histoire de la transformation d'une LED (Light-Emitting Diode) en une LD (Laser Diode), l'amélioration des performances optiques et électriques des diodes électroluminescentes organiques (OLED) <sup>[1]</sup> en utilisant des hétérostructures multicouches a stimulé les recherches vers la réalisation de la diode laser organique (OLD), qui est susceptible d'être une source laser aussi compact que les LD et ayant les avantages des matériaux organiques cités ci-dessus <sup>[2]</sup>.

Dans ce contexte, les questions qui restent posées sont les suivantes : peut-on transformer une OLED en une OLD, à l'instar de ce qui a été réalisé avec les LED ? Quelles sont les problématiques qui se posent et comment définir une stratégie pour les aborder et les traiter ?

En dépit du fait que le premier laser organique à l'état solide sous pompage optique a été démontré en 1996 <sup>[3]</sup>, la réalisation d'une diode laser organique sous pompage électrique reste, en effet, un challenge scientifique et technologique majeur de la filière organique. Ceci nécessite la conception d'une structure laser ayant un seuil laser comparable à la densité de courant d'une diode électroluminescente organique (OLED), c'est à dire de l'ordre de 100 A/cm<sup>2</sup> sous régime impulsionnel (AC) et de 0.1 A/cm<sup>2</sup> en courant continu (DC) <sup>[4]</sup>.

Dans ce contexte, la plupart des travaux de recherche se sont focalisés d'abord sur le pompage optique et l'optimisation de la cavité laser. Différentes architectures ont été étudiées et démontrées. Une analyse des résultats rapportés dans la littérature permet de définir un point de départ pour l'étude du pompage électrique. En effet, il est possible de déterminer les densités de courant équivalentes aux seuils lasers optiques des différentes diodes lasers organiques pompées optiquement, relevées à partir de l'état de l'art de la littérature et en considérant qu'un quart seulement des charges injectées génèrent des excitons radiatifs (excitons singulets). Cette densité de courant équivalente  $J_{th}$  à la densité d'excitation obtenue en pompage optique  $I_{th}$  au seuil laser est donnée par la relation suivante <sup>[5]</sup>:

$$J_{th} = \frac{q}{\chi h\nu\tau} I_{th} \quad (\text{eq.1.1})$$

*q* : charge de l'électron

*hν* : énergie des photons du laser de pompe

*τ* : durée de vie des excitons

*I<sub>th</sub>* : intensité au seuil laser du pompage optique

*χ* : pourcentage d'excitons émissifs

Comme il a été souligné, l'équation précédente ne prend en compte qu'un quart seulement des charges injectées génèrent des excitons radiatif ( $\chi = 0.25$ ).

A titre indicatif, les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure suivante qui donne l'évolution de la densité de courant « équivalente » en fonction du facteur de qualité de la cavité utilisée. Sur la même figure, sont également indiquées les densités de courant compatibles avec celles atteintes par les OLED. Cela nous permet d'estimer les facteurs de qualité minimaux pour atteindre le seuil laser.

On peut constater une tendance de l'évolution du seuil laser en fonction du facteur de qualité. En première estimation, et sans tenir comptes des diverses pertes supplémentaires en pompage électrique, cette tendance indique que pour des facteurs de qualité de l'ordre de 1000, il serait nécessaire d'atteindre des densités de courants de l'ordre de quelques kA/cm<sup>2</sup> pour espérer un effet laser. Il est à noter que le facteur de qualité n'est pas le seul paramètre qui définit le seuil laser.

Cette analyse bibliographique permet de dégager une stratégie de recherche en termes de pompage électrique et d'entrevoir une démarche scientifique pour progresser vers la diode laser organique. 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 pour démontrer l'effet laser dans une diode laser organique.

Dans ce contexte, l'enjeu principal de ce travail est l'étude des conditions d'excitations électriques nécessaires pour transformer une OLED en une OLD. Elle consiste à transposer dans le domaine organique ce qui a été déjà démontré et développé avec des matériaux semi-conducteurs inorganiques.

Aussi, l'objectif de ces travaux comporte les approches suivantes : d'une part l'injection dans une hétéro-structure OLED d'une densité de courant suffisamment élevée pour pouvoir déclencher l'effet laser (de l'ordre de quelques kA/cm<sup>2</sup> voire de dizaines de kA/cm<sup>2</sup>) et d'autre part la conception d'un résonateur laser à haut facteur de qualité ( $Q \sim 2000$ ) adapté aux OLED.

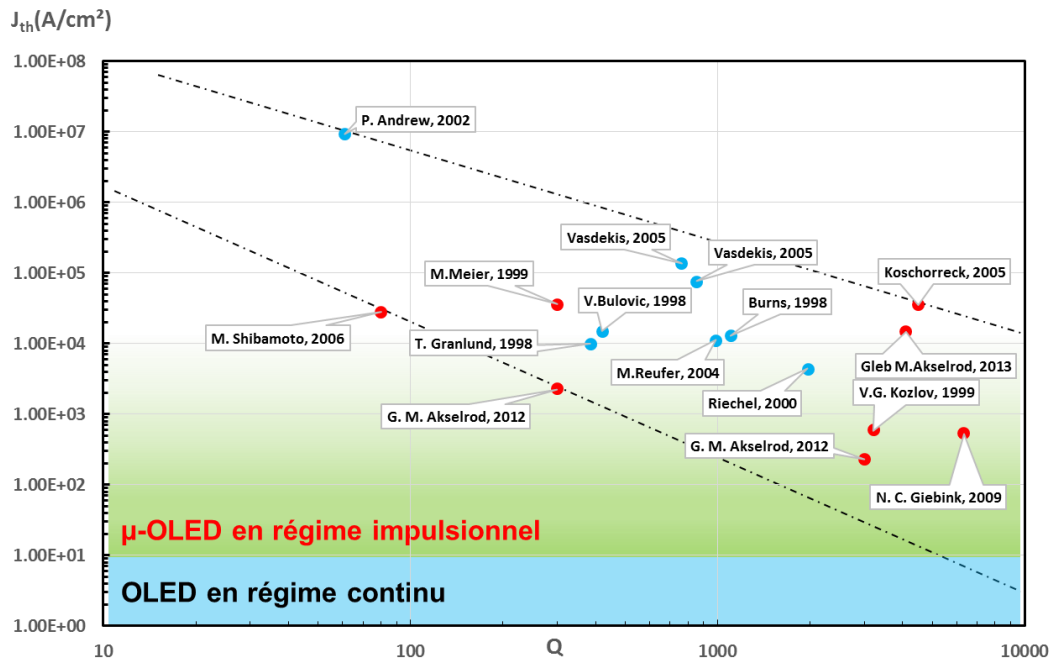


Fig.1.1 Estimation de la densité de courant au seuil laser en fonction du facteur de qualité des différents résonateurs trouvés en littérature (les points rouges sont des lasers à base d'Alq3 : DCM)

Concernant l'injection d'une densité de courant élevée, en faisant le parallèle avec la réalisation des premières diodes laser inorganiques, nous ciblons l'étude des OLED en régime impulsionnel avec des impulsions électriques de courte durée. L'apport du pompage électrique impulsionnel pour les OLED est nécessaire pour aller vers la diode laser organique car il revête un double intérêt que nous allons démontrer dans cette thèse:

- Il permettrait d'obtenir des densités de courant supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles obtenues en régime continu sans atteindre le claquage des OLED, et donc d'atteindre une densité de population d'excitons radiatifs (singulets) élevée pour obtenir une inversion de population afin de déclencher l'effet laser ;
- Les impulsions électriques ayant une largeur de l'ordre de la nanoseconde et un faible taux de répétition (10 – 100 Hz) permettraient d'éviter les phénomènes d'absorptions et d'extinction (absorption polaronique, quenching, absorption à deux photons, annihilation des excitons ...) et d'éviter l'accumulation des états excités triplets non-radiatifs ayant une durée de vie relativement longue (1  $\mu$ s - 1 ms pour les états triplets contre ~1 ns pour les états singulets).

Pour soumettre une OLED à des impulsions électriques courtes (< 5 ns) et à une forte densité de courant (~ 10 kA/cm<sup>2</sup>), des caractérisations spécifiques doivent être menées pour conduire à une optimisation de l'hétéro-structure organique (quels matériaux, quelles épaisseurs, etc. ?) et à une réduction de sa taille pour permettre une excitation électrique impulsionnelle efficace.

Ainsi, l'excitation d'une diode organique par des impulsions électriques courtes pose deux problématiques :

- celle de l'impédance dynamique de la diode (l'impédance varie en fonction du point de fonctionnement) ;
- et celle de la large bande passante électrique des impulsions électriques (l'impédance de la diode est inconnue en haute fréquence).

En effet, la durée de l'impulsion électrique que l'on peut injecter dans un composant électrique capacitif, le cas d'OLED, est déterminée par le temps de montée de la réponse indicielle qui est inversement proportionnel à la bande passante du composant. Pour augmenter la bande passante de l'OLED et donc faciliter l'injection de l'impulsion, il est nécessaire de réduire la capacité d'OLED qui est directement réalisable par une réduction de la surface de cette dernière. Nous sommes donc amenés à étudier des OLED ayant des diamètres inférieurs à  $\sim 100 \mu\text{m}$  (d'où le nom  $\mu$ -OLED). Les caractérisations électriques et optiques en régime impulsionnel conduisent à des mesures bas-flux et à faible bruit qui font partie intégrante de la problématique étudiée dans ce travail. Pour la caractérisation des  $\mu$ -OLED, un mini-circuit électrique d'adaptation d'impédance et un système optique de collection de la lumière émise de l'OLED ont été développés au sein du laboratoire.

Quant au résonateur laser à haut facteur de qualité ( $Q \sim 2000$ ), sa conception doit prendre en compte la distribution spatiale du champ électromagnétique avec des résolutions nanométriques. En effet, l'épaisseur de la couche d'émission d'une OLED est de l'ordre de 30 nm et la réalisation d'un gain net est primordial pour surpasser les diverses absorptions et pertes. En plus, cette conception doit également prendre en considération la présence des différents phénomènes de pertes liés au pompage électrique et en particulier l'absorption optique des électrodes.

Ce manuscrit de thèse est organisé de la manière suivante :

- Chapitre 1. Nous abordons des rappels sur les matériaux organiques. Nous présentons dans ce chapitre la théorie d'injection et de transport de charges dans les matériaux organiques, le principe de fonctionnement des OLED, l'état de l'art des lasers organiques en pompage optique et les principales difficultés de la réalisation d'OLD.
- Chapitre 2. Nous présentons des modélisations et des résultats de simulations numériques d'OLED et des cavités lasers. Tout d'abord, nous proposons la modélisation électrique d'OLED et démontrons les intérêts de la réduction de la taille de l'OLED pour pouvoir injecter des impulsions rapides. Ensuite, nous présentons des simulations sur les densités de populations des excitons dans une OLED soumise à un courant électrique. Enfin nous présentons la modélisation d'une microcavité de type VCSEL par le formalisme des matrices de transfert pour une estimation du seuil laser.
- Chapitre 3. Nous présentons d'abord les deux types de  $\mu$ -OLED fabriquées dans le contexte de ce travail de thèse :  $\mu$ -OLED délimitées par la résine et  $\mu$ -OLED délimitées par les électrodes. Ensuite nous présentons le mini-circuit électrique et le système de microscope confocal que nous avons développés pour étudier les caractéristiques électriques et optiques des  $\mu$ -OLED en régime impulsionnel.

- Chapitre 4. Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux. Nous présentons l'évolution temporelle du courant dans une  $\mu$ -OLED soumise aux impulsions électriques pour en déduire les caractéristiques électriques des  $\mu$ -OLED à l'état stationnaire. Nous présentons par la suite les caractéristiques optiques des  $\mu$ -OLED et les densités de population des états singulets atteintes par nos  $\mu$ -OLED en le comparant au seuil laser en pompage optique.



## Chapitre 1. Rappels sur la photonique organique

Dans ce chapitre, nous rappelons des principes de bases des semi-conducteurs organiques. Nous présentons tout d'abord la structure moléculaire des matériaux organiques et leurs propriétés optiques et électriques. Ensuite nous détaillons le fonctionnement de diode électroluminescente organique (OLED pour Organic Light-Emitting Diode en anglais). Enfin nous présenterons l'état de l'art des lasers organiques en pompage optique et les problématiques liées à la réalisation de diode laser organique (OLD, Organic Laser Diode) et les solutions proposées.

### 1.1 Structure moléculaire des semi-conducteurs organiques

D'une manière générale, une molécule organique se compose principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et les liaisons entre les atomes de carbone jouant un rôle central.

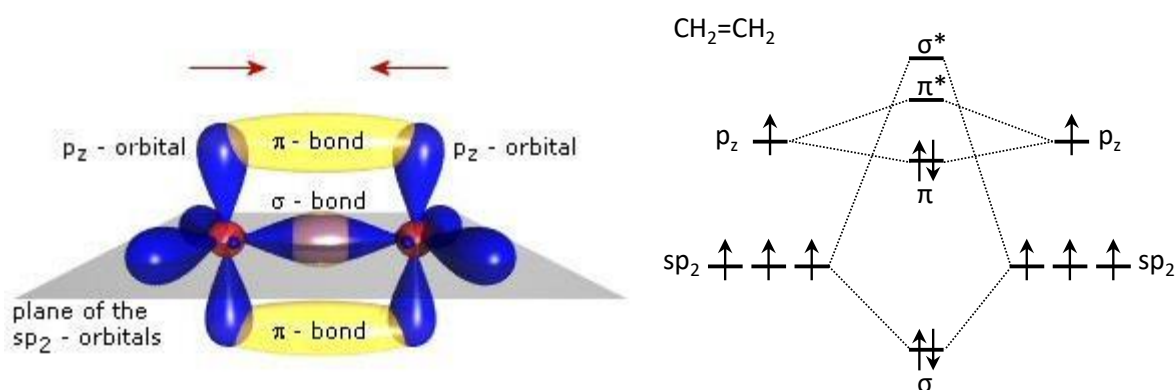


Fig.1. 2 Représentation des orbitales électroniques d'une molécule d'éthylène et les énergies de liaison- $\sigma$  et liaison- $\pi$  <sup>[6]</sup>

Lorsque deux orbitales atomiques (OA) s'interagissent, elles peuvent former deux orbitales moléculaires (OM) selon le recouvrement des OA entre les noyaux d'atomes. Le recouvrement se fait de deux façons différentes. Si les fonctions d'onde associées aux deux OA sont en phase dans la région internucléaire, le recouvrement est constructif. Ce type de recouvrement augmente la possibilité de trouver un électron dans cette région et donc favorise la liaison entre les deux atomes. Les OM créées sont donc appelées orbitales liantes. Elles ont des énergies plus faibles que les énergies initiales des deux OA. Au contraire, si les fonctions

d'onde sont déphasées, le recouvrement est destructif et on parle d'*orbitales anti-liantes* qui ont des énergies plus élevées (repérées par des astérisques \* sur le diagramme d'OM sur les Fig.1. 2 et Fig.1. 3). Selon les symétries, les liaisons créés par les OM sont classées en deux types :  $\sigma$  (symétrie cylindrique autour de l'axe internucléaire) et  $\pi$  (possédant un seul plan nodal contenant l'axe internucléaire).

Dans les molécules organiques, les atomes de carbone (configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^2$ ) forment des orbitales hybridées de type  $sp^2$ . Par exemple, dans la molécule d'éthylène ( $H_2C=CH_2$  représenté sur la Fig.1. 2), une liaison- $\sigma$  entre les deux atomes de carbone est formée par le recouvrement des deux orbitales de type  $sp^2$  et une liaison- $\pi$  est formée par les 2 orbitales  $p_z$ . Cette double liaison est la signification des deux tirets dans la formule chimique. Les liaisons- $\sigma$  fournissent des fortes liaisons chimiques permettant de relier les atomes carbones pour former le squelette de la molécule organique. Les liaisons- $\pi$  sont en général moins fortes et l'énergie correspond aux énergies de photons dans le spectre visible.

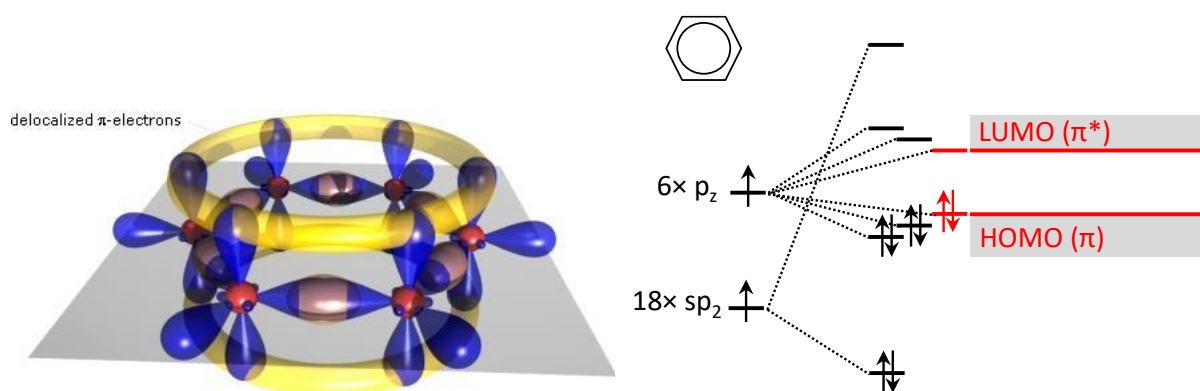


Fig.1. 3 Représentation des orbitales d'une molécule de benzène <sup>[6]</sup>, une liaison- $\pi$  délocalisée sous forme de cercle est formée entre les carbones en boucle. Les orbitales moléculaires liantes et anti-liantes formées par 6  $p_z$  sont des bandes qui regroupent plusieurs niveaux d'énergies.

Lorsque les atomes de carbone forment une molécule plus grande, typiquement composée des cercles de benzène (Fig.1. 3), la liaison- $\pi$  formée par plusieurs carbones s'étend spatialement aussi large que la molécule, donnant lieu à une liaison- $\pi$  délocalisée et on parle alors d'une molécule conjuguée. Les niveaux d'énergies des orbitales moléculaires forment ainsi 2 bandes, l'une regroupe les niveaux d'énergies des orbitales anti-liantes (naturellement non-occupées), et l'autre regroupe les niveaux d'énergies occupés des orbitales liantes. La bande d'orbitales occupées, la plus élevée, est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la bande orbitales non-occupées, celle la plus basse, est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces deux notations jouent le même rôle que les bandes de conduction et de valence en théorie des bandes.



La différence d'énergie entre l'HOMO et la LUMO, ou le gap entre elles, est un facteur déterminant pour les propriétés optiques et électriques de la molécule. Un gap plus petit signifie en général que l'absorption et la fluorescence de la molécule sont sur des longueurs d'onde plus grandes et que la conductivité électrique est plus élevée. Le gap HOMO-LUMO est en général réduit si le niveau de délocalisation est plus élevé. Comme les molécules organiques peuvent facilement être modifiées ou fonctionnalisées par la modification de la longueur de la chaîne moléculaire (le cas de polymère) ou l'insertion d'un radical, les énergies d'HOMO et du LUMO, ainsi que le gap, sont changés. Cela explique la grande diversité des matériaux organiques et leurs propriétés optiques et électriques très distinctes.

## 1.2 Propriétés optiques

Les propriétés optiques et électriques des matériaux organiques sont en général déterminées par la structure moléculaire individuelle car l'interaction entre des molécules est relativement faible. Lorsqu'une molécule organique absorbe un photon, un électron sur la bande occupée passe sur la bande non-occupée en laissant un trou. Une paire électron-trou liée par la force coulombienne est donc localisée sur la même molécule, formant un exciton de type Frenkel. Due à la forte interaction coulombienne, les excitons présentent une énergie de liaison élevée, de l'ordre de 1 eV. Comme les orbitales  $\pi$  sont occupées initialement par des paires d'électrons de spin opposé selon le principe d'exclusion (loi de Pauli), le nombre quantique de spin après l'excitation optique reste 0, c'est-à-dire que l'exciton créé est un *état singulet*.<sup>[7]</sup>

Il existe un autre type d'exciton dont le nombre quantique de spin est non-nul, ce qui est appelé exciton triplet. En pompage optique, ce dernier peut être généré par la conversion intersystème (intersystem crossing, abréviation ISC) à partir d'un état singulet. Nous présentons les bandes énergétiques et les différents types de transitions possibles entre les bandes, ainsi que les relaxations dans une molécule organique par le diagramme de Jablonski (Fig.1. 4).

Ce diagramme présente l'état fondamental  $S_0$ , les deux premiers états excités singulets  $S_1$  et  $S_2$ , ainsi que les états excités triplets  $T_1$  et  $T_2$ . Les états triplets ont des énergies plus faibles que les états singulets. La transition radiative d'un état excité singulet à l'état fondamental est nommée *fluorescence* et la transition radiative d'un état excité triplet à l'état fondamental est nommée *phosphorescence*. L'émission de la lumière par excitation optique est appelée *photoluminescence* (PL) tandis que l'émission de la lumière par excitation électrique est appelée *électroluminescence* (EL).

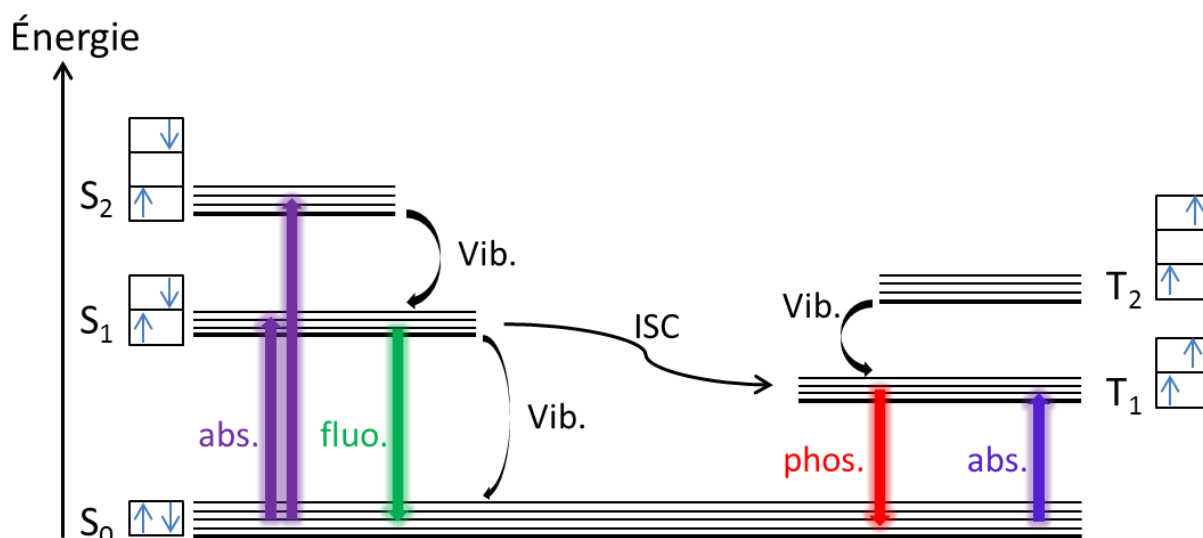


Fig.1. 4 Diagramme de Jablonski. Les lignes noires représentent des états électroniques, les flèches colorées représentent des transitions optiques et les flèches noires représentent des transitions vibrationnelles. ISC - intersystem crossing.

Les états excités singulets ont typiquement une durée de vie de l'ordre de la nanoseconde et les états excités triplets ont une durée de vie beaucoup plus longue de l'ordre de la milliseconde voire plus longue. Pour les matériaux fluorescents, les états triplets sont non-radiatifs. Comme la probabilité de créer un état triplet est 3 fois plus importante que celle pour créer un état singulet, les états triplets restreignent l'efficacité quantique interne à 25 % au maximum pour les dispositifs électroluminescents à base de matériaux fluorescents. L'efficacité peut théoriquement atteindre 100 % pour les dispositifs électroluminescents à base de matériaux phosphorescents <sup>[8]</sup>. Par contre, l'effet laser ou ASE (Amplified Spontaneous Emission) n'a jusqu'à maintenant pas été démontré dans les matériaux phosphorescents, en raison d'une très faible section efficace de l'émission stimulée et du recouvrement spectral de l'absorption  $T_1 \rightarrow T_{n>1}$  avec l'émission  $T_1 \rightarrow S_0$ . <sup>[9]</sup> Dans le cadre de ce travail de thèse, le matériau émetteur que nous avons utilisé, tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (Alq3) dopé de DCM (ou DCMII), est fluorescent.

Sous excitation optique, les longueurs d'onde d'émission sont en général sur des longueurs d'onde plus longues que celles d'absorption. Ce phénomène nommé *décalage de Stokes* (*Stokes shift*) décrit le fait que l'énergie est partiellement perdue lors du processus de photoluminescence et cette perte est proportionnelle au décalage de Stokes. En plus, les photons émis peuvent être réabsorbés si les deux spectres se recouvrent. Pour augmenter le décalage de Stokes et diminuer ainsi la réabsorption des photons émis, le matériau émissif est souvent dopé par un autre matériau émissif dont la longueur d'onde d'émission est plus élevée, formant un émetteur de type *guest : host*, qui est plus favorable pour diminuer le seuil laser.

### 1.3 Propriétés électriques des semi-conducteurs organiques

Le mécanisme de transport de charge dans les semi-conducteurs organiques est plus compliqué que celui des semi-conducteurs inorganiques. Dans les semi-conducteurs organiques, le déplacement des électrons est ralenti par des effets de polarisation, d'une distance intermoléculaire plus large et d'une superposition orbitale plus petite. Depuis les premières études sur l'électroluminescence organique, un grand nombre de modèles et théories ont été proposées pour expliquer le mécanisme de transport de charges dans les matériaux organiques. Une revue détaillée est disponible dans le livre de Pope et Swenberg <sup>[10]</sup>.

Dans les semi-conducteurs inorganiques, le couplage fort entre les atomes constituant le matériau et l'ordre du réseau entraîne la délocalisation des états électroniques et conduisent à la formation de bandes d'énergie (bandes de valence et de conduction) dans lesquelles les électrons et les trous peuvent être transportés librement entre les états délocalisés. Le transport de charges est ainsi décrit selon les modèles de bandes. D'après ces modèles le transport de charge est limité par les vibrations du réseau qui sont réduites à de basses températures. Le modèle de transport de bande indique que la mobilité des porteurs de charge augmente lorsque la température diminue ( $\mu \sim T^{-n}$ ,  $n > 0$ ).

Dans le cas des semi-conducteurs organiques, les désordres tendent à localiser les états des bandes, le transport est par conséquent réalisé via le saut de charges entre les molécules. <sup>[11]</sup> Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les semi-conducteurs organiques, sont caractérisés par un degré de désordre élevé et un couplage électronique faible (principalement dû aux forces de Van-der-Waals) entre les différentes molécules qui tendent à localiser les états des bandes. D'autre part, 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. Les charges (électron ou trou) créent une déformation du réseau dans le semi-conducteur organique. La charge et la déformation associée donnent naissance à un polaron localisé. Par conséquent, les modèles de bandes ne sont pas adéquats pour décrire le mécanisme de transport de charges dans les semi-conducteurs organiques, sauf dans le cas des cristaux organiques dans lesquels les moléculaires sont fortement « ordonnés » tels que l'anthracène <sup>[12]</sup>, le rubrène <sup>[13]</sup> et le pentacène <sup>[14]</sup>. Ce type de transport de charges est caractérisé par une chute de la mobilité de charge avec l'augmentation de la température.

H. Bässler fut un précurseur dans la théorie du transport de charges dans les semi-conducteurs organiques, notamment en introduisant le concept du transport par sauts « hopping » (en anglais) entre les états excités. Hopping peut alors être considéré comme un polaron sautant d'un site à un autre. Bässler représenta notamment la dépendance de la mobilité avec la température <sup>[15]</sup>. Dans ce modèle, la mobilité d'un polaron (ou plus précisément la déformation de réseau) est thermiquement assisté par la présence de vibrations de réseau. Ce dernier augmente avec le nombre de phonon absorbés et donc avec la température. Ainsi un polaron localisé sur un site peut se mouvoir par énergie thermique, et se retrouver dans un état piégé d'un autre site.

• **Mobilité de charges dans les semi-conducteurs organiques**

La mobilité de charges est une grandeur importante qui caractérise les propriétés électriques. En l'absence de champ électrique externe, la mobilité de charge ( $\mu$ ) est définie par le coefficient de diffusion ( $D$ ) via l'équation d'Einstein-Smoluchowski :

$$\mu = \frac{eD}{k_B T} \quad (\text{eq.1.2})$$

$k_B$  : constant de Boltzmann

$e$  : charge unitaire

Du fait du transport par saut, les valeurs de la mobilité des matériaux organiques sont en général assez faibles, allant de  $10^{-7}$  à  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [16] tandis que celle de silicium intrinsèque est de  $1400 \text{ cm}^2/\text{V/s}$  [17]. La mobilité de charges en fonction de la température ( $T$ ) à l'absence de champ électrique peut se traduire sous la forme suivante [18] :

$$\mu(T) = \mu^* \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (\text{eq.1.3})$$

$\mu^*$  : constante

$\Delta$  : énergie d'activation

Comme la mobilité de porteurs de charge dépend également du champ électrique appliqué  $\vec{E}$  qui force les charges piégées à se déplacer, le modèle de Poole-Frenkel vient compléter ainsi l'équation précédente pour tenir compte de cette dépendance. L'hypothèse de Poole-Frenkel revient à considérer que le champ  $\vec{E}$  permet de diminuer la barrière d'activation thermique du transport de charges ( $\Delta$ ). Afin de représenter l'impact du champ  $\vec{E}$  sur l'injection, l'équation de la mobilité est complétée de la manière suivante [19]:

$$\mu(T, E) = \mu^* \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\beta\sqrt{E}}{k_B T}\right) \quad (\text{eq.1.4})$$

où  $\beta$  est une constante.

L'équation précédente a été modifiée par W. D. Gill [20] pour améliorer l'accord avec les données expérimentales en substituant la température  $T$  par une température efficace  $T_{eff}$ :

$$\frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \quad (\text{eq.1.5})$$

$T_0$  : constante

Il y a plusieurs méthodes pour mesurer la mobilité de charge en fonction du champ externe : temps de vol (TOF, time of flight), à partir de la courbe de densité de courant en

fonction de la tension appliquée (dans une configuration d'un transistor ou d'une diode), conductivité de micro-onde impulsionnelle résolue en temps (PR-TRMC, pulse-radiolysis time-resolved microwave conductivity). [21]

La méthode TOF est la plus fréquente avec deux types de configuration expérimentale. Dans les deux configurations, le matériau est déposé sous forme d'une couche mince entre deux électrodes. Pour les matériaux non-radiatifs, un laser impulsionnel est appliqué pour générer des charges et le temps d'immigration sous le champ électrique est enregistré. Pour les matériaux radiatifs, une impulsion électrique est injectée et le délai d'émission optique par rapport au moment d'injection est le temps d'immigration des charges. Le temps moyen d'immigration de charge  $t_{im}$  permet de déduire la vitesse de dérive  $v = d/t_{im}$  où  $d$  est l'épaisseur du matériau étudié. La mobilité de charges est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (\text{eq.1.5})$$

$v$  : vitesse de dérive (drift velocity)  
 $E$  : champ électrique externe appliquée

Le calcul de la mobilité par la densité de courant statique est aussi possible sous une certaine condition. En supposant l'absence de pièges et une caractéristique de type SCLC (space-charge limited current), la densité de courant ( $J_{SCLC}$ ) en fonction de la tension appliquée ( $V$ ) est [22] :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (\text{eq.1.5})$$

$\epsilon_0 \epsilon_r$  : permittivité  
 $L$  : épaisseur des couches organiques

## 1.4 Diode électroluminescente organique (OLED)

### 1.4.1 Historique de l'OLED

Une des applications importantes des matériaux organiques est la diode électroluminescente organique (OLED). La première observation d'électroluminescence des matériaux organiques a eu lieu dans les années 1950s par André Bernanose et ses collègues à l'Université de Nancy en France. [23] Dans ces premières études, les chercheurs étudiaient l'électroluminescence dans des matériaux organiques en état cristallin et l'excitation nécessitait une tension très élevée (~ 400V) car l'épaisseur du matériau était de quelques micromètres et la conductivité du matériau en question était très faible. La première OLED opérationnelle a été démontrée par C.W. Tang en 1987, suite au développement des semi-conducteurs organiques. Cette première OLED a été fabriquée à base de deux couches de semi-conducteurs organiques

déposées sur une électrode transparente (ITO) par évaporation thermique sous vide. L'épaisseur totale des couches organiques est réduite à une centaine de nanomètres. Par conséquent, la tension de fonctionnement a été réduite à 10 V et la luminosité a atteint le 1000 cd/m<sup>2</sup>. [1]

Depuis cette démonstration, les OLED se sont rapidement développées en raison des investissements des grandes entreprises dans le domaine de l'éclairage (Philips Lighting, Panasonic...) et de l'affichage (Samsung, LG...). Le volume du marché de l'OLED est estimé à 20 milliard dollars d'ici 2017 et il passera à 200 milliard vers 2024 [24]. L'OLED est considérée comme le candidat de la prochaine génération de téléviseur et d'éclairage grâce à sa souplesse mécanique, sa simplicité de fabrication, son grand angle d'émission (quasiment 180°) et une tension de fonctionnement faible (~ 3 V). En effet, des produits à base d'OLED sont déjà disponibles sur le marché. Par contre, le prix de ces produits reste très élevé étant donné que la production est actuellement faible.

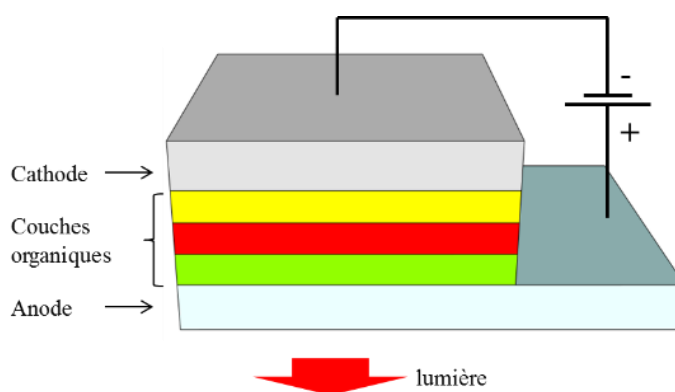


Fig.1. 5 Structure typique d'une OLED ; l'anode est souvent en ITO

Une OLED se compose typiquement de plusieurs couches organiques « sandwichées » entre les électrodes dont une est transparente pour extraire la lumière (Fig.1. 5). Les rôles des couches sont discutés dans la section 1.4. Grâce au développement de l'ingénierie chimique, un grand catalogue de semi-conducteurs organiques et colorants émetteurs est commercialement disponible aujourd'hui. Le spectre d'émission de la famille des semi-conducteurs organiques recouvre la totalité du spectre visible, une partie de l'ultraviolet ainsi qu'une partie du proche infrarouge. L'OLED blanche (WOLED, white organic light-emitting diode) est facilement réalisable par un mélange des émetteurs de différentes couleurs. Les lampes à base d'OLED peuvent être de grande surface, de toutes les couleurs et mécaniquement flexibles, offrant un potentiel intéressant pour l'industrie de l'éclairage. [25]

La structure des couches organiques, au sein d'une OLED, a beaucoup évolué depuis la première démonstration (Fig.1. 6). Aujourd'hui, l'OLED est une hétéro-structure de plusieurs couches organiques. Selon la fonction de chaque couche de l'hétéro-structure, on introduit les notations suivantes : couche d'émission (EML, emitting layer), couche d'injection de trous

(HIL, hole injection layer), couche de transport de trous (HTL, hole transport layer), couche de blocage de trous (HBL, hole blocking layer), couche de blocage d'électrons (EBL, electron blocking layer), couche de transport d'électrons (ETL, electron transport layer), couche d'injection d'électrons (EIL, electron injection layer). Ces notations sont relatives et un matériau peut être utilisé pour plusieurs rôles dans l'hétéro-structure de l'OLED et son rôle varie aussi d'une structure à une autre.

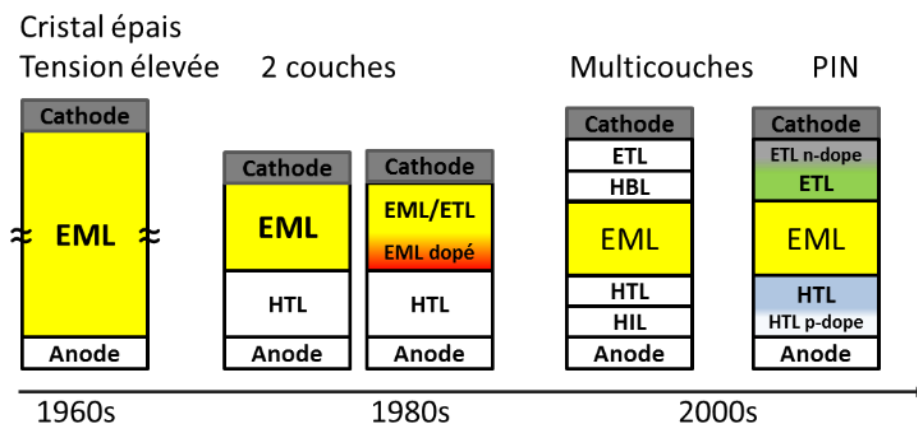


Fig.1. 6 Evolution de la structure de l'OLED

L'épaisseur totale des couches organiques d'une OLED moderne est de l'ordre de 100 nm à 200 nm, avec la couche d'émission entourée des deux côtés par des couches d'injection et de transport de charges. Notons que la faible mobilité de charges dans les matériaux organiques impose la nécessité d'un champ électrique intense pour pouvoir injecter un courant électrique. Ainsi pour avoir une tension de fonctionnement  $< 10$  V, il est nécessaire que l'épaisseur totale de l'OLED soit inférieure à 200 nm. En plus, la mobilité de charges est souvent déséquilibrée : la mobilité des trous dans Alq<sub>3</sub> est de  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/V/s [26], bien inférieure à la mobilité des électrons [16]. Le déséquilibre de charges limite l'efficacité quantique. Dans les anciennes OLED, les excitons créés sont réparties sur des zones proches des électrodes, entraînant l'extinction des excitons par les électrodes. La conception d'une hétéro-structure OLED doit donc pouvoir équilibrer l'injection d'électrons et de trous pour optimiser le rendement quantique. [27] [28]

Les niveaux d'énergies des matériaux jouent un rôle important dans le fonctionnement de l'OLED. Ils déterminent la barrière d'injection de charge d'un matériau à l'autre. Des petites barrières d'injection entre les couches dans l'hétéro-structure OLED facilitent la circulation de courant électrique et réduisent la tension seuil. Nous présentons par la suite la théorie d'injection et de transport de charge dans une hétéro-structure OLED.

### 1.4.2 Injection de charges

L'interface conducteur/semi-conducteur organique joue un rôle critique pour le bon fonctionnement de l'OLED. La Fig.1. 7 présente un modèle standard de la formation d'un contact métal/semi-conducteur (notation identique pour l'interface de cathode-organique et l'interface d'anode-organique, où l'anode est en général un oxyde métallique). Les niveaux énergétiques importants sont l'énergie de Fermi du métal,  $E_F$ , du LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital),  $E_{LUMO}$ , et de l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital),  $E_{HOMO}$ , du semi-conducteur organique et les niveaux d'énergie du vide,  $E_{vide}$ . Le travail de sortie du métal,  $\Phi_M$ , l'énergie d'ionisation,  $\Phi_{ion}$ , et l'affinité électronique,  $\chi$ , sont représentés sur la Fig.1. 7.

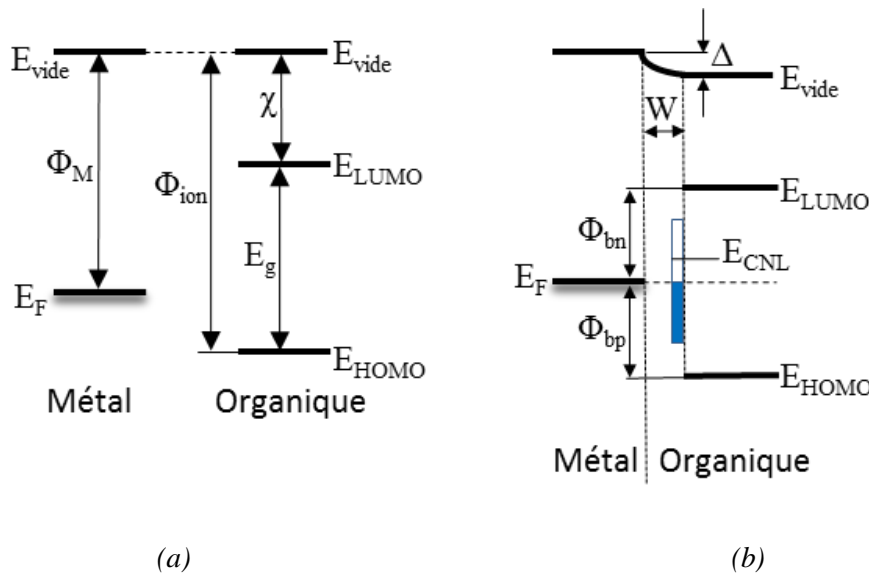


Fig.1. 7 Les niveaux des énergies à l'interface métal-semi-conducteur avant (a) et après (b) contact.  $E_{vide}$  : énergie du vide,  $E_F$  : énergie de Fermi du métal,  $E_{LUMO}$  : énergie de l'orbital moléculaire non-occupé le plus bas,  $E_{HOMO}$  : énergie de l'orbital moléculaire occupé le plus élevé,  $E_{CNL}$  : énergie du niveau de neutralité des charges,  $\Phi_M$  : travail de sortie du métal,  $\Phi_{ion}$  : énergie d'ionisation,  $\Phi_{bn}$  : barrière d'injection d'électron,  $\Phi_{bp}$  : barrière d'injection de trou,  $\Delta$  : décalage du niveau de vide,  $\chi$  : affinité électronique.

A l'interface métal/organique, les fonctions d'onde électroniques du métal pénètrent dans la couche organique avec une profondeur qui dépend du gap  $E_g$ .<sup>[29]</sup> Les orbitales électroniques des molécules à l'interface s'élargissent et forment des états d'interfaces, avec une densité d'états  $D_{is}$  (IDIS, induced density of interface states).

Les électrons sont redistribués, imposant un niveau d'énergie de neutralité  $E_{CNL}$  : le nombre total d'électrons qui occupent les niveaux d'énergie plus basses que l' $E_{CNL}$  est égale au nombre d'électrons des molécules neutre. On définit la barrière d'injection d'électrons  $\Phi_{bn}$  et le paramètre d'interface  $S$ <sup>[30]</sup>:



$$\Phi_{bn} = S(\Phi_M - \chi) + (1 - S)E_{CNL} \quad (\text{eq.1.6})$$

$$S = \frac{1}{1 + 4\pi e^2 D_{is} \delta} \quad (\text{eq.1.7})$$

$D_{is}$  : densité d'états d'interface

$\delta$  : distance effective de métal-organique

L'équation eq.1.6 montre que le paramètre d'interface  $S$  s'approche de 0 lorsque la densité d'états d'interface est élevée. La barrière d'injection est dans ce cas déterminée principalement par le niveau de neutralité des charges. Les états d'interface peuvent être créés par plusieurs mécanismes dont la réaction chimique en fait partie. S. Meloni a rapporté une étude sur la réaction de l'aluminium et le magnésium avec Alq3 lorsque les métaux sont déposés sur l'organique, qui conduit à la création des états dans le gap d'Alq3 et positionne l'énergie de Fermi au voisinage du LUMO. <sup>[31]</sup> Le mouvement des électrons à l'interface dépend de la différence entre  $\Phi_M$  et  $E_{CNL}$ . La redistribution des charges provoquent la formation des dipôles d'interface, décalant ainsi le niveau du vide la couche organique et diminuant en même temps la différence entre  $\Phi_M$  et  $E_{CNL}$ .

Afin de réduire la barrière d'énergie à l'interface électrode/matériau organique de nombreuses équipes insèrent une couche ultrafine (0.1 à 1.5 nm) pour augmenter l'injection de charge. Par exemple, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO et CuI pour l'injection de trou <sup>[32]</sup> et ZnO, CsCO<sub>3</sub> et LiF pour l'injection d'électron <sup>[33]</sup>. La fluorite de lithium (LiF) est souvent associée à une cathode d'aluminium pour améliorer l'injection d'électron. Le mécanisme du fonctionnement de ces couches ultra-minces fait encore l'objet de débats. <sup>[34]</sup>

### 1.4.3 Transport de charge

Les premières études de l'électroluminescence des matériaux organiques sont effectuées avec une seule couche organique entre les électrodes. Ce type de dispositif est inefficace à cause de la barrière énergétique élevée entre les électrodes et le matériau organique, qui fait augmenter la tension de fonctionnement et l'accumulation de charges aux interfaces. Cela fait augmenter la probabilité de recombinaison non-radiative. La première OLED <sup>[1]</sup> qui a attiré l'attention de la communauté scientifique a réussi à baisser la tension de fonctionnement à 10 V. Ce succès à surmonter la faible efficacité observée dans les tentatives antérieures a été rendu possible grâce à l'utilisation des hétéro-structures composées des couches de transports de charges. Le principal avantage d'une hétéro-structure est la possibilité de confiner et de recombiner les charges dans une couche émettrice ayant une efficacité de fluorescence élevée. Les charges de signes opposés, venant des deux électrodes, se déplacent à travers les couches d'injection et de transports de charges pour se recombiner dans une zone d'émission située idéalement au milieu de l'hétéro-structure OLED. L'appellation d'un matériau en « transporteur d'électron » ou « transporteur de trou », n'est pas déterminée par la différence de la mobilité d'électron ou celle

de trou. Elle est déterminée par la capacité d'injecter un certain type de charge à partir des électrodes conductrices qui sont actuellement disponibles (les métaux et les oxydes) et les transporter vers la couche émettrice. Par exemple, le NPB est souvent un matériau de transport de trous, mais la mobilité des électrons est plus élevée que celle de trous <sup>[35]</sup>.

- **Couche de transport des trous**

Comme mentionné précédemment, une OLED performante se compose de plusieurs couches organiques, des décalages dans les niveaux d'énergies entre les couches agissent comme des barrières d'énergie contre le transport de charges vers la couche émettrice. Pour un matériau transporteur de trous (HTL, Hole Transport Layer), le niveau HOMO détermine la barrière d'injection de charge de l'anode dans la couche HTL et de ce dernier dans la couche émissive, alors qu'un niveau LUMO suffisamment élevé fournit un aspect de blocage des électrons nécessaires pour le confinement des charges dans la couche émettrice. D'autres exigences sont aussi nécessaires comme la stabilité chimique des couches HTL lors du fonctionnement de dispositif, une conductivité élevée pour garantir une faible tension de fonctionnement et un niveau de triplets approprié pour garantir un confinement des excitons dans la couche émettrice EML. Le développement d'un matériau HTL qui satisfait simultanément tous les critères énoncés ci-dessus continue encore d'être un grand défi. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé un matériau bien connu qui est le  $\alpha$ -NPB. Il est caractérisé par sa grande stabilité même à des densités de courants élevées et d'une mobilité de trous relativement élevée. Le  $\alpha$ -NPD est un choix viable pour les OLED vertes et rouges. Cependant, son faible niveau d'énergie de triplets de 2.3 eV est une source d'annihilation dans les OLED phosphorescentes bleues. Le faible niveau de triplets empêche le  $\alpha$ -NPD d'être utilisé comme le seul matériau de HTL, nécessitant au moins une couche supplémentaire de matériaux capables de bloquer plus efficacement les excitons.

- **Couche de transport des électrons**

La couche de transport d'électrons (ETL, Electron Transport Layer) doit remplir simultanément plusieurs rôles: un niveau d'énergie LUMO adéquat pour faciliter l'injection des électrons de part et d'autre de cette couche, une mobilité des électrons élevée pour faciliter le transport des électrons, un niveau HOMO élevé pour pouvoir bloquer les trous et les excitons au sein de la couche émettrice.

Notons que, la stabilité chimique d'une OLED en fonctionnement est plus difficile à réaliser pour un matériau transporteur d'électrons que pour un matériau transporteur de trous. Dans le cas des OLED vertes et rouges, les complexes métalliques, par exemple Alq<sub>3</sub>, entre autres, sont largement utilisés en tant que matériaux ETL potentiels depuis le début de la recherche dans le domaine de l'OLED. Quant aux OLED bleu, des matériaux comme le BCP et le TAZ (Fig.1. 8), avec un niveau de triplet élevé sont utilisés pour bloquer les excitons dans les couches émettrices bleues. Dans ce cas, cette couche joue aussi le rôle d'une couche de blocage de trous (HBL, Hole Blocking Layer).

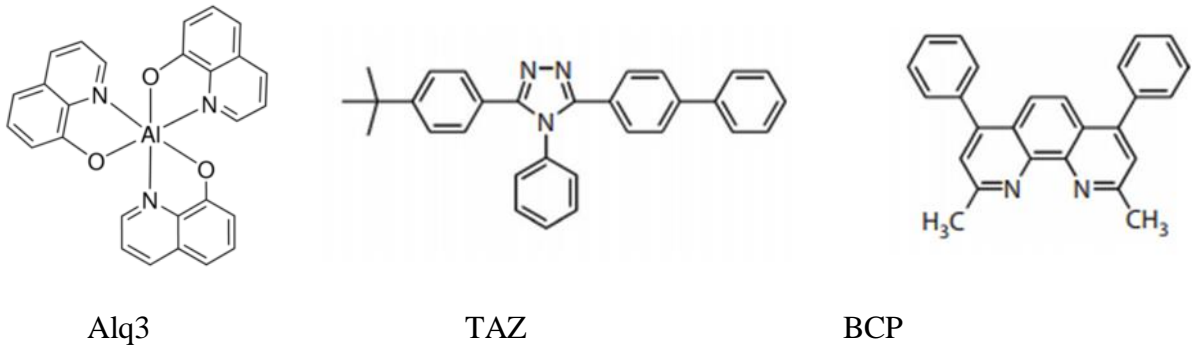


Fig.1. 8 Structures moléculaires d'Alq3, TAZ et BCP

### 1.4.4 Recombinaisons des charges et génération d'excitons

Les électrons injectés de la cathode et les trous injectés de l'anode sont transportés vers et dans la couche d'émission. Les porteurs de charge s'attirent par la force coulombienne et forment des paires d'électron-trou sur une seule molécule lorsque la distance entre deux porteurs de charge est inférieure au rayon de capture coulombienne ( $r_c$ ) :

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (\text{eq.1.8})$$

A la température ambiante ( $T=300$  K) pour  $\epsilon_r = 3$  (valeur typique des matériaux organiques), le rayon de capture  $r_c \approx 19$  nm. Le processus de recombinaison est expliqué par la théorie de Langevin et le taux de recombinaison est :

$$\kappa_L = \frac{q(\mu_e + \mu_h)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (\text{eq.1.9})$$

$\mu_e$ : mobilité d'électron

$\mu_h$ : mobilité de trou

La recombinaison des électrons et des trous est un processus indépendant de leurs spins, ce qui donne lieu aux 4 états suivants :

$|\uparrow\uparrow\rangle$  (triplet),

$|\downarrow\downarrow\rangle$  (triplet),

$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$  (triplet),

$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$  (singlet).

La probabilité de créer un triplet par la recombinaison d'un électron et d'un trou est donc 75% soit 3 fois de la probabilité pour créer un singulet. Par conséquent, l'efficacité quantique interne maximale des dispositifs à base des matériaux fluorescents est limitée théoriquement à 25%. De plus, en raison des interactions entre les excitons, des pertes supplémentaires sont produites. Nous allons détailler les différents mécanismes de pertes connues dans la section 1.4.6.

### 1.4.5 Mécanismes de transfert d'énergie

Avant d'aborder les pertes liées aux interactions entre les excitons, nous faisons un rappel de deux mécanismes de transfert d'énergie bien connus : le transfert d'énergie par résonance de type Förster (FRET, acronyme de l'anglais Förster Resonance Energy Transfer) et le transfert d'électron de type Dexter (DET, Dexter Electron Transfer) (Fig.1. 9). Pour généraliser les mécanismes de transferts d'énergies, qui peuvent avoir lieu entre deux molécules différentes (host et guest pour les matériaux dopés) mais aussi entre deux molécules identiques avec des états excités de différentes énergies (les états singulets, les états triplets et les états excités d'ordre plus élevé), nous utiliserons par la suite la notation donneur-accepteur.

Le premier mécanisme de transfert d'énergie, FRET, décrit par Theodor Förster en 1946, est un transfert non-radiatif entre un donneur et un accepteur (Fig.1. 9 a). Ce phénomène physique nécessite le recouvrement du spectre d'émission du donneur avec le spectre d'absorption de l'accepteur. Le recouvrement des spectres est défini par l'intégrale  $J_{AD}(\lambda)$  :

$$J_{AD}(\lambda) = \int f_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \quad (\text{eq.1.10})$$

Evidemment, un recouvrement plus grand facilite le transfert d'énergie. Le rayon de Förster ( $R_0$ ) et le taux de transfert ( $\Gamma_{\text{Förster}}$ ) sont défini respectivement par :

$$R_0 = 9.79 \times 10^3 (\kappa^2 \eta_D n^{-4} J_{AD})^{1/6} \quad (\text{eq.1.11})$$

$R_0$  en Unité: Å

$\kappa$  : facteur d'orientation du couple dipôle-dipôle (entre 0 et 4)

$\eta_D$ : rendement quantique du donneur

$n$  : indice de réfraction

$$\Gamma_{\text{Förster}} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (\text{eq.1.12})$$

$\tau_D$  : durée de vie d'exciton du donneur

$R$  : distance effective des deux molécules

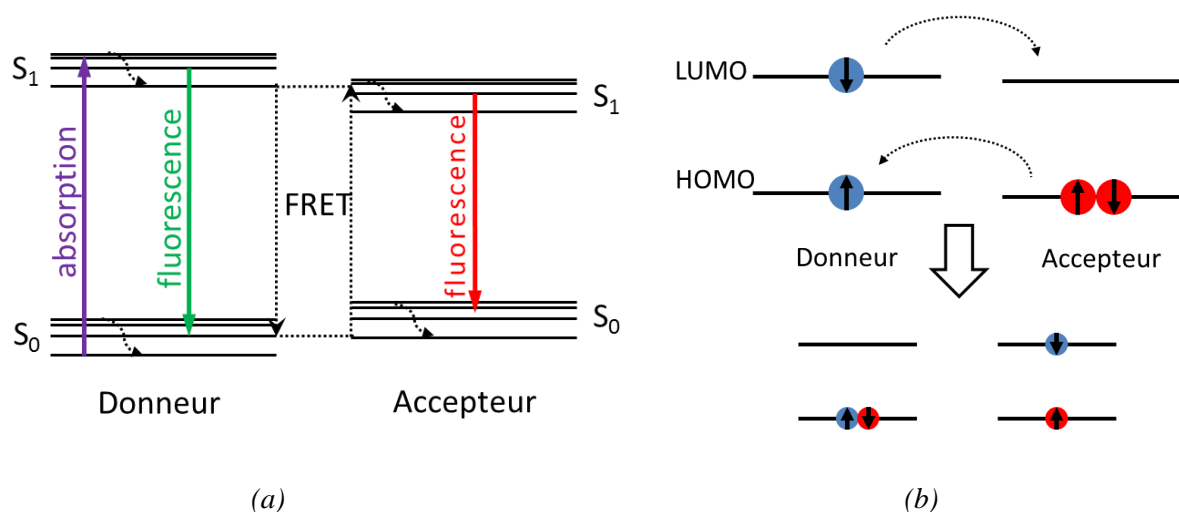


Fig.1. 9 (a) Représentation du transfert d'énergie par résonance de type Förster, (b) illustration du mécanisme de transfert d'électron de type Dexter

Le rayon de Förster est la distance effective lorsque l'efficacité (ou la probabilité) de transfert d'énergie ( $E_{\text{föörster}}$ ) se réduit à 50% :

$$E_{\text{föörster}} = \frac{1}{1 + (R/R_0)^2} \quad (\text{eq.1.12}')$$

Le rayon de Förster dépend de la nature des fluorophores et il est généralement compris entre 1 nm et 10 nm. Au-delà de cette gamme, l'efficacité de transfert d'énergie chute.

Un autre mécanisme de transfert d'énergie décrit par D. L. Dexter en 1951, explique le transfert par un saut d'électron entre les molécules (Fig.1. 9 b). Ce phénomène bien différent du FRET peut avoir lieu lorsque la distance entre le donneur et l'accepteur est de l'ordre d'1 nm. Cela nécessite la superposition de la fonction d'onde entre le donneur et l'accepteur. Le transfert Dexter suit la loi de conservation de spin (Wigner-Witmer spin-conservation rule). L'accepteur qui reçoit l'énergie d'un singulet du donneur est donc également un singulet. Le taux de transfert ( $\Gamma_{\text{Dexter}}$ ) est également proportionnel au recouvrement des spectres ( $J_{AD}$ ) :

$$\Gamma_{\text{Dexter}} \propto J_{AD} e^{-\frac{2R}{L}} \quad (\text{eq.1.13})$$

$L$ : somme de rayon de Van der Waals

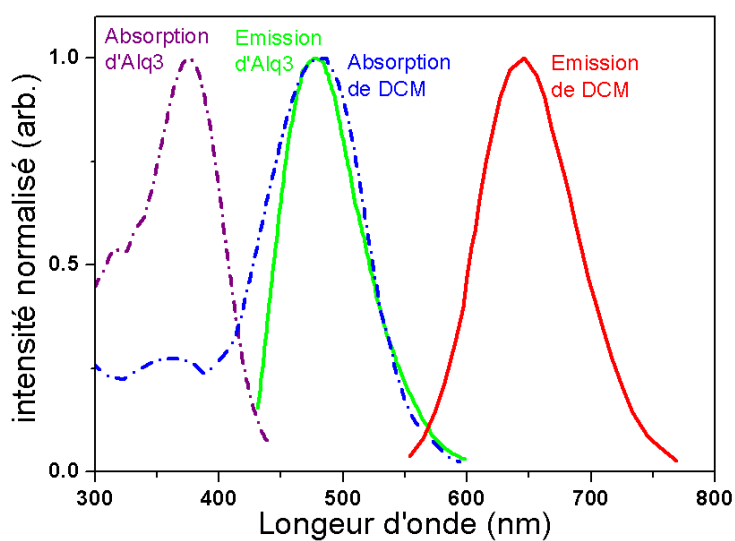


Fig.1. 10 Spectres d'absorption (violet) et d'émission (vert) d'Alq3<sup>[36]</sup>, spectres d'absorption (bleu) et d'émission (rouge) de DCM<sup>[37]</sup>

Quant au système *guest* : *host* que nous avons utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse, Alq3:DCM, le spectre d'émission d'Alq3 est parfaitement superposé avec le spectre d'absorption de DCM (Fig.1. 10). Il en résulte un transfert d'énergie très efficace entre le donneur Alq3 et l'accepteur DCM. Le choix quasi-infini des matériaux organiques permet de construire des systèmes *guest* : *host* très efficaces pour tous les émetteurs organiques. Etant donné que le transfert d'énergie par FRET est un processus très rapide (inférieur à la nanoseconde), le système *guest* : *host* à faible dopage permet de construire des émetteurs à quatre niveaux, tels que le Nd : YAG, qui permettent de réaliser facilement une inversion de population pour le dopant (la population d'excitons dépasse la population d'état fondamental) et favorisent ainsi le déclenchement de l'effet laser.

### 1.4.6 Mécanismes des pertes d'énergie

Comme mentionné en fin de la section 1.4.4, il existe des pertes liées aux transferts d'énergies entre les états excités (de type Dexter). Ce sont les annihilations bi-moléculaires que nous allons discuter ci-dessous. La notion de « perte » est en rapport avec la création ou l'absorption de photons.

Lorsque le matériau est optiquement excité, les principaux mécanismes de pertes sont les relaxations vibrationnelles qui sont non-radiatives et la conversion inter-système (ISC, intersystem crossing) qui convertit un singulet en un triplet. Après la création des triplets, l'annihilation singlet-triplet (STA) peut avoir lieu, faisant chuter le nombre des singlets.

Lorsque le matériau est électriquement excité, les triplets sont directement créés par le phénomène de recombinaison des charges. En plus, les polarons ont en général un spectre d'absorption qui recouvre le spectre d'émission des états excités, entraînant des annihilations bi-moléculaires avec les excitons par l'annihilation singulet-polaron (SPA, singlet-polaron annihilation) et annihilation triplet-polaron (TPA, triplet-polaron annihilation) [38]. Nous présentons ci-dessous l'ensemble des mécanismes de conversions entre les états excités.

- **Relaxation radiative et non-radiative**

Un état singulet peut se désexciter vers un état fondamental en émettant un photon ou un phonon. Le taux de désexcitation non-radiative est difficile à distinguer du taux de désexcitation radiative. Il convient de regrouper ces deux effets par:



Le taux de relaxation est caractérisé par la durée de vie des états excités singulets :  $\kappa_S = (\tau_S)^{-1}$  où  $\tau_S$  est la durée de vie de singulet.

- **Conversion inter-système (ISC)**

La conversion inter-système provoque la perte d'un exciton radiatif et la création d'un exciton non-radiatif:

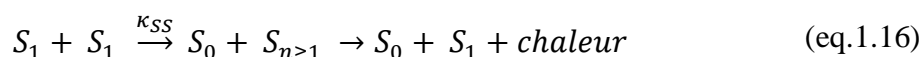


$\kappa_{ISC}$  : taux d'ISC

A part les pertes directes des singulets, il y a aussi des pertes par des processus d'annihilations biomoléculaires : Annihilation Singulet-Singulet, (SSA, singlet-singlet annihilation), Annihilation Singulet-Triplet (STA, singlet-triplet annihilation).

- **Annihilation Singulet-Singulet (SSA)**

La SSA, également connue sous le nom de « fusion des excitons singulets », décrit l'interaction des deux singulets. L'énergie d'un singulet est transférée à un autre singulet en donnant naissance à un état excité de plus haut niveau. Comme le transfert de Förster interdit le changement de spin de chaque molécule et le transfert de Dexter suit la loi de conservation de spin de Wigner-Witmer, le nouvel état excité est donc également un état singulet,  $S_{n>1}$ , qui revient sur  $S_1$  :

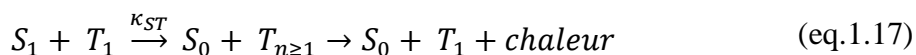


$\kappa_{SS}$  : taux de SSA

Le coefficient  $\kappa_{SS}$  peut être obtenu à partir la mesure de la photoluminescence. [39] L'état  $S_{n>1}$  se relaxe à l'état  $S_1$  rapidement par une transition non-radiative.

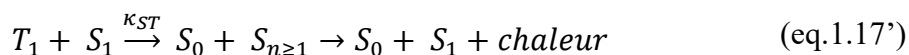
- **Annihilation Singulet-Triplet (STA)**

Le transfert d'un triplet vers un singulet est interdit par le spin, ce qui est à l'origine de la longue durée de vie des états triplets car l'état fondamental est singulet. Dans les matériaux fluorescents, même si en pompage optique où les triplets ne sont pas directement créés, la population des états triplets s'accumule sur toute la durée de l'impulsion. Ils peuvent finalement « quencher » les états singulets par STA :



$\kappa_{ST}$  : taux de STA

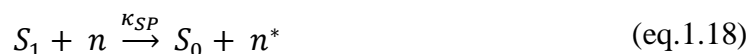
Dans ce processus, un exciton singulet est éliminé en transférant son énergie à un exciton triplet. Le processus inverse, c'est-à-dire le transfert d'énergie d'un exciton triplet vers un exciton singulet, est interdit par le spin. Par contre, dans un émetteur phosphorescent avec un fort couplage spin-orbital, ce processus peut avoir lieu :



Cela est nommé annihilation triplet-singulet (TSA, triplet-singlet annihilation).

- **Annihilation singulet-polaron (SPA) et annihilation triplet-polaron (TPA)**

La SPA est basée sur le transfert de Förster et la TPA est basée sur le transfert Dexter. Ils peuvent être décrits par les équations suivantes :



$\kappa_{SP}$  : taux de SPA



$\kappa_{TP}$  : taux de TPA

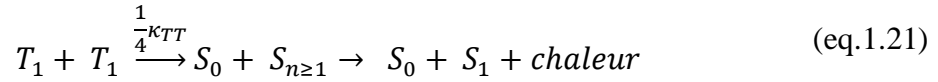
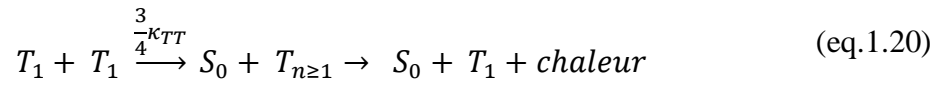
$n$  et  $n^*$  sont, respectivement, un polaron dans un état fondamental et un polaron dans un état excité. Le taux d'annihilation  $\kappa_{SP}$  pour un matériau fluorescent peut être mesuré par le changement de la durée de vie de la photoluminescence lors de l'injection d'un courant électrique mono-polaire (un seul type de charges pour éviter l'électroluminescence).

- **Annihilation triplet-triplet (TTA)**

Identique au SSA, l'annihilation triplet-triplet (TTA, triplet-triplet annihilation), également connue sous le nom de « fusion des excitons triplets », décrit l'interaction des deux états triplets. Dans ce cas, le transfert d'énergie ne peut se dérouler que par le transfert de type



Dexter. Pour les matériaux fluorescents, la TTA est en effet un processus bénéfique avec la possibilité de générer un singulet :



$\kappa_{TT}$  : taux de TTA

Les états excités d'ordres supérieurs  $S_{n \geq 1}$  et  $T_{n \geq 1}$  sont créés par des transitions vibrationnelles et ils se relaxent rapidement aux états excités d'ordre 1,  $S_1$  et  $T_1$ . Le ratio entre  $S_1$  et  $T_1$  créés par TTA est également 3 : 1 d'après la statistique de spin. Les singulets générés par ce processus entraînent la fluorescence décalée en temps dans un ordre de millisecondes. Le TTA est un processus qui provoque des pertes d'efficacité pour les matériaux phosphorescents. Pour les matériaux fluorescents, le TTA est une source de création de singulets. Pour les émetteurs phosphorescents, le TTA peut également se dérouler aussi par le transfert de Förster. Nous ne traitons pas cette situation dans cette thèse.

## 1.5 Laser organique : état de l'art

Les premières applications de matériaux organiques dans les lasers concernent les lasers à colorant. <sup>[40]</sup> Ces derniers présentent des propriétés très intéressantes, notamment la grande accordabilité spectrale et la possibilité de production des impulsions femtosecondes <sup>[41]</sup>. Par contre, le système d'un laser à colorant est très lourd en raison de la circulation d'un solvant de colorant. Pour faire plus compact, le laser à colorant à l'état solide est proposé en remplaçant le milieu à gain par un verre de PMMA dopé d'un colorant. Le milieu actif est un système de type guest : host.

En 1997, V. Kozlov et d'autres collaborateurs de S. Forrest de l'université de Princeton publient dans la revue *Nature*, les preuves de l'émission laser dans une couche mince organique déposée sous vide composée de DCMII (4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(4-diméthylaminostyryl)-4H-pyran), co-évaaporée avec de l'Alq3 dans des structures guidantes de type ruban ou des structures DFB (Fig.1. 11). Ces résultats constituent une avancée importante pour une deuxième raison. En effet, ces petites molécules organiques co-évaaporées sous vide en films minces sont structurables par les procédés de la microélectronique. Dès lors, une grande variété de cavités laser compactes sur des substrats variés (Fig.1. 11) tels que le micro-disc <sup>[42]</sup>, le micro-ring <sup>[43]</sup>, la microcavité VCSEL <sup>[44]</sup>, le DFB <sup>[45] [46] [47]</sup> et le cristal photonique 2D <sup>[48] [49]</sup> deviennent réalisable. Le résonateur micro-disc organique à haut facteur de qualité

(jusqu'à 12000) réalisé par photolithographie est rapporté par X. Wu [50]. Le résonateur micro-ring peut être réalisé facilement par la technique « dip-coating » en trempant une fibre optique dans un solvant. Les modes lasers de ces deux types de résonateur sont un mélange de mode « *whispering gallery* » et des modes guidés, présentant des seuils laser de l'ordre du  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ . D'autres conceptions s'inspirent des designs de laser à semi-conducteur inorganique : microcavité VCSEL et DFB (Fig.1. 11, c et d), les deux types de laser déjà largement développés et utilisés comme sources lumineuses dans les télécommunications à fibre optique.

Les résonateurs DFB et VCSEL permettent d'obtenir un facteur de qualité de l'ordre de 5000 [51] associé à un faible volume modal, résultant un seuil laser de l'ordre d'une dizaine de  $\text{nJ}/\text{cm}^2$  à quelques  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  [52]. Cela correspond à une densité de courant de l'ordre d'une centaine d' $\text{A}/\text{cm}^2$  à quelque  $\text{kA}/\text{cm}^2$  selon l'équation eq.1.1, ce qui est réalisable avec des OLED en régime impulsionnel et implique la possibilité de réaliser la diode laser organique (OLD, Organic Laser Diode).

Le mécanisme de fonctionnement d'un DFB a été décrit par H. Kogelnik et C. V. Shank en 1971. [53] La lumière est confinée horizontalement dans la structure et l'extraction de laser est faite soit par la tranche soit par une structure DFB de seconde ordre qui diffuse la lumière verticalement.

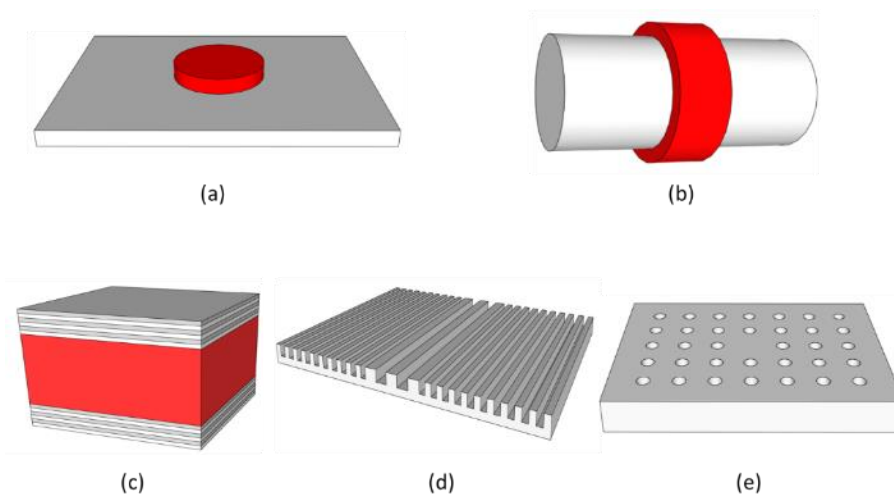


Fig.1. 11 Exemples de résonateurs lasers. (a) micro-disc, (b) micro-ring, (c) microcavité à DBR, (d) DFB, (e) 2D Crystal photonique

A notre connaissance, le plus bas seuil laser, sous pompage optique, d'un laser organique rapporté dans la littérature est de  $36 \text{ nJ}/\text{cm}^2$  [54], utilisant une structure de DFB mixte de 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> ordre (Fig.1. 12 b). La structure DFB peut également être considérée comme un cristal photonique 1D. Le résonateur à cristal photonique 2D donne théoriquement un meilleur confinement optique avec un facteur de qualité plus élevé. Mais en raison de la difficulté de fabrication, les résonateurs à cristal photonique 2D ne sont pas largement étudiés. Dans notre

équipe, F. Gourdon a étudié le laser organique dans une microcavité à cristal photonique 2D, rapportant un seuil laser de  $7.2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  qui est parmi les seuils lasers les plus bas. [49] Nous discuterons en détail la conception d'une cavité VCSEL dans le chapitre 2, ce qui est une structure multicouche et facile à utiliser avec une OLED.

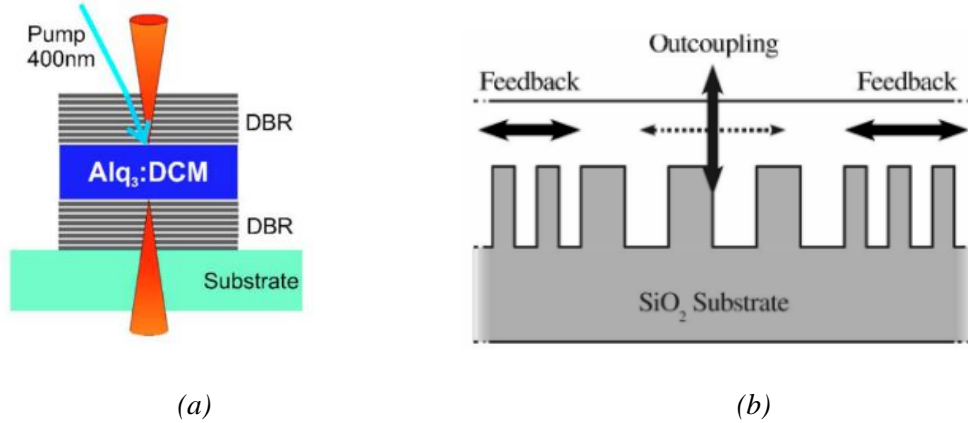


Fig.1. 12 Deux types de résonateurs à petit seuil laser, (a) DBR VCSEL,  $Q = 4500$ ,  $I_{th} = 20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  [51], (b) DFB à mélange du 1<sup>er</sup> ordre et 2<sup>nd</sup> ordre,  $Q$  inconnue,  $I_{th} = 36 \text{ nJ}/\text{cm}^2$  [54]

Malgré de nombreux avantages, l'OSL a plusieurs problèmes à résoudre, notamment le coût de pompage et la durée de vie. Parmi tous les OSL rapportés à ce jour, aucun ne fonctionne en régime continu. Cela est dû à l'accumulation des états triplets. Les triplets étant non-radiatifs, absorbants avec une durée de vie importante, le gain optique diminue progressivement durant l'impulsion. Par conséquent, la durée des impulsions laser est restreinte à quelques centaines de nanosecondes, soit une contrainte imposée par la durée de vie des triplets. [55] Cette contrainte limite également le choix du pompage. L'utilisation d'un laser impulsif pour pomper un OSL fait augmenter le coût du dispositif et limite ses applications. Avec le développement des diodes électroluminescentes inorganique à base des matériaux III-V, qui émettent dans le bleu ou violet, la source de pompe peut être remplacée par des LD ou LED [56] [57]. D'autres problèmes importants concernent l'effet thermique et la photo-dégradation qui influencent les performances et limitent la durée de vie d'OSL.

Des travaux récents dans le domaine d'OSL se focalisent sur l'élargissement de la durée d'impulsion laser pour aller vers l'OSL en régime continu. Cet élargissement nécessite un « management » des états triplets en réduisant la durée de vie par un mécanisme de « quenching ». Une des méthodes est de doper un « manager de triplet » dans le milieu à gain. Dans l'étude de Yifan Zhang [58], la durée d'émission laser à base d'un milieu à gain de type « guest : host » d'Alq3 dopé de 2 % de DCMII s'est élargie du 400 ns à 4,5  $\mu\text{s}$ , en co-déposant un matériau ADN (abréviation de la molécule organique 9,10-di(naphtha-2-yl)anthracene, et ce n'est pas la macromolécule biologique). Comme montré sur la figure Fig.1. 13, le manager de triplet a des niveaux d'énergie de singulets et triplets particuliers. Dans un milieu actif de type guest : host, les singulets et les triplets du guest ont des énergies plus faibles que celles du matériau host, alors le manager de triplets a une énergie de singulets plus grande et une énergie

de triplets plus petite. Avec cette configuration énergétique, le Transfert de Förster d'un singulet de l'host ou du manager vers un singulet de l'émetteur est renforcé. En même temps, le transfert des triplets du guest et de l'host vers le manager via le transfert de type Dexter est créé. Par conséquent, la population des états triplets du guest est réduite et donc les absorptions liées aux triplets diminuent. D'autres mécanismes pour réduire la population des états triplets sont également possible, tels que le renforcement de l'annihilation triplet-triplet (TTA) par l'effet plasmonique des nanoparticules d'argent. <sup>[59]</sup> Ce dernier est également en cours d'études dans notre équipe. Le point commun est la considération précise des niveaux énergétiques du matériau « manager de triplet » utilisé vis-à-vis de ceux de l'émetteur.

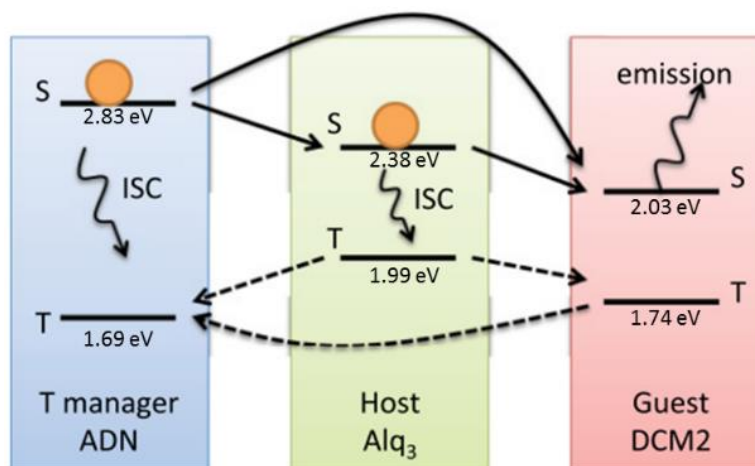


Fig.1. 13 Mécanisme de fonctionnement du « manager de triplet » : les singulets (cercle) sont générés sur Alq<sub>3</sub> et ADN, et transférés à DCMII par transfert de Förster (flèche solide). <sup>[58]</sup>

Comme les matériaux organiques ont une faible conductivité et stabilité thermique, les effets thermiques doivent être aussi considérés dans un OSL. Par exemple, la conductivité thermique du PMMA, la matrice la plus utilisée dans les OSL, est seulement de 0.19 W/m/K alors celles de YAG et de AsGa (les matrices des lasers inorganiques) sont respectivement 14 W/m/K et 55 W/m/K. <sup>[60]</sup> Cela impose inévitablement une limite de la puissance opérationnelle car la température augmente quand l'excitation est forte, entraînant le « quenching » des excitons, la modification de la distribution de gain, voire la déformation du milieu actif.

La photo-dégradation des matériaux organiques fait aussi partie des problématiques d'OSL. En raison de l'instabilité chimique, les matériaux organiques interagissent avec l'oxygène et l'eau dans l'air ambiant. Ces processus d'interaction sont accentués lorsque le milieu organique est excité et devient chimiquement plus réactif. Ce problème peut être résolu par la protection du milieu organique dans un environnement à gaz inerte ou par l'encapsulation. Cette dernière se fait généralement en collant un capot de verre au-dessus du milieu organique ou de l'hétéro-structure organique.

## 1.6 Du pompage optique au pompage électrique

Rappelons que ces travaux de thèse s'inscrivent dans le but ultime de la réalisation d'un laser organique pompé électriquement. Nous discutons ci-dessous les principaux challenges de cette quête.

Hormis la fausse déclaration de Jan Hendrik Schön en 2000 [61], rétracté 2 ans après [62], le laser organique pompé électriquement, autrement dit la diode laser organique (OLD) n'a toujours pas été démontrée. Cela est principalement dû aux différents mécanismes de pertes que nous avons présentés dans la section 1.4.6 dont la problématique principale est l'annihilation singulet-triplet (STA). Dans l'étude de la réponse temporelle d'un laser organique sous pompage optique, N.C. Geibink et S.R. Forrest ont prouvé que le seuil laser dépend principalement du temps de montée des pulses de pompe. [55]

Comme présenté dans la section précédente, les recherches sur les OSL sous pompage optique sont actuellement concentrées sur le pompage par une LED et l'élargissement de la durée de pulse pour aller vers l'OSL en continue, ainsi que l'amélioration de l'efficacité du système global. Pour contourner les problèmes du laser organique sous pompage électrique, des lasers organiques pompés par une diode inorganique fabriquée sur le même substrat, dites OLD « indirecte », sont proposés.

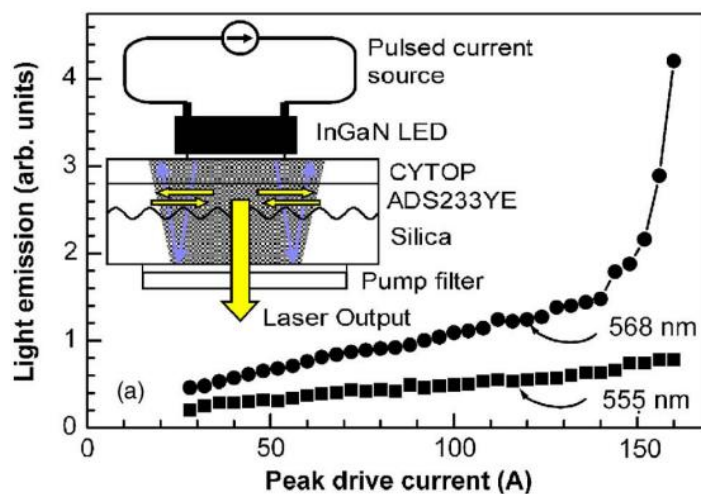


Fig.1. 14 Pompage électrique indirect : laser organique à résonateur DFB pompé par une LED inorganique à InGaN

A titre d'exemple, Y. Yang *et al.* ont démontré un laser organique pompé par une LED bleue pilotée par des impulsions de courant (Fig.1. 14). [63] Le milieu à gain est un polymère (ADS233YE) déposé sur un substrat de silice avec une structure de DFB. La LED pilotée par des impulsions de courant offre un pic d'émission jusqu'à 255 W/cm<sup>2</sup> avec une durée de 47 ns. La dimension du résonateur et de la pompe étant de l'ordre du millimètre, cela ouvre la possibilité de réaliser des lasers hybrides d'organiques et d'inorganiques avec une taille aussi

compacte que les diodes lasers inorganiques. Une autre proposition d'OLD indirecte est d'utiliser le pompage par une OLED en microcavité. <sup>[64]</sup> L'OLED est déposée sur un substrat de verre couvert par un miroir DBR. La lumière émise de l'OLED est utilisée pour pomper un milieu à gain organique déposé sur l'autre surface du même substrat. Le laser n'est cependant pas démontré dans cet article.

Même si l'absorption de triplets est un grand obstacle pour la réalisation d'OLD, la possibilité n'est pas exclue si les triplets peuvent être mieux gérés. Pour toutes approches vers l'OLD, la réalisation d'une densité de courant de l'ordre de quelques kA/cm<sup>2</sup> dans une OLED est indispensable. En plus des mécanismes de pertes qui se produisent dans l'émetteur (section 1.4.6), le pompage électrique occasionne d'autres types de pertes qui risquent d'augmenter drastiquement le seuil laser dans un OLD.

Premièrement, les électrodes utilisées pour injecter le courant sont absorbantes. A la longueur d'onde visible, les coefficients d'absorption d'aluminium et d'argent sont respectivement  $1.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  et  $7.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , contre  $652 \text{ cm}^{-1}$  pour l'ITO. (Données à 600nm, références <http://refractiveindex.info/>) Des traitements méticuleux doivent être faits pour concevoir un résonateur en évitant l'absorption d'électrodes. Il a été démontré que le DFB fabriqué sur des métaux en absence de courant électrique présente un seuil laser plus élevé qu'un DFB fabriqué sur un substrat diélectrique <sup>[65]</sup>. Cela est dû à la superposition du mode guidé avec le métal à l'interface qui entraîne des absorptions. Pour éviter l'absorption des électrodes, une structure de transistors électroluminescents organiques à effet de champ (Organic Light-Emitting Field-Effect Transistor, OLEFET) a été proposée <sup>[66]</sup>. M.C. Gwinner a démontré une structure de transistor qui a intégré une structure résonnante de type DFB dans la zone de grille (Gate). La structure d'un OLEFET est présentée sur la Fig.1. 15. Comme la zone d'émission est éloignée des électrodes, le seuil laser en pompage optique dans l'OLEFET augmente très peu par rapport à la même structure sans électrodes <sup>[66]</sup>. Bien que des OLFET (organic light-emitting field-effect transistor) de haute efficacité aient été réalisés <sup>[67]</sup>, il reste encore le besoin d'augmenter leur luminance et leur performance en régime impulsionnel à haute densité de courant.

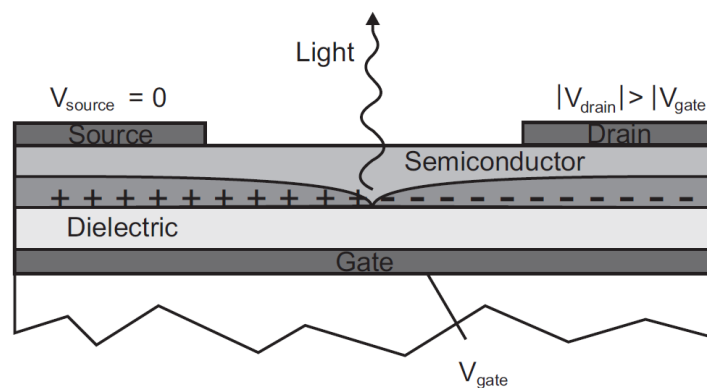


Fig.1. 15 Représentation d'un OLEFET <sup>[68]</sup>

L'injection d'un courant électrique produit une deuxième source d'absorption importante qui résulte des porteurs de charges (polaron). Ces derniers ont un spectre d'absorption large et qui se chevauche avec le spectre d'émission de la plupart des matériaux organiques. Les polarons peuvent également « quencher » les états excités par des processus d'annihilations <sup>[69]</sup>. D'après T. Rabe, les pertes associées aux polarons sont plutôt liées à l'annihilation singluet-polaron que par l'absorption optique directe mais cela est actuellement la seule étude quantitative de l'absorption polaronique qui existe dans la littérature. <sup>[70]</sup>

Pour résumer, la transformation d'un composant électroluminescent organique (OLED, OLET...) en un laser organique pompé électriquement (OLD, ou d'autre architecture de laser excité par injection de courant) nécessite la prise en compte de deux aspects principaux : la réalisation d'une densité de courant élevée et la conception d'un résonateur à faibles pertes.

Dans le chapitre 2, nous allons étudier par simulation l'évolution temporelle des populations des excitons et des polarons dans une OLED et proposer une conception d'une cavité laser. Les études expérimentales des caractéristiques de  $\mu$ -OLED en pompage impulsionnel sont présentées dans le chapitre 4.

## **1.7 Conclusion**

Dans ce premier chapitre, nous avons rappelé les propriétés électroniques et électriques des semi-conducteurs organiques qui conditionnent les mécanismes d'injection et de mobilités des charges ainsi que le phénomène de conduction. Ces mêmes propriétés électroniques à l'échelle moléculaire permettent de décrire les mécanismes de transfert et de pertes d'énergie, des recombinaisons radiatives ou non radiatives dans les matériaux organiques. Ces phénomènes fondés sur les durées de vie (ou les taux d'annihilation) des excitons a permis d'identifier les échelles de temps influençant la dynamique de l'effet laser recherché dans les organiques. Nous avons présenté l'utilisation des matériaux organiques dans les OLED et les lasers organiques en pompage optique. Enfin, nous avons discuté les principales difficultés pour aller vers la diode laser organique.

## Chapitre 2. Modélisation et simulations

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord la modélisation électrique d'une OLED pour simuler son comportement électrique lorsqu'elle est soumise à une excitation électrique impulsionnelle. Ensuite, nous proposons un modèle optique d'une couche organique émissive soumise à un courant électrique. Ce modèle calcule l'évolution temporelle des densités de population des polarons et des états excités. Enfin, nous procédons à des modélisations sur l'hétéro-structure OLED pour calculer la distribution spatiale du champ électrique, calculer le mode de la résonance et estimer le seuil laser pour une microcavité de type VCSEL. Nous avons simulé l'OLED dans une microcavité VCSEL.

### 2.1 Modèle électrique de l'OLED

La réalisation de diode laser organique nécessite un pompage électrique suffisamment intense qui est comparable avec le seuil d'excitation des lasers organique en pompage optique. Les lasers organiques en pompage optique sont réalisés par des lasers impulsionnels à très courte durée (l'ordre de nanoseconde pour les Q-switch lasers, et femtoseconde pour les mode-locked lasers) pour éviter l'accumulation des états triplets qui sont non-radiatifs et absorbants. Pour réaliser une excitation électrique du même niveau, il faut également exciter le matériau par des impulsions électriques courtes à hautes amplitudes. L'excitation électrique impulsionnelle est cependant limitée par les générateurs d'impulsion en raison de la difficulté de générer des impulsions sub-nanoseconde ayant une haute amplitude. Elle est aussi limitée par l'effet capacitif de l'OLED, qui limite sa bande passante et sa vitesse de réponse lors d'une excitation par des impulsions électriques. Nous nous intéressons donc à étudier le comportement de l'OLED soumise à des impulsions électriques à l'échelle de nanoseconde.

Considérons l'excitation par des impulsions rectangulaires caractérisées par le temps de montée ( $t_r$ ), la durée et l'amplitude de l'impulsion.

Dans une approche simplifiée, le temps de montée est défini par le temps durant lequel le signal de la sortie (tension ou courant) passe de 10% à 90% de sa valeur en régime stationnaire. Dans le domaine fréquentiel, le temps de montée est caractérisé par la bande passante et pour les circuits RC, on a  $f_{BW} \approx 0.34/t_r$ . Suite à l'application d'une impulsion électrique, le courant dans l'OLED monte progressivement.

Le  $t_r$  du courant, est déterminé à la fois par la nature des matériaux, l'hétéro-structure organique, la dimension de l'OLED et aussi par le circuit électrique de commande. Nous allons voir plus tard (section 2.2.2) que le  $t_r$  du courant influence significativement la dynamique des



excitons créés. Ce dernier est la clé pour le développement du laser organique sous pompage électrique. Il est donc important de diminuer le  $t_r$  du courant injecté.

Pour diminuer le temps de montée du courant dans l’OLED, il est nécessaire de réduire sa taille. En effet, la dimension des LED inorganiques et des photodiodes rapides ayant un temps de montée inférieur à 10 ns est de l’ordre d’une centaine de micromètres (surface < 1 mm<sup>2</sup>). Cela est une limitation imposée par l’effet capacitif car ces composants qui sont sous forme de couches minces sandwichées entre deux électrodes, soit un condensateur plan. La capacité qui consiste en deux électrodes planes séparées par un diélectrique est :

$$C_{plane} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (\text{eq.2.1})$$

$d$  : distance entre les électrodes  
 $A$  : surface de superposition

Sa résistance est donnée par:

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (\text{eq.2.2})$$

$\rho$  : résistivité

Le temps de montée est déterminé par la constante  $RC$ :

$$\tau_{RC} = RC_{plane} = \epsilon_r \epsilon_0 \rho \quad (\text{eq.2.3})$$

Pour les matériaux inorganiques, la résistivité (l’inverse de conductivité) est en générale constante sur une large plage de tension mais celle des matériaux organiques peut varier de plusieurs ordres de grandeur en raison de la variation importante de mobilité de charges en fonction de la tension et de la température. La « constante »  $RC$  est donc variable car la conductivité varie en fonction des mobilités de charges :

$$\sigma = \rho^{-1} = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (\text{eq.2.4})$$

$n$  : densité de population de d’électrons

$\mu_e$  : mobilité d’électron

$p$  : densité de population de trous

$\mu_h$  : mobilité de trou

De plus, l’effet de bords des électrodes, la résistance de contact, et les capacités des interfaces peuvent également influencer le temps de montée de l’OLED. Il est rapporté que le temps de montée dans une OLED est linéairement dépendant du rapport  $A/d$ . [16] Il nous est donc possible d’obtenir une réduction de temps de montée en réduisant la dimension de l’OLED.

Comme rapporté dans plusieurs articles <sup>[71][72]</sup>, la caractéristique électrique d'une OLED peut être modélisée par un circuit équivalent composé d'une résistance variable en parallèle ( $R_p$ ) avec une capacité ( $C$ ) et une résistance en série ( $R_s$ ) (Fig.2. 1). La résistance en série de l'OLED contient la résistance de contact et la résistance des électrodes. Pour les OLED de petites tailles, la résistance de l'anode en ITO, sous forme de piste étroite, est élevée ( $R_{ito}$  est une centaine d'Ohms). Nous considérons dans la suite que  $R_s$  est constante et dominée par  $R_{ito}$ . La capacité est l'ensemble de la capacité de jonction et la capacité de la géométrie, qui varie très peu en fonction de la tension appliquée <sup>[73]</sup>. Une résistance en série avec l'OLED ( $R_{mes}$ ) est introduite pour pouvoir tenir en compte la mesure de courant en pratique pour les caractérisations électriques.

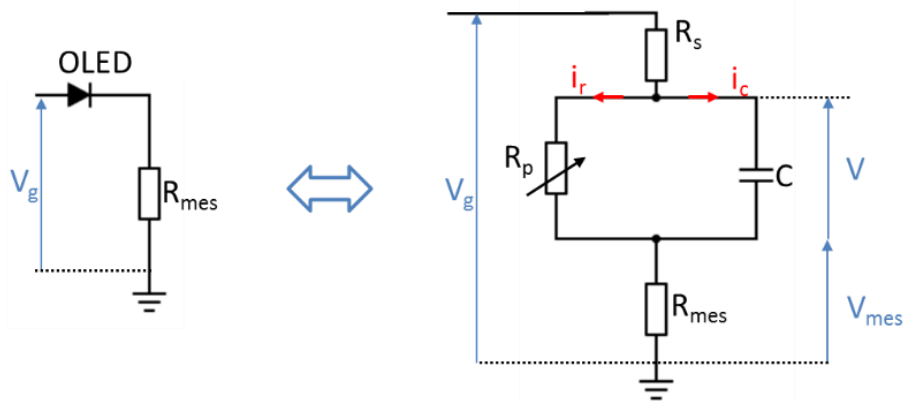


Fig.2. 1 Modèle électrique de l'OLED et circuit équivalent, une résistance de mesure  $R_{mes}$  est connecté en série avec l'OLED pour mesurer le courant

Le courant qui circule dans le dispositif se compose de 2 parties : la partie qui charge la capacité  $i_c$  et la partie qui circule dans l'OLED et contribue à la recombinaison d'électron-trou  $i_r$ . Ce dernier est défini comme le *courant effectif*. Le courant  $i_c$  peut être décrit par l'équation de capacitance et le courant  $i_r$  doit être en accord avec la caractéristique tension-courant de l'OLED. Cette caractéristique est représentée par la variation de  $R_p$ . Dans la suite, la densité de courant dans la couche organique est notée  $J_{org}$ , qui est calculé par  $J_{org} = i_r / A$ , avec  $A$  est la surface de l'OLED. La tension mesurée sur la résistance  $R_{mes}$ , notée  $V_{mes}$ , permet de calculer le courant total  $i_{mes} = i_r + i_c$  et aussi de calculer la densité de courant mesurée  $J_{mes} = i_{mes} / A$ . Evidemment, le courant (ou la densité de courant) mesuré égale au courant effectif (densité de courant effective) lorsque le dispositif est en état stationnaire, c'est-à-dire sans variation de tension ( $J_{org} = J_{mes} = J_{st}$  si  $i_c = 0$ ).

Il existe plusieurs modèles pour expliquer la caractéristique courant-tension ( $J-V$ ) de l'OLED en raison des différentes théories proposées pour expliquer les phénomènes d'injection et de transport de charges dans les matériaux organiques. Nous proposons deux modèles électriques pour décrire le fonctionnement de l'OLED : la diode quasi-idéale ( $J-V$  linéaire) et la mobilité dépendante de la tension (avec  $J-V^m$ ).

## 2.1.1 Modèles électriques de la diode quasi-idéale

Les caractéristiques électriques d'une OLED sont similaires à celles d'une LED inorganique du point de vue de l'existence d'un seuil et du comportement de l'impédance global avant et après le seuil. Dans un premier temps, nous utilisons le modèle électrique de la diode quasi-idéale emprunté aux diodes inorganiques (fig.2.2.a, la résistance parallèle  $R_p$  de la figure fig.2. 1 est remplacée par une diode idéale en série avec une résistance constante  $R_d$ ) : impédance infinie avant seuil et 0 après seuil.

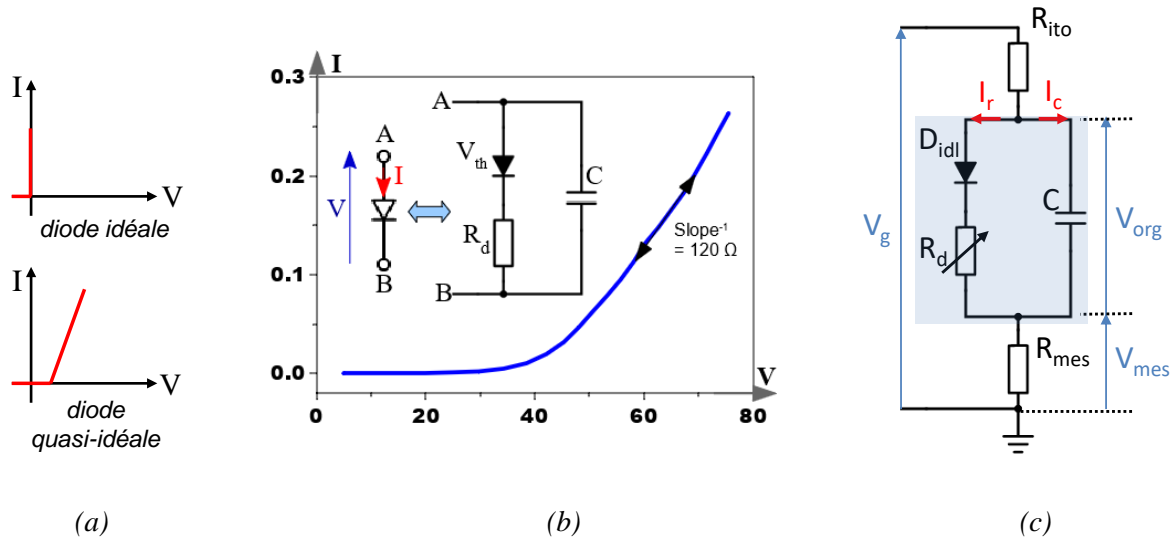


Fig.2. 2 Modèle de diode quasi-idéale. (a) caractéristique courant-tension d'une diode idéale et d'une diode quasi-idéale (courbes rouges), (b) caractéristique I-V typique d'une  $\mu$ -OLED avec correction de chute de tension sur l'ITO, (c) circuit équivalent de l'OLED + résistance de mesure

### 2.1.1.1 Calculs analytiques

Considérons l'application d'un signal exponentiel de tension  $V_g$  sur le système ( $\mu$ OLED +  $R_{mes}$ ).  $V_g$  est modélisée par:

$$V_g = V_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (\text{eq.2.5})$$

Le temps de montée est déterminé par le paramètre  $\tau$  puisque pour  $V_g = \eta V_0$  ( $\eta = 0.1$  ou  $0.9$ ) on a  $t = -\tau \ln(1 - \eta)$ , et donc  $t_r = (\ln 9) \tau = 2.2 \tau$ .

D'après la loi de Kirchhoff, le courant  $i_r$  avant d'atteindre le seuil est 0, on a:

$$C \frac{dV_{org}}{dt} (R_{ito} + R_{mes}) + V_{org} = V_g \quad (\text{eq.2.6a})$$

La solution de cette équation différentielle est :

$$V_{org} = V_0 \left[ 1 + \frac{\tau \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{\tau_1 - \tau} - \frac{\tau_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)}{\tau_1 - \tau} \right] \quad (\text{eq.2.7a})$$

Avec  $\tau_1 = (R_{ito} + R_{mes})C$  pour  $t \leq t_s$  et à  $t = t_s$ , la tension sur l'hétéro-structure organique de l'OLED est  $V_{org}(t_s) = V_{th}$ . Il n'existe pas de solution analytique à cette équation. Après le seuil, on a :

$$\left( \frac{V_{org} - V_{th}}{R_d} + C \frac{dV_{org}}{dt} \right) (R_{ito} + R_{mes}) + V_{org} = V_g \quad (\text{eq.2.6b})$$

La solution de l'équation eq.2.5b est :

$$V_{org} = \frac{R_d V_0 + (R_{ito} + R_{mes}) V_{th}}{R_{ito} + R_{mes} + R_d} + \frac{\tau}{\tau_2 - \tau} \frac{R_d V_0}{R_{ito} + R_{mes} + R_d} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + C' \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (\text{eq.2.7b})$$

Avec  $\tau_2 = \frac{R_d(R_{ito}+R_{mes})C}{R_d+R_{ito}+R_{mes}}$ , et  $C'$  est une constante pour assurer la continuité, à  $t = t_s$ , les deux termes égalent à  $V_{th}$ . Nous en déduisons le signal mesuré aux bornes de la résistance  $R_{mes}$  :

$$V_{mes} = \frac{R_{mes}}{R_{ito} + R_{mes}} (V_g - V_{org})$$

$$= \begin{cases} \frac{C R_{mes}}{\tau_1 - \tau} V_0 \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], & \text{si } t < t_s \\ V_{st} - V_0 \left( 1 + \frac{\tau}{\tau_2 - \tau} \frac{R_d}{R_{ito} + R_{mes} + R_d} \right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - C'' \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{eq.2.8a})$$

Avec  $C'' = \frac{R_{mes} C'}{R_{ito} + R_{mes}}$  et  $V_{st} = \frac{R_{mes}(V_0 - V_{th})}{R_d + R_{ito} + R_{mes}}$

Au bout d'un certain temps ( $t \rightarrow \infty$ ), la tension de mesure  $V_{mes}$  tend vers un état stationnaire. Cette tension est définie par  $V_{st} = V_{mes}(t \rightarrow \infty)$ . D'après eq.2.7, à  $t \rightarrow \infty$ , elle est donnée par:

$$V_{st} = \frac{R_{mes}(V_0 - V_{th})}{R_d + R_{ito} + R_{mes}} \quad (\text{eq.2.8b})$$

Comme le temps de montée diminue en réduisant la surface de l'OLED [16], nous pouvons représenter cette caractéristique avec une résistance  $R_d$  partiellement proportionnelle à l'inverse de la surface. Il s'agit de prendre la première approximation de la série de Taylor pour la fonction  $R_d = f(A^{-1})$ , qui est inconnue, on peut écrire donc  $R_d = f(0) + f'(0)A^{-1}$

La densité de courant en état stationnaire est donc:

$$J_{st} = \frac{V_{st}}{AR_{mes}} = \frac{V_0 - V_{th}}{(R_{ito} + R_{mes} + R_d^0)A + R_d^1} \quad (\text{eq.2.9})$$

$$R_d^0 = f(0) \text{ et } R_d^1 = f'(0) \text{ sont constantes}$$

L'équation eq.2.9 montre que la densité de courant stationnaire augmente quand la surface ( $A$ ) diminue. Cela est une démonstration simple pour expliquer le fait que les OLED de petites tailles permettent d'obtenir une densité de courant plus élevée à la même tension électrique. Cela est souvent observé pour les  $\mu$ OLED [74] ainsi que les LED inorganiques. [75]

### 2.1.1.2 Simulations numériques

Pour simuler la caractéristique électrique de l'OLED en prenant en compte l'influence de la dépendance de la taille de l'OLED, nous avons effectué des simulations numériques avec  $R_d = R_d^0 + \frac{R_d^1}{A}$  et  $C \propto A$ .

Prenons  $V_0 = 100$  V,  $V_{th} = 40$  V,  $\tau = 2$  ns / 2.2 = 0.9 ns,  $R_{mes} = 25$   $\Omega$ ,  $R_{ito} = 175$   $\Omega$ . Pour  $A = 0.01$  mm<sup>2</sup> (égale à 100×100  $\mu$ m<sup>2</sup>), nous prenons  $R_d = 120$   $\Omega$ ,  $C = 0.05$  nF et pour  $A = 0.04$  mm<sup>2</sup>, nous prenons  $R_d = 100$   $\Omega$ ,  $C = 0.2$  nF. Ces données sont des valeurs typiques pour une  $\mu$ -OLED.

Les signaux  $V_{mes}$ ,  $V_{org}$ ,  $J_{org}$  et  $J_{mes}$  pour la première OLED sont présentés sur la Fig.2. 3 a. On constate que la tension  $V_{org}$  monte progressivement mais la densité de courant  $J_{org}$  commence à monter plus tard. Pendant la période où il y a le pic de  $J_{mes}$ , la grandeur que l'on peut obtenir expérimentalement, la courant qui circuit dans l'OLED est en effet zéro. La comparaison de  $J_{org}$  et  $J_{mes}$  pour les deux tailles de l'OLED est présentée sur la Fig.2. 3 b. Nous pouvons constater que le pic et la valeur de l'état stationnaire de  $J_{mes}$  sont plus grands dans

l’OLED de plus petite taille. En plus, le temps pour atteindre l’état stationnaire est plus court pour la petite OLED. Ces simulations numériques à l’aide d’un modèle simple expliquent bien l’intérêt de la réduction de taille de l’OLED pour atteindre une haute densité de courant en état stationnaire et pour augmenter la vitesse de réponse (Fig.2. 3 b).

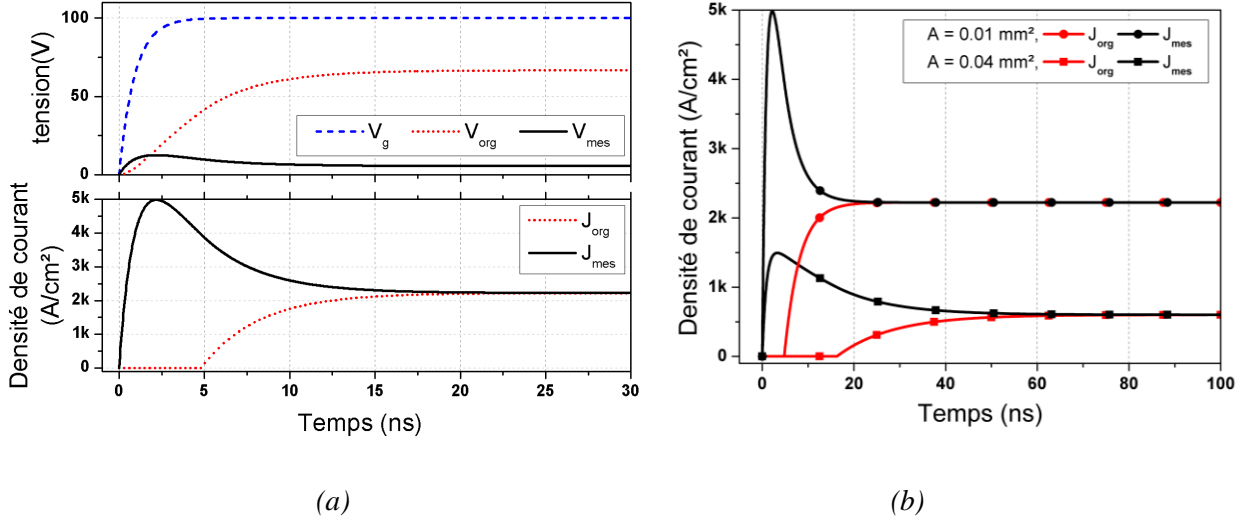


Fig.2. 3 Simulations numériques de la réponse de l’OLED avec un modèle électrique de diode quasi-idéale, (a) forme des signaux de tension et densité de courant, (b) comparaison de deux différentes tailles de l’OLED.

### 2.1.1.3 Capacité parasite

En pratique, une méthode fréquente de la réalisation des OLED d’une taille micrométrique est la délimitation par une résine isolante. La résine est déposée sur une électrode. Ensuite une zone micrométrique est gravée pour faire apparaître l’électrode. C’est cette zone gravée qui formera la surface active et donc celle de l’OLED. La résine entourant l’OLED donne naissance à une capacité parasite en parallèle ( $C_p$ ) avec celle de l’OLED ( $C$ ). Cette capacité formée par la zone inactive peut être significative quand la surface de la zone inactive est large par rapport à celle de l’OLED. Supposons que la somme de la surface de l’OLED et de la surface de la zone inactive est constante:  $A + A_p = A_0$  (c’est-à-dire que l’intersection des deux électrodes est fixée). La capacité totale est :

$$C_{tot} = C + C_p = C^d A + C_p^d A_p = A_0 C_p^d + A(C^d - C_p^d) \quad (\text{eq.2.10})$$

où  $C^d$  est la capacité par unité de surface de l’OLED et  $C_p^d$  est la capacitance par unité de surface de la zone inactive. La valeur de  $C_{tot}$  présente deux situations selon la capacité par unité de surface de la zone inactive par rapport à celle de l’OLED: si  $C^d > C_p^d$ , on a  $C^d - C_p^d > 0$  et

$C_{tot}$  augmente en fonction de la surface  $A$ , c'est-à-dire qu'une plus grande OLED présente une plus grande capacité (situation normale); si  $C^d < C_p^d$ , l'inverse (situation anormal).

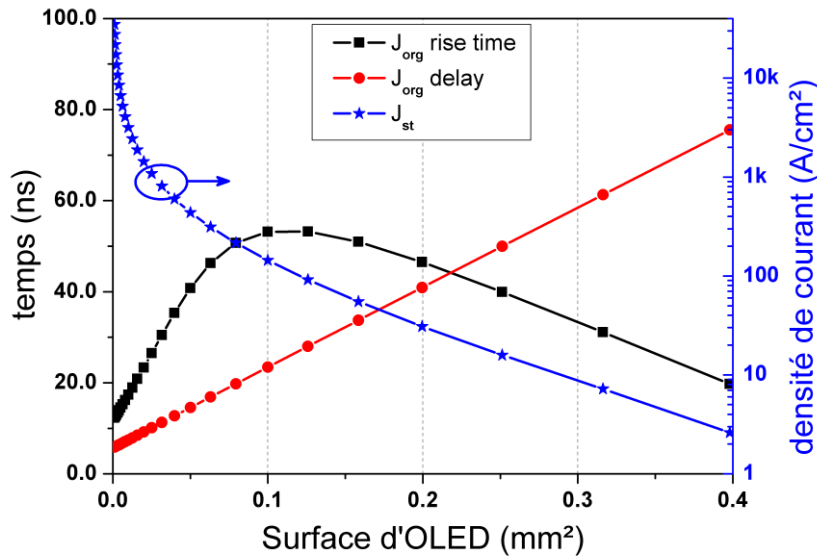


Fig.2. 4 simulations numériques de la caractéristique de l'OLED pour différentes tailles en prenant en compte la capacité externe : densité de courant en état stationnaire  $J_{st}$  (étoiles bleues), délai de  $J_{org}$  par rapport à  $J_{mes}$  (cercles rouges) et temps de montée de  $J_{org}$  (carrés noirs).

La Fig.2. 4 montre une série de simulations effectuées pour différentes tailles de l'OLED en prenant  $C^d = 5 \text{ nF/mm}^2$ ,  $C_p^d = 1 \text{ nF/mm}^2$ ,  $A_0 = 1.3 \text{ mm}^2$ , ce qui est la situation normal ( $C^d > C_p^d$ ). Nous pouvons observer que la densité de courant en état stationnaire ( $J_{st}$ ) est toujours plus élevée pour les petites OLED. Par contre, le temps de montée de la densité de courant qui circule dans les couches organiques ( $J_{org}$ ) présente deux régimes. Lorsque la surface est inférieure à  $0.1 \text{ mm}^2$ , les petites OLED sont plus rapides (temps de montée  $t_r$  plus petit) ; lorsque la surface est supérieure à  $0.1 \text{ mm}^2$ , c'est l'inverse - les grandes OLED sont plus rapide. Ces simulations montrent que la résine délimitant la taille de l'OLED, risque de compromettre la réalisation des OLED ayant un temps de montée sub-nanoseconde. En même temps, il est aussi possible d'observer qu'une grande OLED répond plus vite qu'une petite OLED, si la taille de l'OLED se trouve sur le deuxième régime, qui contredit nos objectifs de réaliser des OLED plus rapides en réduisant la taille.

### 2.1.2 Modèle de la mobilité dépendante de la tension

Dans la section précédente, nous avons adopté le modèle électrique de diode quasi-idéale, sans considérer la variation de  $R_p$  en fonction de la tension, notamment autour du seuil. Comme présenté dans le premier chapitre de thèse, la mobilité de charge est dépendante de la

tension et de la température (eq.1.15), et la densité de courant est proportionnelle au carré de la tension appliquée (eq.1.18). En effet, la caractéristique de  $J$ - $V$  observée en expérience présente une linéarité en échelle logarithme  $\ln (J/V^2) \propto V^{0.5}$ . Avec cette caractéristique le courant dans l'OLED est :

$$i_r = kAV^2 \exp(\gamma\sqrt{V}) \quad (\text{eq.2.11})$$

Où  $A$  est la surface de l'OLED,  $k$  et  $\gamma$  sont des constantes déterminées par la structure de l'OLED et la température. Cette caractéristique donne naissance à une résistance variante  $R_p$  qui est dépendante de la tension. L'équation du circuit électrique est cette fois :

$$\left( kAV^2 \exp(\gamma\sqrt{V}) + C \frac{dV}{dt} \right) (R_s + R_{mes}) + V = V_g \quad (\text{eq.2.12})$$

Cette équation transcendante n'a pas de solution analytique.

Pour pouvoir également étudier la forme des signaux au front descendant de  $V_g$ , nous utilisons la fonction Heaviside pour créer un front descendant de type échelon exponentiel avec un temps de descente  $t_{ds}$ :

$$V_g = V_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{2.2t}{t_r}\right) \right) * H(t - T) + V_0 \exp\left(-\frac{2.2(t - T)}{t_{ds}}\right) * H(T - t) \quad (\text{eq.2.13})$$

$T$  : durée d'impulsion électrique

$H(t)$  : fonction de Heaviside

Une simulation numérique est réalisée en utilisant  $t_r = 2$  ns,  $t_{ds} = 3$  ns,  $V_0 = 100$  V,  $C = 0.1$  nF,  $k = 1.4$  V<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> et  $\gamma = 1$  V<sup>-0.5</sup>. Les signaux  $V_g$ ,  $V_{org}$ ,  $V_{mes}$  et  $I_r$  sont présentés sur la Fig.2. 5. a. Pareil que le modèle de diode quasi-idéale, la forme de  $V_{mes}$  présente un pic au début à cause du chargement de capacité et un état stationnaire. Après la fin de l'impulsion,  $V_{mes}$  présente une partie négative qui signifie que le courant est en sens opposé. C'est le déchargement de la capacité lorsque  $V_g$  est éteinte. Le courant total est  $V_{mes}/R_{mes} = I_r + I_c$  mais seule la partie  $I_r$  peut contribuer à la création des excitons et  $I_c$  n'est présent qu'en périodes de charge et décharge des capacités. La densité de courant dans l'hétéro-structure organique,  $J_{org}$ , est calculée par  $J_{org} = I_r/A$ , avec  $A$  la surface de l'OLED. Comme  $A$  est une constante,  $J_{org}$  et  $I_r$  ont la même forme.



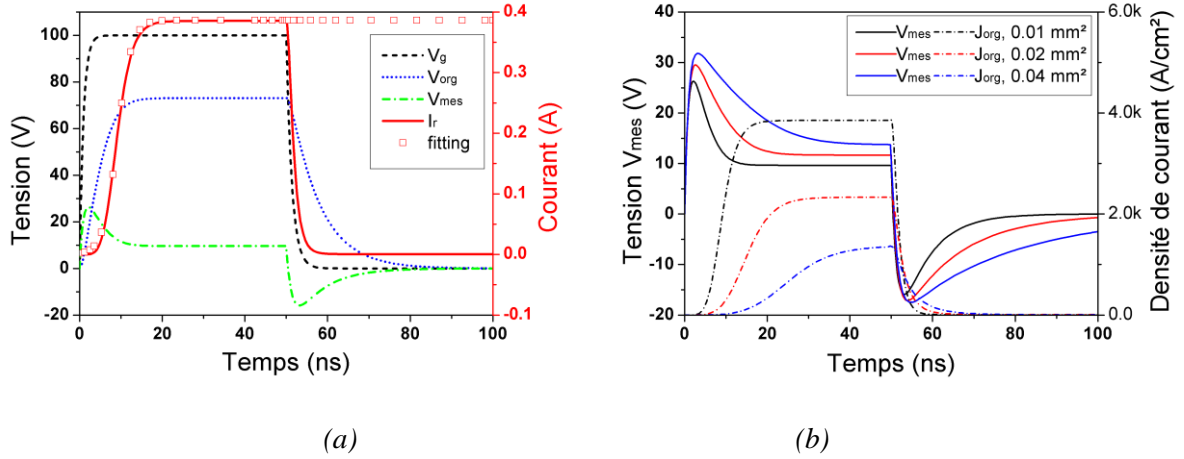


Fig.2. 5 (a) L'évolution temporelle des signaux  $V_g$ ,  $V_{mes}$ ,  $V_{org}$  et  $I_r$ , avec le fitting du signal  $I_r$  (carré rouge). (b) Les signaux  $V_{mes}$  et  $J_{org}$  pour différentes tailles de l'OLED.

Le courant  $I_r$  monte cette fois progressivement dès le début d'impulsion au lieu de monter brutalement après le seuil dans le premier modèle (Fig.2. 5 a). Le délai entre le signal d'excitation et le courant  $I_r$  est cette fois difficile à définir précisément, mais le décalage est toujours visible. Le front montant de  $I_r$  est une fonction sigmoïde (aussi appelée fonction logistique, carrées rouges sur la Fig.2. 5 a, obtenues par ajustement):

$$I_r(t) = \frac{I_{st}}{1 + \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_0}\right)} \quad (\text{eq.2.14})$$

Où  $I_{st}$  est le courant final,  $t_0$  et  $\tau_0$  sont des coefficients de temps ( $t_0 = 9.2$  ns et  $\tau_0 = 1.7$  ns pour la simulation ci-après). Cette forme de courant avec un délai qui est en effet introduit par la faible mobilité de charges des matériaux organiques. Cela implique que l'électroluminescence de l'OLED peut présenter un délai important après l'injection de l'impulsion et un le temps de montée plus long que celui de l'impulsion injectée. En faisant varier la surface de l'OLED (Fig.2. 5 b, signaux  $V_{mes}$  et  $J_{org}$ ), nous pouvons observer que ce délai est plus important dans l'OLED de plus grande taille (Fig.2. 5 b). En même temps, la densité de courant en état stationnaire est toujours plus grande dans les OLED de plus petites tailles. Nous allons démontrer dans la section suivante que la forme du courant influence la dynamique des populations d'excitons.

## 2.2 Simulation des densités de populations

Pour étudier la densité de population des états excités créés suite à l'injection d'un courant électrique, nous utilisons les équations d'interactions exciton-exciton et exciton-

polaron en prenant en compte les mécanismes de pertes présentés dans la section 1.4.6. Supposons qu'il y a un équilibre de charges (entre les électrons et les trous) et que leur densité soit homogène dans la couche émettrice, les excitons sont générées par la recombinaison de Langevin avec un taux de recombinaisons  $\kappa_L$  calculé en utilisant par l'équation eq.1.9. La densité de population de polarons ( $n$ ) s'exprime par :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{j(t)}{ed} - \kappa_L n^2 \quad (\text{eq.2.15})$$

$j(t)$  : densité de courant  
 $d$  : épaisseur de zone de recombinaison

Considérant les processus d'interaction bi-moléculaires (eq.1.7-eq.1.13) et les taux de désexcitation (relaxation non-radiative et radiative)  $\kappa_S$  pour les singulets et  $\kappa_T$  pour les triplets, les densités de populations de singulets ( $S_1$ ) et de triplets ( $T_1$ ) sont :

$$\frac{dS_1}{dt} = \frac{1}{4}\kappa_L n^2 - \kappa_S S_1 - \kappa_{SS} S_1^2 - \kappa_{ST} S_1 T_1 - \kappa_{SP} S_1 n - \kappa_{ISC} S_1 + \frac{1}{4}\kappa_{TT} T_1^2 \quad (\text{eq.2.16})$$

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{3}{4}\kappa_L n^2 - \kappa_T T_1 - \kappa_{TP} T_1 n - \frac{5}{4}\kappa_{TT} T_1^2 + \kappa_{ISC} S_1 \quad (\text{eq.2.17})$$

Les coefficients sont listés dans le tableau tab.2.1

Les termes associés à  $\kappa_L n^2$  qui représentent la génération des états excités prennent en compte  $\frac{1}{4}$  de génération de singulet et  $\frac{3}{4}$  de génération de triplet. De la même manière, les termes  $\kappa_{TT} T_1^2$  décrivent l'annihilation triplet-triplet (TTA). Lors d'une interaction entre deux triplets, la probabilité de générer un singulet est  $\frac{1}{4}$  et la probabilité de générer un triplet est  $\frac{3}{4}$ . Dans un processus TTA, le nombre de triplets perdus est donc  $(2 - \frac{3}{4}) = \frac{5}{4}$ .

### 2.2.1 Solution analytique de la densité de population de polaron

Nous pouvons constater que l'équation différentielle de la densité de population des polarons (eq.2.15) est une équation de Riccati. Il n'existe pas de résolution par quadrature à ce type d'équation sauf si une solution particulière est connue. Supposons que  $n_1$  soit une solution particulière de cette équation, prenons  $u = n - n_1$  et  $z = 1/u$ , on obtient :

$$z' - 2\kappa_L n_1 z = \kappa_L \quad (\text{eq.2.18})$$

Cette nouvelle équation est linéaire dont la solution générale est :

$$z = \exp\left(\int 2\kappa_L n_1 dt\right) \left[ C + \int \kappa_L \exp\left(-\int 2\kappa_L n_1 dt\right) dt \right] \quad (\text{eq.2.19})$$

$C$  : constante à déterminer par la condition initiale

La solution générale de l'équation eq.2.19 est donc  $n = n_1 + \frac{1}{z}$

Prenons maintenant un cas simple avec  $j(t) = J_0 = \text{constante}$  et  $\kappa_L$  également une constante, une solution particulière est :

$$n_1 = \sqrt{\frac{J_0}{ed\kappa_L}} \quad (\text{eq.2.20})$$

La valeur de  $n_1$  est la *densité de population de polaron à l'état stationnaire* lorsque le courant électrique est stationnaire. En introduisant cette solution particulière dans l'équation eq.2.19 et la condition initiale  $n(0) = 0$ , on obtient :

$$n = n_1 \frac{\exp(2t/\tau) - 1}{\exp(2t/\tau) + 1} = n_1 \tanh\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{eq.2.21})$$

Avec une constante de temps  $\tau = \left(\sqrt{\frac{J_0\kappa_L}{ed}}\right)^{-1} = (n_1\kappa_L)^{-1}$  que l'on définit comme le *temps caractéristique de polaron*  $\tau_p$ . À  $t = \tau_p$ , la densité de population de polaron est montée à 76% de la valeur finale.

La solution générale de la densité de population de polaron (eq.2.15) est une tangente hyperbolique qui présente une augmentation progressive et un état finale stable (forme présentée en simulation numérique dans la section 2.2.2). Ce comportement implique l'existence d'un régime transitoire dans lequel la densité de population de polaron n'est pas élevée et que les absorptions associées sont faibles. La résolution analytique d'un système d'équations non-linéaires tel que les eq.2.16 et eq.2.17 est en général impossible. Dans la suite de ce travail, nous développerons des solutions numériques avec des calculs sous Matlab.

## 2.2.2 Simulations numériques des densités de population des excitons et de polarons

Comme présenté dans le paragraphe précédent, les polarons augmentent progressivement et se stabilisent lorsque le courant est constant. Nous faisons dans un premier temps des simulations avec une densité de courant constante ( $J = J_0 = 1 \text{ kA/cm}^2$ ) de forme échelon sans considérer le temps transitoire qui existe toujours en électronique (La réponse du système à un signal d'échelon est appelée « réponse indicielle »). La densité de population de polaron saturée (la valeur en état stationnaire pour un courant constant) calculée par l'éq.2.20 est  $n_1 = 1.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  pour une mobilité de  $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V/s}$  (la mobilité constante fixe le taux de recombinaisons  $\kappa_L$  par eq.1.9) soit 1 % des molécules totales (la densité numérique de molécules dans une couche mince d'Alq3:DCM, host et guest compris, est d'environ  $1.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [38]). Pour un faible taux de dopage de DCM, typiquement ~2%, ce niveau de polarons dépasse le nombre totale des molécules DCM. C'est-à-dire les polarons sont principalement les polaron d'Alq3. Cette très haute densité de population de polrons cause des absorptions importantes qui empêchent la réalisation de laser.

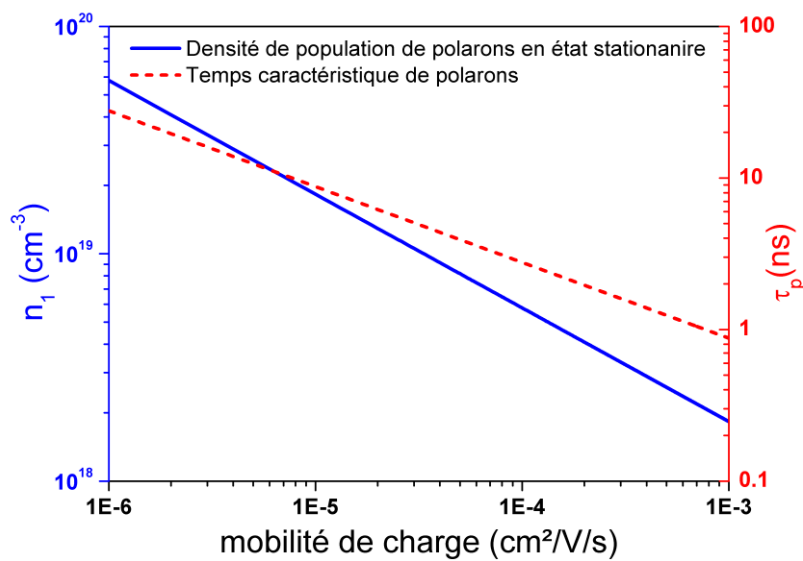


Fig.2. 6 La densité de population de polarons en état stationnaire (blue) et le temps caractéristique de polaron (tirets rouges) en fonction de la mobilité de charge pour une densité de courant fixé à  $1 \text{ kA/cm}^2$

Nous avons tracé le temps caractéristique de polaron ( $\tau_p$ ) et la densité de saturation ( $n_1$ ) en fonction de la mobilité de charge ( $\mu$ ) sur la Fig.2. 6. La mobilité de charges peut varier plusieurs ordres de grandeurs en fonction du champ électrique et de la température. Sur la plage de valeur de la mobilité dessinée sur la Fig.2. 6 est de 0.1 fois à 100 fois de la mobilité d'électron d'Alq3 à faible excitation ( $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V/s}$  [76]), soit de  $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V/s}$  à  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ . Nous

pouvons constater que le temps caractéristique de polarons est de quelques dizaines de nanosecondes. Comme le polaron est une source d'absorption, la période avant la saturation pourrait être un créneau possible d'avoir une meilleure efficacité quantique. Nous pouvons également observer que la densité  $n_1$  est diminuée en augmentant  $\mu$ , qui est intéressant pour réduire les pertes par l'absorption polaronique. Cependant, la mesure précise des mobilités de charge de la couche d'émission au sein d'une hétéro-structure est difficile. L'importance de la mobilité des charges porte sur la génération des états singulets car elle influence le taux de recombinaison (eq.1.9), qui est la source directe de génération des états singulets. Pour les simulations numériques suivantes concernant l'évolution temporelle des densités de populations des excitons, nous allons fixer la mobilité à  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/V/s qui est la mobilité estimée par D. Kasemann [38] lorsque l'OLED est soumise à ~100 V pour obtenir niveau densité de courant vers 1 kA/cm<sup>2</sup> (Tab.2. 1).

### 2.2.2.1 Impacts des coefficients d'annihilations sur la dynamique des excitons

En utilisant les paramètres trouvés dans la littérature (les taux d'annihilations, listés dans le tab.2.1), nous avons effectués des simulations numérique de l'évolution temporelle des densités de population de singulets, de triplets et de polarons en résolvant les équations eq.2.15- eq.2.17. En raison du manque de référence du paramètre  $\kappa_{SP}$  pour Alq3:DCM, nous avons utilisé celui d'Alq3 intrinsèque. Etant donné que tous les paramètres que nous avons pu trouver dans la littérature sont calculés à partir des mesures expérimentales avec des conditions différentes et des marges d'incertitude, nous avons étudié la sensibilité des résultats des simulations aux variations de chaque paramètre.

Tout d'abord, en comparant les grandeurs des coefficients  $\kappa_{SS}$ ,  $\kappa_{ISC}$  et  $\kappa_S$ , nous pouvons voir que les termes  $\kappa_{SS}S_1^2$  et  $\kappa_{ISC}S_1$  sont négligeables par rapport au terme  $\kappa_S S_1$ .

En effet, comme la densité de molécules de DCM dans une couche d'Alq3 : DCM (2%) est de  $4.9 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. La densité de population de singulets ( $S_1$ ) en pompage électrique, ne doit pas dépasser  $25\% \times 4.9 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> d'après la statistique de spin présenté dans la section 1.4.4.

Avec  $S_1 \sim 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, et les coefficients de la littérature  $\kappa_S = 2 \times 10^8$  s<sup>-1</sup>,  $\kappa_{SS} = 9.6 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>,  $\kappa_{ISC} = 9.9 \times 10^5$  s<sup>-1</sup>, on a  $\kappa_{SS}S_1^2 \sim 9.6 \times 10^{25}$  cm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> et  $\kappa_{ISC}S_1 \sim 9.9 \times 10^{24}$  cm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> alors  $\kappa_S S_1 \sim 2 \times 10^{27}$  cm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. L'impact de SSA et d'ISC sur la dynamique des excitons sous pompage électrique peut donc être négligé [77]. Les équations eq.2.15 et eq.2.16 peuvent être ainsi simplifiées en :

$$\frac{dS_1}{dt} = \frac{1}{4}\kappa_L n^2 - \kappa_S S_1 - \kappa_{ST} S_1 T_1 - \kappa_{SP} S_1 n + \frac{1}{4}\kappa_{TT} T_1^2 \quad (\text{eq.2.16s})$$

$$\frac{dT_1}{dt} = \frac{3}{4}\kappa_L n^2 - \kappa_T T_1 - \kappa_{TP} T_1 n - \frac{5}{4}\kappa_{TT} T_1^2 \quad (\text{eq.2.17s})$$

Pour les autres paramètres,  $\kappa_{SP}$ ,  $\kappa_{ST}$ ,  $\kappa_{TP}$  et  $\kappa_{TT}$ , une série de simulations est effectuée en changeant chaque fois un paramètre (Fig.2. 7). Les simulations pour plusieurs valeurs du taux d'annihilation polaron-singulet ( $\kappa_{SP}$ ) (Fig.2. 7 a) montrent que ce paramètre joue un rôle déterminant sur le pic de la densité de population de singulets sans influencer les populations de triplets ou de polarons. Cela est dû à la grande différence des échelles de grandeurs – la densité de population des triplets est de l'ordre de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , contre  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour les polarons et  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour les singulets. Un phénomène similaire est observé pour le taux d'annihilation singlet-triplet ( $\kappa_{ST}$ ) (Fig.2. 7 b), avec l'augmentation de  $\kappa_{ST}$ , l'amplitude du pic de singulet diminue et la vitesse à laquelle la densité de population de singulets diminue après le pic augmente. Cela est cohérent avec la détermination de la durée d'impulsion de laser organique par les excitons triplets <sup>[55]</sup> et l'extension de la durée laser par le manager de triplet qui diminue l'effet de STA par la réduction des triplets. <sup>[58]</sup>

Le coefficient  $\kappa_{TP}$  (taux d'annihilation triplet-polaron) et le coefficient  $\kappa_{TT}$  (taux d'annihilation triplet-triplet) sont déterminants pour la dynamique de la densité de population de singulets et de triplets, sans influencer celle de polarons (puisque l'eq.2.1 est indépendant de ces coefficients). L'augmentation de  $\kappa_{TP}$  ou  $\kappa_{TT}$  accélère la saturation de triplet (Fig.2. 7 c et d). Par contre, leurs influences sur la densité de population de singulet sont contraires. De l'augmentation de  $\kappa_{TT}$  résulte une stabilisation de la densité de population de singulets plus rapide avec une densité de population de finale plus élevée (Fig.2. 7 d). Les coefficients  $\kappa_{TP}$  et  $\kappa_{TT}$  n'ont guère d'impact sur le pic de la densité de population de singulet, ce qui indique que pendant cet échelle de temps, les interactions bi-moléculaires TPA et TTA sont faible par rapport à SPA.

D'après l'ensemble de ses simulations, nous pouvons conclure que les 4 processus d'annihilations, SPA, STA, TPA et TTA sont les processus déterminants dans la dynamique des états excités, et parmi eux, SPA et STA déterminent la valeur maximale de la densité de population de singulet. Ces deux derniers ont alors d'une grande importance pour le laser organique puisqu'ils agissent directement sur la densité de population de crête de singulets.

En générale, les taux d'annihilations sont fixés par la nature du matériau si l'excitation extérieure ne cause pas un changement des états énergétiques des molécules. Cette condition n'est pas assurée en excitation intense car les matériaux organiques ont de faibles conductivités thermiques et une densité de courant à  $1 \text{ kA/cm}^2$  entraîne fatalement un réchauffement du composant. Lorsque la température du composant devient importante, les coefficients des annihilations peuvent être modifiés. Les paramètres utilisés ici peuvent être ajustés numériquement pour s'accorder aux données expérimentales obtenues à forte excitation.

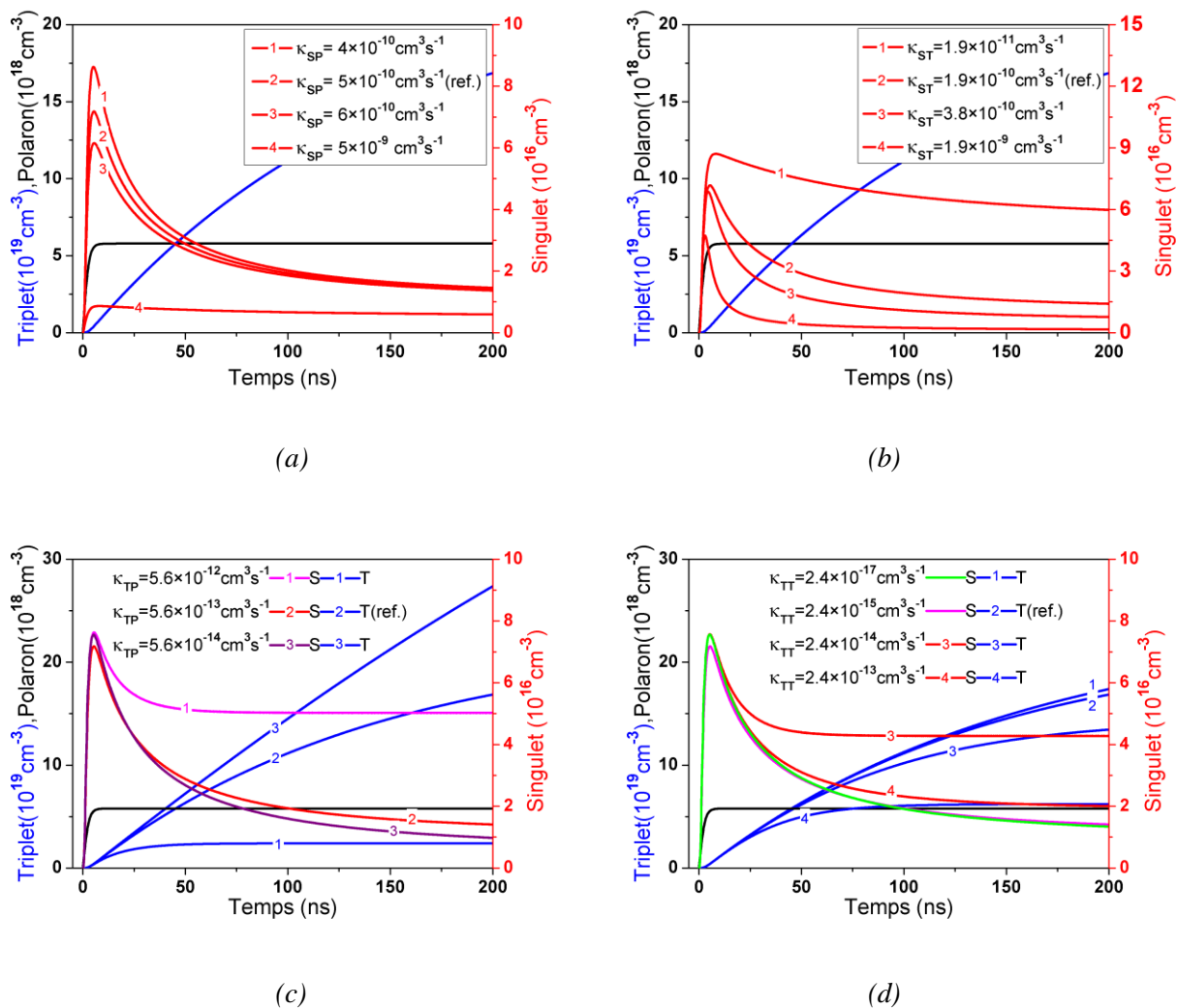


Fig. 2. 7 Simulation de l'évolution temporelle des densités de population des états singlets, triplets et de polarons dans une couche de 30 nm d'Alq3:DCM soumise à une densité de courant d'1kA/cm<sup>2</sup>. (a) l'impact de  $\kappa_{SP}$  sur le pic de singulet, (b) l'impact de  $\kappa_{ST}$  sur l'amplitude et la dynamique de singulet, (c) l'impact de  $\kappa_{TP}$  sur la dynamique de singulet et de triplet, (d) l'impact de  $\kappa_{TT}$  sur la dynamique de singulet et de triplet

### 2.2.2.2 Impacts de la forme de courant sur la dynamique des excitons

Les simulations ci-dessus ne considèrent pas le temps d'injection du courant dans le composant, qui a une forme sigmoïde d'après les simulations de la section 2.1.2. La densité de courant est également une fonction sigmoïde:

$$J(t) = \frac{J_{st}}{1 + \exp\left(-\frac{t - t_d}{\tau}\right)} \quad (\text{eq.2.22})$$

$J_{st}$  : densité de courant en état stationnaire

$\tau$  : constant de temps qui définit le temps de montée

$t_d$  : délai de courant

En utilisant la même densité de courant à l'état stationnaire ( $J_{st}$ ), nous réalisons des simulations des densités de population des pour des différents  $\tau$  et  $t_d = 9$  ns (Fig.2. 8 a).

Le milieu du front montant de  $J(t)$  est fixé par  $t_d$  et le temps de montée est de  $4.4 \tau$ .

Le retard de l'apparition du pic de la densité de population de singulets augmente en fonction de  $\tau$  lorsque  $\tau < t_d$  et diminue lorsque  $\tau > t_d$ , tandis que la vitesse de décroissance de la densité de population de singulet diminue toujours avec l'augmentation de  $\tau$ .

Cela est dû à l'existence de deux régimes différents de la densité de population de polaron (Fig.2. 8 c, les signaux normalisés de Fig.2. 8 a) avant et après le moment  $t = t_d$ , étant donné que la fonction sigmoïde est centro-symétrique sur ce point : pour  $t < t_d$ , l'augmentation de courant s'accélère au fil du temps ; pour  $t > t_d$ , elle se ralentit. Pour la densité de population de triplet, le changement est relativement faible.

Intéressons-nous à l'impact de la valeur de la densité de courant à l'état stationnaire ( $J_{st}$ ).

Pour  $J_{st} = 300$  A/cm<sup>2</sup>, 1000 A/cm<sup>2</sup>, 2000 A/cm<sup>2</sup> et 3000 A/cm<sup>2</sup> (les autres paramètres de  $J(t)$  fixés :  $\tau = 5$  ns et  $t_d = 9$  ns, le temps de montée est 22 ns), le pic de la densité de population de singulets est respectivement  $3.4 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,  $5.7 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>,  $7.4 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> et  $8.6 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> (Fig.2. 8 b).

Nous pouvons voir que les dynamiques de toutes les densités de population sont influencées, notamment par la vitesse de la chute de singulets après son pic (Fig.2. 8 d, les signaux normalisés de Fig.2. 8 b). Avec l'augmentation de  $J_{st}$ , toutes les trois densités de population augmentent plus vite. Pour les singulets, la décroissance après le pic s'accélère, provoquant la réduction de la largeur du pic. Nous pouvons également observer que le temps de montée de la densité de population de singulets est inférieur au temps de montée de la densité de courant (respectivement 11.3 ns, 8.9 ns, 7.5 ns et 6.7 ns pour  $J_{st} = 300$  A/cm<sup>2</sup>, 1000 A/cm<sup>2</sup>, 2000 A/cm<sup>2</sup> et 3000 A/cm<sup>2</sup>). Cela implique que le pic des singulets est un résultat de l'ensemble des processus d'interaction intermoléculaire plus la génération directe par la recombinaison de charges. Le temps de montée plus court n'est pas un phénomène irrationnel car la réalisation



d'une densité de courant avec  $\tau = 5$  ns et  $t_d = 9$  ns nécessiterai un temps de montée de  $V_g$  de 2 ns. (Simulation dans la section 2.1.2) Ce dernier limite la vitesse maximale de l'augmentation de singlets.

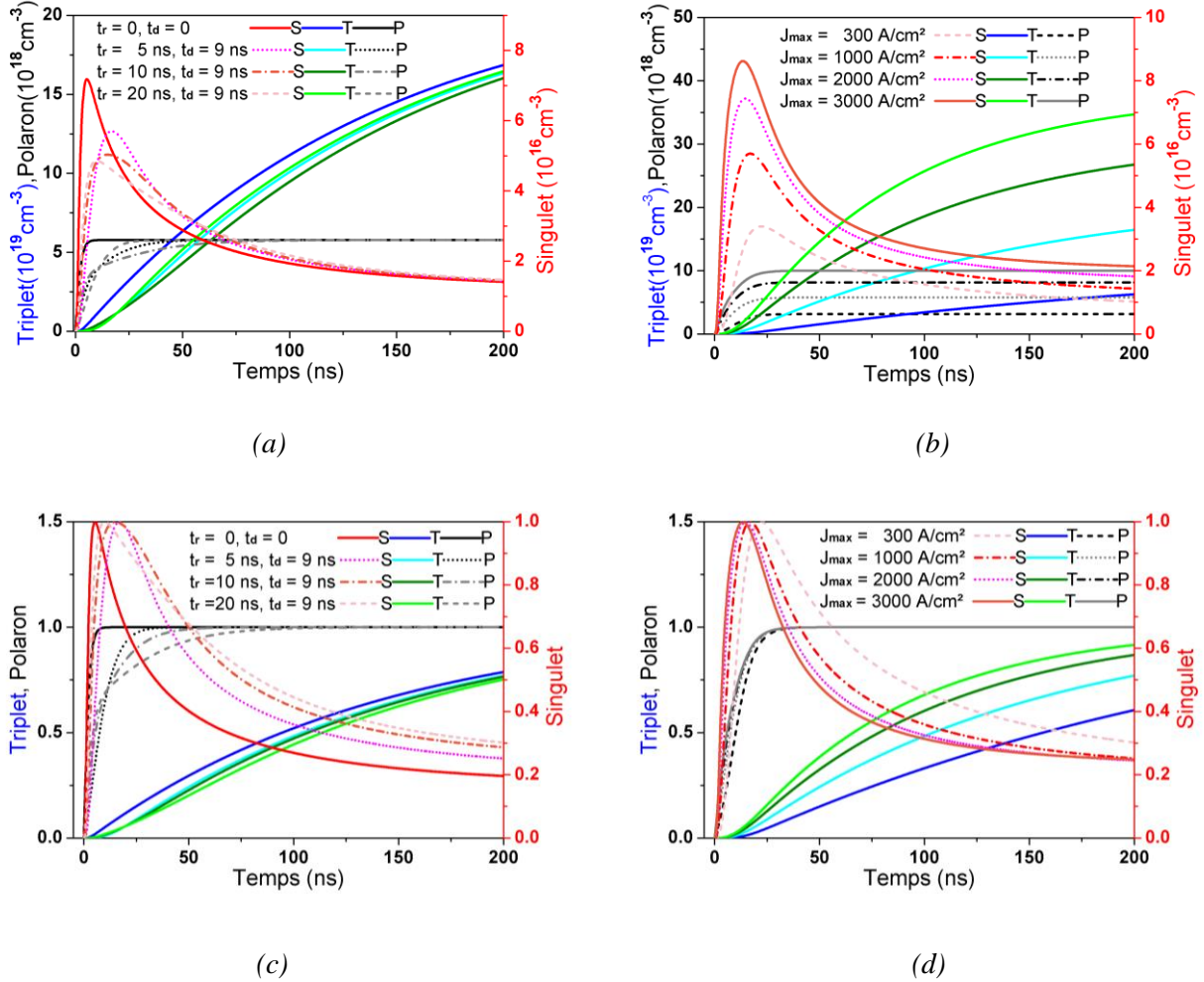


Fig. 2. 8 Simulation des densités de population de singlets, de triplets et de polarons avec une densité de courant en forme sigmoïde pour (a) différents temps de monter et (b) différentes densités du courant; (c) les courbes de (a) normalisés (d) courbes de (b) normalisés

Ainsi, dans le but ultime de la réalisation d'un laser organique sous pompage électrique, nous ne pouvons espérer la faisabilité que pendant le début de l'injection du courant, puisque les pertes augmentent au fil du temps. Comme nous pouvons voir, la densité de population de singlets présente un pic au début de l'injection de courant bien avant la saturation de polarons et de triplets (sources d'absorption). Ce phénomène implique que la *séparation temporelle* des états singlets et les sources d'absorption est possible pendant la période du démarrage pour des impulsions électriques qui ont un temps de montée court ( $<10$  ns). L'effet laser pourrait être obtenu pendant les premières 10 ns au début de l'injection d'une impulsion. Pour étudier la faisabilité de réaliser un gain optique net en pompage électrique, il faut étudier la caractéristique dynamique pendant le début des impulsions. L'injection des impulsions électriques rapides,

plus précisément des impulsions avec un temps de montée le plus court possible, nécessite une OLED avec une large bande passante. Il a été également démontré par les simulations de la section 2.1 que les OLED de plus petites tailles sont plus rapides et permettent aussi d'atteindre une densité de courant plus élevée. Nous nous sommes donc intéressés à la réduction de la taille de l'OLED à l'ordre de  $\sim 100 \mu\text{m}^2$  (d'où le nom  $\mu$ -OLED).

### 2.2.3 Evolution du rendement quantique

Comme observé ci-dessus, la densité de population des singulets, soit les excitons qui peuvent contribuer à l'émission, évolue en fonction de temps suite à l'excitation électrique impulsionnelle. Le rendement quantique doit également évoluer dans le temps. Etant donné que la durée de vie des singulets est de l'ordre de nanoseconde (5 ns pour Alq3:DCM <sup>[109]</sup>), qui est comparable avec les durées d'impulsions électriques que nous envisageons à injecter, il convient de définir le rendement quantique interne à l'instant  $t$  par :

$$\eta_{int}(t) = \frac{N_{ph}(t)}{N_e(t)} = \frac{\int_0^t \tau_S^{-1} S_1(t') dt'}{\int_0^t \frac{J(t')}{ed} dt'} \quad (\text{eq.2.23})$$

$\tau_S$  : durée de vie de singulet

$S_1$  : densité de population de singulet

$J(t')$  : densité de courant

$e$  : charge d'électron

$d$  : épaisseur de la couche d'émission

$N_{ph}$  est le nombre de photons générés et  $N_e$  est le nombre d'électrons injectés, en intégrant en fonction du temps à partir du début d'injection. Le calcul du nombre de photon ne prend pas en compte la désexcitation non-émissive des états singulets. Le rendement quantique externe est approximativement  $20\% * \eta_{int}$  en prenant une efficacité d'extraction de lumière de 20%.

En utilisant les paramètres initiaux (les taux des annihilations de la littérature, listés dans le tableau Tab.2. 1), nous avons calculé le rendement quantique interne à partir des résultats de simulations sur la densité de population de singulets. La Fig.2. 9 présente l'évolution temporelle de la densité de population de singulets, de la densité de courant et du rendement quantique interne. Nous pouvons voir que le  $\eta_{int}$  présente un pic au début et diminue au fil du temps. En faisant varier la densité de courant, nous avons calculé les valeurs crêtes de  $\eta_{int}$  pour deux valeurs de mobilité de charges (Fig.2. 9 b). Le rendement quantique interne s'approche du maximum théorique (25%) à faibles excitations ( $< 1 \text{ A/cm}^2$ ) mais chute à  $\sim 1\%$  lorsque la densité de courant atteint  $1 \text{ kA/cm}^2$ . L'augmentation de la mobilité de charge, qui fait augmenter le taux de recombinaison (eq.1.9), peut améliorer la crête de rendement quantique et ralentir la chute du rendement quantique à haute densité de courant. Par contre, la chute de rendement quantique n'empêche pas l'augmentation de la densité de population crête de singulets d'après

les simulations en 2.2.2.2 (Fig.2. 8 b). Nous allons estimer la possibilité d'atteindre le seuil laser avec la densité de population crête de singlets obtenue en simulation (l'ordre de  $10^{16}$ - $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ ).

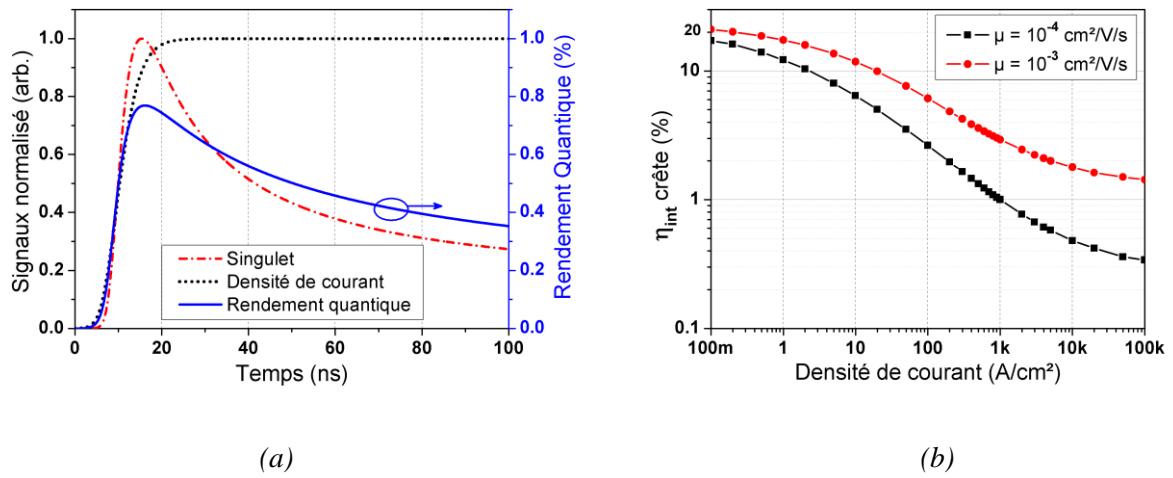


Fig.2. 9 Simulation de l'évolution temporelle du rendement quantique. (a) Evolution de la densité de population de singlets et du rendement quantique instantané pour une densité de courant en forme sigmoïde à  $1000 \text{ A}/\text{cm}^2$  ( $\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ ), (b) rendement quantique interne  $\eta_{\text{int}}$  en fonction de la mobilité

coefficient	Valeur pour Alq3	Valeur pour Alq3:DCM	notes et référence
$\kappa_S$	$5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	$2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$	<b>taux de désexcitation de singulets</b> , calculé par la durée de vie de singulet: $\kappa_S = 1/\tau_S$ $\tau_S$ (Alq3:DCM) $\sim 5 \text{ ns}$ <sup>[77]</sup> ; $\tau_S$ (Alq3 pure) $\sim 20 \text{ ns}$ <sup>[76]</sup>
$\kappa_T$	$2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$667 \text{ s}^{-1}$	<b>taux de désexcitation de singulet</b> , calculé par la durée de vie de triplet : $\kappa_T = 1/\tau_T$ $\tau_T$ (Alq3:DCM) $\sim 1.5 \text{ ms}$ <sup>[78]</sup> ; $\tau_T$ (Alq3 pure) $\sim 50 \mu\text{s}$ <sup>[79]</sup>
$\kappa_L$	$7.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	$6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	<b>taux de recombinaison</b> , calculé par l'équation eq.1.9 $\mu_e = 1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ , $\mu_h = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ <sup>[76]</sup> $\epsilon_r = 3$ pour Alq3 <sup>[80]</sup> , $\mu_e = \mu_h = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ pour Alq3:DCM <sup>[81]</sup>
$\kappa_{SS}$	$3.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ou $6 \times 10^{-11}$	$9.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	<b>taux de SSA</b> , calculé par $\kappa_{SS} = 4\pi D_s R$ avec $D_s$ constant de diffusion, $R$ rayon de transfert d'énergie, $R = 1 \text{ nm}$ ; <sup>[69]</sup> $D_s = 2.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour Alq3 et $7.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour Alq3 : DCM <sup>[82]</sup> Valeur fournie entre $10^{-10}$ et $10^{-11}$ dans un article <sup>[83]</sup>
$\kappa_{TT}$	$2.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ou $4 \times 10^{-13}$	$2.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	<b>taux de TTA</b> , Alq3 intrinsèque <sup>[78] [83]</sup> Alq3 : DCM par fitting <sup>[76]</sup>
$\kappa_{ST}$	-	$1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	<b>taux de STA</b> , Alq3:DCM 3% <sup>[76]</sup>
$\kappa_{SP}$	$5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	-	<b>taux de SPA</b> , Alq3 <sup>[84]</sup>
$\kappa_{TP}$	-	$5.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$	<b>taux de TPA</b> , Alq3:DCM 3% <sup>[76]</sup>
$\kappa_{ISC}$	$1.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$	$9.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$	<b>taux d'ISC</b> , calculé par $\kappa_{ISC} = \Phi_T \kappa_S$ $\Phi_T = 0.24$ pour Alq3 et $< 3 \times 10^{-3}$ pour DCM <sup>[78]</sup>

Tab.2. 1 Les paramètres photophysiques du système émetteur organique

## 2.3 Microcavité de type VCSEL et Seuil Laser

Ayant démontré théoriquement la possibilité d'atteindre des hautes densités de populations de singulets (dans la section précédente), nous nous intéressons à comparer ces valeurs obtenues avec le seuil laser d'une microcavité optique.

Les microcavités optiques (ou micro-résonateurs) sont des résonateurs avec au moins une dimension de l'ordre du micromètre, soit comparable avec la longueur d'onde de la lumière. Le confinement optique dans un petit volume entraîne la modification des propriétés d'émission des émetteurs dans la microcavité et on peut s'attendre à une exaltation ou inhibition de l'émission spontanée selon sa polarisation, sa longueur d'onde ou bien son orientation spatiale. Diverses microcavités ont été développées, comprenant la microcavité de type Fabry-Pérot (VCSEL, Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser), DFB, la microcavité à cristal photonique 2D, micro-disque etc. Une des motivations initiales de la fabrication des microcavités était d'augmenter l'intervalle spectral libre pour que le laser puisse fonctionner en monomode. Tandis que les seuils lasers peuvent être réduits en raison de la modification d'émission spontanée par l'effet Purcell [85] [86].

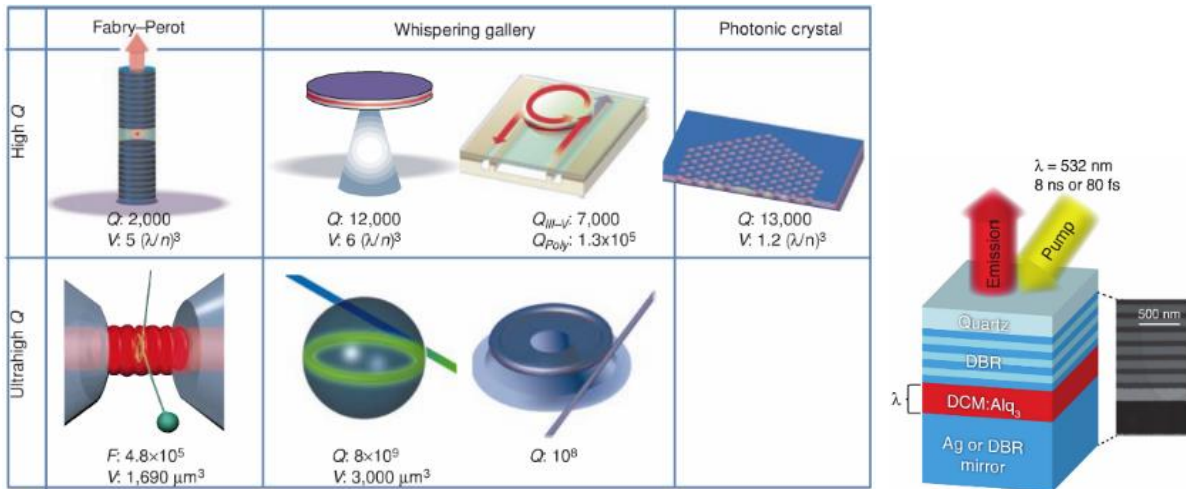


Fig.2. 10 Tableau à gauche : exemples de microcavité à haut facteur de qualité et petit volume modal. Rang en haut : micro-pille, micro-disque, cristal-photonique 2D ; rang en bas : Bulk cavité Fabry-Pérot, micro-sphère et micro-tore. Figure à droite : études des microcavités VCSEL à Alq<sub>3</sub>:DCM effectuées par G. M. Akselrod [109].

La modification du taux d'émission spontanée peut être décrite par le facteur de Purcell qui est le rapport entre la durée de vie de l'émission spontanée hors cavité ( $\tau_{sp}^0$ ) et celle en cavité ( $\tau_{sp}^c$ ) [85]:

$$F_P = \frac{\tau_{sp}^0}{\tau_{sp}^c} \quad (\text{eq.2.24a})$$

A la longueur d'onde de la résonance de la microcavité, un émetteur voit son efficacité d'émission s'exalter par un facteur de Purcell donné par :

$$F_P = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3 \left(\frac{Q}{V}\right) \quad (\text{eq.2.24b})$$

$\lambda/n$  : longueur d'onde dans le milieu

$Q$  : facteur de qualité

$V$  : volume modal

Pour les lasers classiques de dimension beaucoup plus grande que la longueur d'onde, plusieurs modes interagissent avec le milieu actif. Par conséquent, le facteur de couplage d'émission spontanée dans le mode laser ( $\beta$ ), c'est-à-dire le taux d'émission spontanée couplée dans le mode laser par rapport à l'émission globale, est petit, soit typiquement de l'ordre de  $10^{-6}$  [85]. Dans une microcavité VCSEL, le facteur de couplage d'émission spontanée dans le mode laser ( $\beta$ ) est approximativement calculé par [87]:

$$\beta = \frac{F_P}{1 + F_P} \quad (\text{eq.2.25})$$

Un grand facteur de Purcell se traduit par un taux de couplage de l'émission spontanée plus élevé. Il est démontré que le seuil laser, défini souvent par le point d'inflexion de la courbe de l'intensité à la sortie en fonction de l'intensité de pompage (courbe entrée-sortie), diminue en fonction du facteur  $\beta$  [88]. Il est suggéré que le « laser sans seuil » pourrait être réalisé si  $\beta = 1$ .

Cette « prédiction », est remise en question par des physiciens de l'optique quantique [89] [90] car la courbe d'entrée-sortie n'est pas suffisante pour définir le seuil laser [85]. En effet, le déclenchement du laser est expérimentalement caractérisé par plusieurs « signatures » : (1) un spectre d'émission présentant des pics étroits ; (2) la lumière en sortie est un faisceau peu divergent ; (3) l'observation d'un seuil pour l'intensité en sortie et pour le rétrécissement de la largeur du spectre d'émission. [91]. En d'autres termes, le seuil laser doit pouvoir distinguer le régime d'émission spontanée et le régime d'émission stimulée. Les lasers conventionnels présentent une frontière claire entre ces deux régimes, or les microcavités à grand facteur  $\beta$  présentent plutôt une large zone de transition, faisant le seuil laser difficile à définir [85].

Du point de vue de la réduction des pertes optiques dans la microcavité, le facteur de qualité  $Q$  joue un rôle important dans la réduction du seuil laser. Pour le laser organique de type VCSEL, G. M. Akselrod [109] (Fig. 2. 10 droite) a rapporté l'étude de deux microcavités semblables ayant un facteur de qualité différent: DBR-Ag ( $Q = 300$ ) et DBR-DBR ( $Q = 3000$ ) avec la même épaisseur de milieu actif. Excités par un laser nanoseconde, les seuils lasers sont respectivement  $80 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  et  $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  et excités par un laser femtoseconde, les seuils lasers

sont  $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  et  $0.4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . On observe donc que le seuil laser est plus petit si le Q est plus élevé.

L'émetteur que nous étudions dans cette thèse, Alq3 : DCM, peut être considéré comme un système à quatre niveaux <sup>[109] [92] [51]</sup> même si les HOMO et LUMO des deux types de molécules sont des bandes quasi-continues. L'inversion de population  $\Delta N$  dans l'Alq3 : DCM est donc la densité de population de singulet. Rappelons que le laser est déclenché lorsque le gain produit par cette population est capable de compenser toutes les pertes optiques dans la cavité laser. Le seuil d'une cavité laser est donc essentiellement défini par la *densité de population au seuil* ou le *gain au seuil*. Il est aussi couramment représenté par l'intensité de pompage au seuil qui est absorbée par le milieu à gain <sup>[109] [51]</sup>.

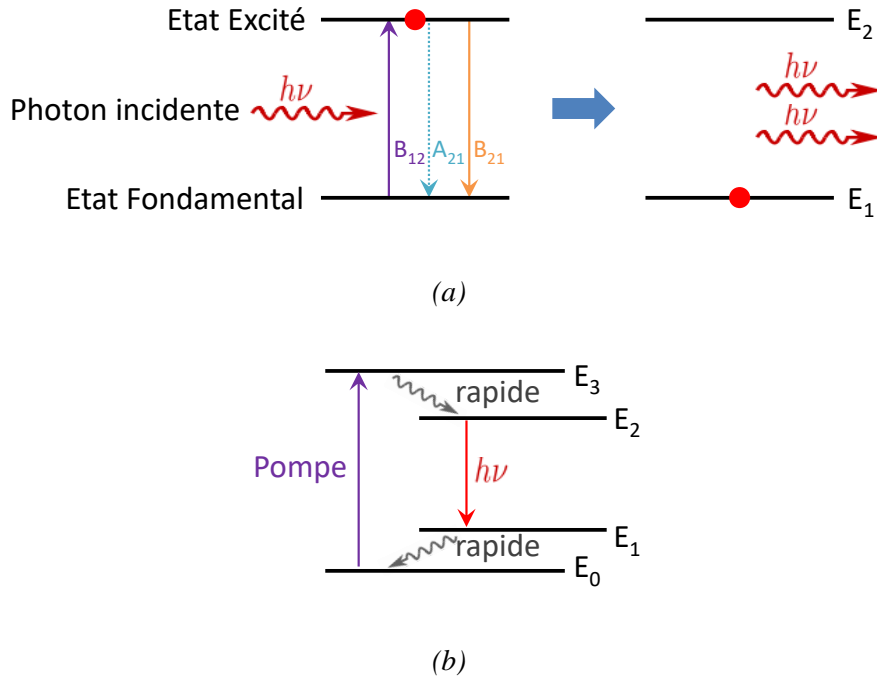


Fig.2. 11 (a) Emission stimulée d'un émetteur à deux niveaux.  $A_{21}$  (émission spontanée),  $B_{21}$  (émission stimulée) et  $B_{12}$  (absorption) sont les coefficients d'Einstein,  $h\nu = E_2 - E_1$ . (b) Système à quatre niveaux,  $E_0$  est l'état fondamental et la transition  $E_2 \rightarrow E_1$  est émissive.

D'une manière générale, le gain modal est décrit par :

$$\langle g_{mod} \rangle = \frac{\iiint_{xyz} g_{mat}(x, y, z) |\hat{E}_T(x, y)|^2 2 \cos^2 \left( \frac{2\pi n}{\lambda} z \right) dx dy dz}{L \iint_{xy} |\hat{E}_T(x, y)|^2 dx dy} \quad (\text{eq. 2.26})$$

L'équation eq.2.26 explique que le gain du mode est donné par le gain du matériau  $g_{mat}$  pondéré par la distribution du champ électrique au carré (= intensité). En supposant que le gain

et l'absorption sont homogène dans les différentes zones qui constituent la cavité, le gain modal s'écrit par :

$$\langle g_{mod} \rangle = \Gamma_{mod}^{xy} \Gamma_{mod}^z g_{mat} \quad (\text{eq. 2.27})$$

Où  $\Gamma_{mod}^z$  est le facteur de confinement longitudinal et  $\Gamma_{mod}^{xy}$  est le facteur de confinement transversal. Ces deux facteurs sont donnés par :

$$\Gamma_{mod}^{xy} = \frac{\int_{-w/2}^{w/2} \int_{-d/2}^{d/2} |\hat{E}_T(x, y)|^2 dx dy}{\iint_{-\infty}^{\infty} |\hat{E}_T(x, y)|^2 dx dy} \quad (\text{eq.2.28})$$

$$\Gamma_{mod}^z = \frac{1}{L} \int_{-L_a/2}^{L_a/2} 2 \cos^2 \left( \frac{2\pi n}{\lambda} z \right) dz = \frac{L_a}{L} \left[ 1 + \text{sinc} \left( \frac{2nL_a}{\lambda} \right) \right] \quad (\text{eq.2.29})$$

$$\text{sinc}(x) = \sin(\pi x) / \pi x$$

Pour une cavité Fabry-Pérot plan-plan à grande dimension (la largeur  $w$  et la hauteur  $d$  sont grands), le confinement transversal  $\Gamma_{mod}^{xy}$  est proche de 1. Le confinement longitudinal est mathématiquement l'épaisseur de la couche active ( $L_a$ ) par rapport à l'épaisseur totale de la cavité ( $L$ ) avec une pondération par la distribution spatiale du champ électrique. <sup>[93]</sup>

Dans le cadre du cahier de charges de cette thèse, nous nous intéressons à concevoir une microcavité de type VCSEL, soit de type Fabry-Pérot à miroirs plans, qui est adaptée pour la structure de l'OLED afin de réaliser un laser organique en pompage électrique. Pour la conception d'une microcavité VCSEL, comme l'épaisseur du milieu actif est faible, le volume de la zone active n'est qu'une partie du volume modal du mode laser dans la cavité. La position de la couche active et des couches passives par rapport à la distribution spatiale de l'onde stationnaire doit être optimisée pour maximiser le confinement optique et ainsi maximiser le gain modal. Ce phénomène peut jouer un rôle important surtout que le milieu actif d'une OLED est une couche très mince  $< 100$  nm qui est inférieure à la longueur d'onde d'émission. La position de la couche du milieu actif doit être donc sur un sommet de l'intensité de l'onde stationnaire et les couches absorbantes sur les creux pour maximiser le gain et minimiser les pertes. Cette optimisation sera démontrée par la simulation numérique en section 2.3.3.

### 2.3.1 Modélisation de la microcavité par les matrices de transfert

La méthode des matrices de transfert est une technique classique pour traiter les systèmes à couches minces <sup>[94]</sup>. Elle est simple à formaliser mathématiquement et à mettre en



œuvre sur Matlab pour simuler des structures multicouches. Nous proposons le modèle suivant qui permet de calculer la distribution de champ électrique et de déterminer le mode de la résonance d'une cavité. Ce modèle est aussi adapté pour calculer les pertes totales de la cavité et donc permet d'estimer le gain au seuil laser (section 2.3.4). Un modèle à base de matrice de transfert est développé pour simuler des structures de l'OLED en microcavité (section 2.3.6).

Considérons une structure à plusieurs couches minces, supposons que le laser soit en mode transversal fondamental pour simplifier ce model en monodimensionnel et les perméabilités des matériaux soient unitaires ( $\mu = 1$ ), l'équation d'onde linéairement polarisée (Equation de Helmholtz) est :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} + k^2 E = 0 \quad (\text{eq.2.30})$$

Avec la notation des ondes planaires opposées, la solution de l'équation d'onde eq.2.30 est:

$$E_n(z) = E_n^+ \exp(i\tilde{k}_n z) + E_n^- \exp(-i\tilde{k}_n z) \quad (\text{eq.3.31})$$

Les signes + et - signifient respectivement l'onde vers la droite et l'onde vers la gauche.  $\tilde{k}_n$  est le nombre d'onde dans le matériau. Il convient d'utiliser le nombre d'onde complexe qui décrit également le gain et l'atténuation (équivalent de la notation d'indice de réfraction complexe,  $\tilde{k} = \frac{2\pi\tilde{n}}{\lambda}$ ). La partie réelle de  $E_n(z)$  est une fonction cosinus, qui est identique que l'équation eq.2.31.

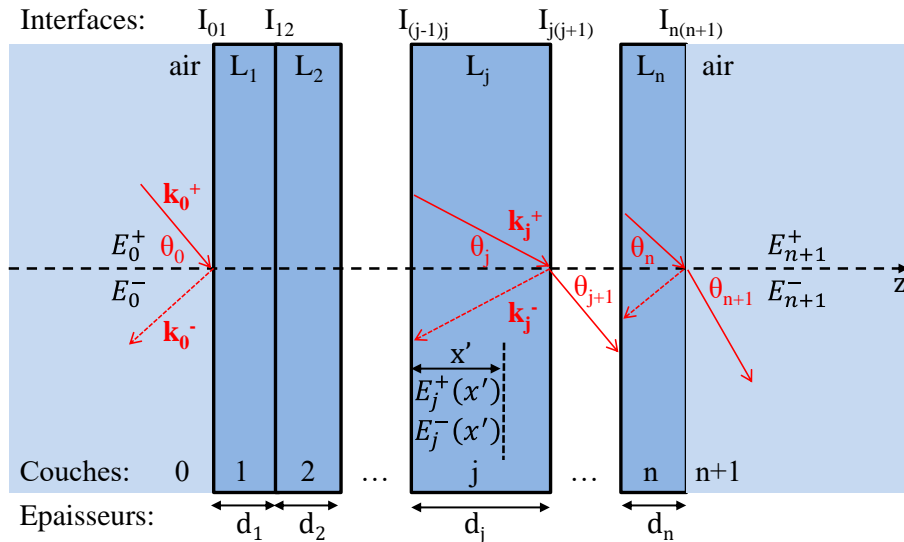


Fig.2. 12 Matrice de transfert pour un système de multicouches minces

La Fig.2. 12 montre un empilement de  $n$  couches minces. Nous notons les ordres des couches par  $j$  ( $j = 0$  dans le milieu à gauche des couches minces et  $j = n + 1$  dans le milieu à

droite). Le passage de l'onde électromagnétique de la couche  $j - 1$  à la couche  $j$  est décrit par ( $i = j - 1$  pour simplification d'écriture) :

$$\begin{bmatrix} E_{j-1}^+ \\ E_{j-1}^- \end{bmatrix} = I_{ij} \begin{bmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{bmatrix} \quad (\text{eq.2.32})$$

Avec la matrice de transfert à l'interface ( $I_{ij}$ ) donné par :

$$I_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ t_{ij} & t_{ij} \\ r_{ij} & 1 \\ t_{ij} & t_{ij} \end{bmatrix} \quad (\text{eq.2.33})$$

Où  $r_{ij}$  et  $t_{ij}$  sont les coefficients de réflexion et transmission.

D'une manière générale en considérant la polarisation et l'angle d'incidence, les coefficients de réflexion et de transmission pour les polarisation  $s$  et  $p$  s'écrivent respectivement par (Coefficients de Fresnel):

$$r_{p,ij} = \frac{\tilde{n}_j^2 \tilde{n}_i \cos \theta_i - \tilde{n}_i^2 \tilde{n}_j \cos \theta_j}{\tilde{n}_j^2 \tilde{n}_i \cos \theta_i + \tilde{n}_i^2 \tilde{n}_j \cos \theta_j} \quad (\text{eq.2.34})$$

$$t_{p,ij} = \frac{2\tilde{n}_i^2 \tilde{n}_j \cos \theta_i \cos \theta_j}{\tilde{n}_j^2 \tilde{n}_i \cos \theta_i + \tilde{n}_i^2 \tilde{n}_j \cos \theta_j} \quad (\text{eq.2.35})$$

$$r_{s,ij} = \frac{\tilde{n}_j \cos \theta_j - \tilde{n}_i \cos \theta_i}{\tilde{n}_j \cos \theta_j + \tilde{n}_i \cos \theta_i} \quad (\text{eq.2.36})$$

$$r_{s,ij} = \frac{2\tilde{n}_i \cos \theta_i}{\tilde{n}_j \cos \theta_j + \tilde{n}_i \cos \theta_i} \quad (\text{eq.2.37})$$

Dans les études suivantes concernant les simulations des cavités lasers, nous considérons uniquement l'onde perpendiculaire aux interfaces ( $\theta = 0$ ) car la divergence du laser est négligeable, alors  $r_s = r_p = \frac{\tilde{n}_j - \tilde{n}_i}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_i}$  et  $t_s = t_p = \frac{2\tilde{n}_j}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_i}$ . Il est possible de considérer les ondes

hors axe ( $\theta \neq 0$ ) en utilisant ce formalisme pour simuler l'émission spontanée d'une OLED en microcavité.

La matrice de propagation dans la couche  $j$  d'épaisseur  $d_j$  est :

$$L_j = \begin{bmatrix} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}\tilde{n}_j d_j \cos \theta_j} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{2\pi}{\lambda}\tilde{n}_j d_j \cos \theta_j} \end{bmatrix} \quad (\text{eq.2.38})$$

Avec  $\lambda$  la longueur d'onde dans le vide. L'indice de réfraction complexe est  $\tilde{n}_j = n_j + i\kappa_j$  où  $n_j$  et  $\kappa_j$  sont respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Cette notation permet de séparer l'amortissement d'amplitude avec la phase. Le coefficient d'absorption est lié au coefficient d'extinction :  $\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$ .

En l'absence d'émission interne, le champ électrique à la  $j^{\text{ième}}$  interface est calculé par :

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = M_j \begin{bmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{bmatrix} \quad (\text{eq.2.39})$$

$M_j$  est la matrice de transfert de l'origine à la  $j^{\text{ième}}$  couche, calculée par le produit des matrices de propagation et des matrices d'interfaces :

$$M_j = I_{01}L_1I_{12}L_2 \cdots I_{(j-1)j} \quad (\text{eq. 2.40})$$

Le champ électrique à la position  $z$  dans cette couche est :

$$\begin{bmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{bmatrix} = M_{j-1} \begin{bmatrix} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}\tilde{n}_j(z-\sum_{k=1}^{j-1} d_k)} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{2\pi}{\lambda}\tilde{n}_j(z-\sum_{k=1}^{j-1} d_k)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_j^+(z) \\ E_j^-(z) \end{bmatrix} \quad (\text{eq.2.41})$$

$d_k$ : épaisseurs des couches

Ce modèle ne calcule que les grandeurs relatives des champs électriques et donc nécessite des conditions initiales. Pour calculer la transmission et la réflexion du système, nous pouvons utiliser la condition initiale :  $E_0^+ = 1$ ,  $E_{n+1}^- = 0$ . Cela signifie la présence d'une source lumineuse à gauche du système et nous calculons  $E_0^-$ ,  $E_{n+1}^+$ , soit respectivement le champ réfléchi et le champ transmit. Le taux de transmission et le taux de réflexion sont respectivement  $R = \left| \frac{m_{21}}{m_{11}} \right|^2$  et  $T = \left| \frac{1}{m_{11}} \right|^2$ , avec la matrice de transfert du système  $M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}$ . Il est aussi possible d'utiliser la condition  $E_0^- = 0$ ,  $E_{n+1}^+ = 1$  et de simuler le cas où la source se trouve à droite du système et calculer  $E_0^+$ ,  $E_{n+1}^-$ .

Le tableau Tab.2. 2 liste les références bibliographiques utilisées pour trouver les indices de réfractions en fonction de la longueur de l'onde différentes couches diélectriques, métalliques et les organiques qui constituent l'hétéro-structure OLED.

Matériaux	Références et remarques
ITO	<a href="http://refractiveindex.info">http://refractiveindex.info</a> , fournit par Tobias König
TiO <sub>2</sub>	<a href="http://refractiveindex.info">http://refractiveindex.info</a> , J. Opt. Soc. Am. 41, 416-419 (1951), et thèse de R.Brückner
SiO <sub>2</sub>	<a href="http://refractiveindex.info">http://refractiveindex.info</a> et thèse de R.Brückner
LiF	<a href="http://refractiveindex.info">http://refractiveindex.info</a>
Al	ACS Photonics 2, 326-333 (2015), Al thermiquement évaporé à 15 nm/s
Ag	<a href="http://refractiveindex.info">http://refractiveindex.info</a> , Appl. Opt. 37, 5271-5283 (1998)
m-mtDATA	extrait de l'article Advanced Materials 27(42), 2015
NPD	extrait de l'article J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 2373–2376
Alq <sub>3</sub>	extrait de l'article J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 2373–2376
BCP	extrait de l'article Organic Electronics 31 (2016) 120-126

Tab.2. 2 Références des indices de réfraction et des coefficients d'extinction concernés dans les simulations numériques, les extractions de données des courbes trouvées en littérature sont réalisées par l'outil « WebPlotDigitizer » et les données aux longueurs d'ondes manquantes sont calculées par l'interpolation linéaire (*interp1* en Matlab)

### 2.3.2 Gain au seuil

Le calcul des modes propres d'une cavité consiste à trouver les solutions de l'équation eq.2.39 avec  $E_0^+ = E_{n+1}^- = 0$  (sans excitation externe).

Nous avons donc  $\begin{bmatrix} 0 \\ E_0^- \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_{n+1}^+ \\ 0 \end{bmatrix}$  qui impose  $m_{11}E_{n+1}^+ = 0$  et  $E_0^- = m_{21}E_{n+1}^+$ . Cette condition résulte de deux situations : soit  $E_{n+1}^+ = 0, m_{11}$  quelconque, soit  $E_{n+1}^+ \neq 0, m_{11} = 0$ .

La première situation n'a pas d'intérêt puisqu'elle impose un champ électromagnétique nul dans le système. La deuxième situation signifie physiquement que le système émet de la lumière sur les deux extrémités. Bien évidemment, ce n'est possible que si au moins une des couches est active.

L'élément  $m_{11}$  de la matrice  $M$  est un nombre complexe qui dépend à la fois la longueur d'onde, de l'épaisseur de chaque couche et de leurs indices de réfraction complexes. Pour une cavité donnée, la condition  $m_{11} = 0$  est satisfaite pour des longueurs d'onde données, qui sont les modes propres de la cavité et chaque mode propre représente une onde stationnaire ayant une certaine distribution de champs électrique. La partie imaginaire de  $m_{11}$  nécessite d'être compensée par les couches actives dont la partie imaginaire de l'indice de réfraction est négative, cela permet donc de calculer le gain au seuil. Cette méthode est équivalent de l'équation eq.2.26 mais plus favorable pour les calculs numérique.

Dans le but de concevoir un résonateur à couche minces pour une longueur d'onde donnée (mode propre du résonateur,  $\lambda = 620$  nm dans le cadre de cette thèse), nous devons sélectionner une couche dont l'épaisseur peut être modifiée sans risquer de modifier drastiquement les caractéristiques optiques et électriques de l'OLED. Notons  $M_l$  et  $M_r$  les matrices de transfert à gauche et à droite de cette couche dont l'épaisseur  $d_j$  est variable et la partie imaginaire de l'indice de réfraction effectif  $\tilde{n}_j$  est modifiable par le pompage, nous avons :

$$M = M_l \begin{bmatrix} e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}\tilde{n}_j d_j} & 0 \\ 0 & e^{i\frac{2\pi}{\lambda}\tilde{n}_j d_j} \end{bmatrix} M_r \quad (\text{eq.2.42})$$

$$\tilde{n}_j = n_j + i\kappa_j, n_j \text{ et } \kappa_j \in \mathbb{R}$$

$n_j$  : indice de réfraction

$\kappa_j$  : coefficient d'extinction

On en déduit le premier élément de la matrice  $M$ :

$$m_{11} = m_{12}^l m_{21}^r e^{i\frac{2\pi}{\lambda}\tilde{n}_j d_j} + m_{11}^l m_{11}^r e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}\tilde{n}_j d_j} \quad (\text{eq.2.43})$$

Où  $m_{ij}^{l/r}$  sont les éléments des matrices  $M_r = \begin{bmatrix} m_{11}^r & m_{12}^r \\ m_{21}^r & m_{22}^r \end{bmatrix}$  et  $M_l = \begin{bmatrix} m_{11}^l & m_{12}^l \\ m_{21}^l & m_{22}^l \end{bmatrix}$ . La partie réelle de  $m_{11}$  est liée au mode propre de la structure et la partie imaginaire liée aux pertes du système. Cette dernière est à compensée par le gain d'une/des couche(s) active(s) ce qui permet de calculer le gain au seuil <sup>[95]</sup>.

Pour obtenir  $m_{11} = 0$ , il faut que  $real(m_{11}) = 0$  et  $imag(m_{11}) = 0$ , on en déduit:

$$d_j = \frac{\lambda}{2n_j} \left( m + \frac{1}{2} + \frac{D - B}{2\pi} \right), \quad m \in \mathbb{N} \quad (\text{eq.2.44})$$

$$g_j^{seuil} = \frac{4\pi|\kappa_j|}{\lambda} = \frac{|\ln(A) - \ln(C)|}{d_j} \quad (\text{eq.2.45})$$

Avec  $m_{12}^l m_{21}^r = Ae^{iB}$  et  $m_{11}^l m_{11}^r = Ce^{iD}$ ,  $A > 0$ ,  $C > 0$  et  $B, D \in [0, 2\pi)$ . L'équation eq.2.44 détermine l'épaisseur de la couche et l'équation eq.2.45 détermine le gain au seuil (Le gain au seuil est moyenné sur l'épaisseur de la couche active). Nous introduisons la *matrice de conception* ( $\mathbb{X}$ ) pour noter ces quatre paramètres déterminants :

$$\mathcal{X} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \quad (\text{eq.2.46})$$

Lorsqu'une seule couche dans une cavité est mise en question (épaisseur variable et coefficient d'absorption modifiable), la matrice de conception est fixée pour une longueur d'onde donnée.

### 2.3.3 Miroir diélectrique multicouches

Le formalisme développé ci-dessus est capable de calculer les spectres de transmission et de réflexion d'un miroir. Le miroir diélectrique multicouche, autrement nommé miroir de Bragg (ou DBR, Distributed Bragg Reflector), est très souvent utilisé pour construire la cavité laser. Un DBR est fait d'une alternance de matériaux diélectriques de bas et de haut indices de réfraction déposés en  $2N + 1$  couches de quart d'onde. La réflectivité du miroir dépend du nombre de couches et du contraste d'indice entre les deux diélectriques :

$$R = \left[ \frac{n_o(n_2)^{2N} - n_s(n_1)^{2N}}{n_o(n_2)^{2N} + n_s(n_1)^{2N}} \right]^2 \quad (\text{eq.2.47})$$

$N$  : nombre de paire

$n_o$  : indice de réfraction du milieu incident

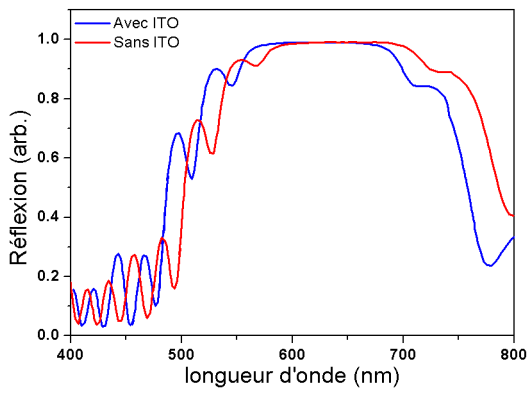
$n_1, n_2$  : indices de réfraction des deux diélectriques

$n_s$  : indice de réfraction du substrat ou milieu terminant

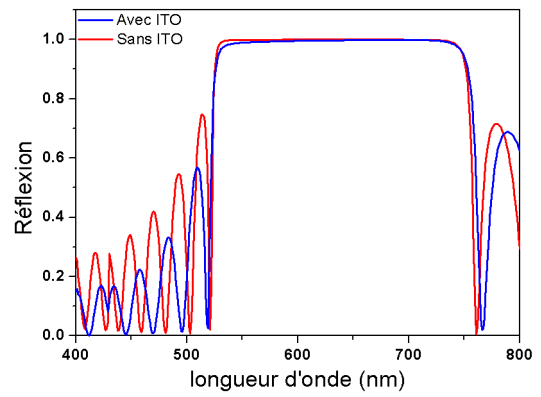
Pour concevoir un miroir de Bragg avec la bande interdite (stop band) centrée à 620 nm en utilisant  $\text{SiO}_2$  ( $n_1 = 1.45$ ) et  $\text{TiO}_2$  ( $n_2 = 2.59$ ), les épaisseurs des deux matériaux sont respectivement  $d_{\text{SiO}_2} = 106.9$  nm,  $d_{\text{TiO}_2} = 59.8$  nm, avec un substrat de verre ( $n_s = 1.3$ ), la réflectivité pour  $N = 5, 7, 10$  sont respectivement 98.439 %, 99.846 % et 99.995%.

Dans le cadre de la suite des travaux de thèse d'Anthony Coens <sup>[96]</sup>, un ancien thésard de l'équipe, des substrats de verre couverts par un miroir de Bragg composé de 21 couches de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , et des substrats couverts par 20 couches de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  suivi par une couche d'ITO sont à notre disposition (Fabriqué par la société Kerdry).

Le miroir qui se termine par une couche d'ITO sont utilisés pour fabriquer des OLED sur le miroir de Bragg, l'ITO d'une épaisseur d'un quart d'onde peut être considéré comme une partie du miroir DBR et ne cause pas d'absorption intra-cavité. Les spectres de réflexion de ces miroirs sont présentés sur la Fig.2. 13 a. Ils présentent une bande interdite plus étroite que les spectres calculés par le formalisme des matrices de transfert (Fig.2. 13 b) due aux problèmes de fabrication. Avec le script Matlab, le taux de réflexion à 620 nm calculé pour le DBR normal et le DBR avec ITO est respectivement 99.98 % et 99.66 %.



(a)



(b)

Fig. 2. 13 (a) Calcul numérique par matrice de transfert du spectre de réflexion d'un stack de couches minces SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> à  $\lambda/4$ (b) Spectre de réflexion de DBR fabriqué par Kerdry.

### 2.3.4 Simulations numériques des microcavités

Un script Matlab à base des matrices de transfert a été développé pour calculer les matrices de transfert en utilisant les indices de réfractations et les coefficients d'absorption de la littérature (références dans tab.Tab.2. 2). Ce script nous permet de calculer les modes propres, le gain au seuil, la magnitude relative du champ électrique sur l'axe optique pour les cavités lasers présentés sur la Fig.2. 14. La première cavité (Fig.2. 14 a) est un VCSEL que G. M. Akselrod avait expérimentalement étudiée <sup>[109]</sup> (Fig.2. 10), la deuxième (Fig.2. 14 b) est une cavité DBR-DBR accordable avec un espacement d'air pour comparer son seuil laser avec la première cavité et étudier la faisabilité de laser en utilisant une couche active très mince (30-40 nm). Sur la Fig.2. 14 c on trouve la structure de l'OLED mis en cavité. L'épaisseur optique de la couche d'ITO est fixée à un quart d'onde.

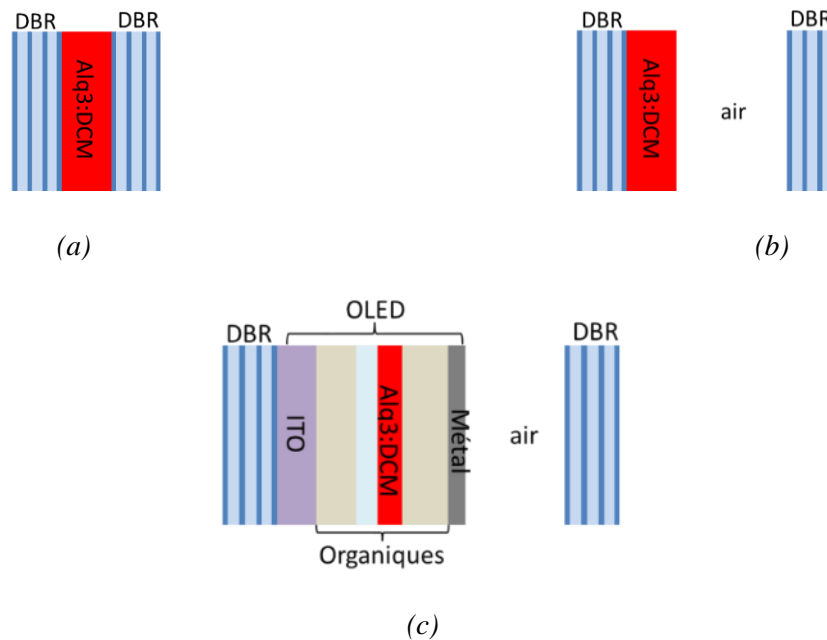


Fig.2. 14 Structures simulées, (a) microcavité DBR-DBR, (b) microcavité DBR-DBR accordable avec espacement d'air, (c) microcavité DBR-Métal (sans le deuxième miroir DBR) ou microcavité niché DBR-Métal-DBR

#### 2.3.4.1 Microcavité DBR-DBR

Dans un premier temps, nous considérons une microcavité DBR-DBR avec une couche d'Alq3:DCM sandwiché entre deux miroirs DBR (Fig.2. 14 a), qui est le VCSEL à haute facteur de qualité que G. M. Akselrod avait expérimentalement étudiée ( $Q = 3000$ ) <sup>[109]</sup>.

La matrice de conception calculée par le script est  $\begin{bmatrix} 1.0869e5 & 5.1322e - 4 \\ 1.0872e5 & -3.1410 \end{bmatrix}$ .



Nous déduisons en utilisant l'équation eq.2.48 que l'épaisseur d'Alq3:DCM est:  $d = 181.7 * m + 0.02, m \in \mathbb{N}$  (unité : nm) pour avoir un mode à 620 nm. Le gain au seuil laser calculé en utilisant l'équation eq.2.49 est :  $1.06 \times 10^{-5}/d$ . Pour  $m = 2$ , soit une cavité de longueur  $\lambda$ , la même étudiée par G. M. Akselrod, le gain au seuil est de  $9.6 \text{ cm}^{-1}$ . En se référant à la littérature, la section efficace d'émission stimulée pour Alq3:DCM est de  $\sigma_{sti} = 1.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  [109], nous en déduisons la densité de population des singulets au seuil par :

$$N_{th} = \frac{g_{th}}{\sigma_{sti}} \quad (\text{eq.2.48})$$

On obtient  $N_{th} = 8.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . En utilisant le même pompage dans cette référence (à 532 nm) et en supposant un rendement quantique interne de 100%, le seuil laser est de  $I_{th} = N_{th} dh\nu = 1.2 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , soit très proche à la valeur rapportée dans cette article [109] ( $4 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , la densité de population au seuil laser est  $3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Le seuil laser en unité énergétique est l'énergie absorbée par le milieu actif, comme définit dans cet article, pour pouvoir comparer entre des différents types de résonateur qui peuvent influencer l'efficacité de pompage.

Nous étudions également une microcavité DBR-DBR accordable avec un espacement d'air pour une épaisseur de 40 nm de milieu actif (Fig.2. 14 b). Cette simulation est pour étudier la possibilité de réaliser un gain optique par une couche d'Alq3:DCM très mince, soit l'épaisseur typique de la couche d'émission dans une OLED standard.

L'espacement d'air pour avoir une résonance à 620 nm est :  $d(\text{air}) = 265.4 + m * 310, m \in \mathbb{N}$ .

Pour différent espacement d'aire ( $m = 1, 2, \dots$ ), les éléments  $A$  et  $C$  de la matrice de conception pour Alq3:DCM sont constants et seuls  $B$  et  $D$  varient, donnant un gain au seuil fixe de  $59 \text{ cm}^{-1}$ . (pour  $m = 1, \mathfrak{X} = \begin{bmatrix} 1.2697e5 & 2.4511 \\ 1.2694e5 & 0.6926 \end{bmatrix}$ )

Cela signifie que l'espacement d'air idéal n'introduit pas de pertes supplémentaires. Ce gain au seuil ( $59 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond à une densité de population au seuil de  $5.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  et un niveau de pompage de  $0.79 \text{ } \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Comparant avec les simulations de la densité de population de singulet qu'on peut obtenir en pompage électrique (section 2.2.2), cette densité de population nécessaire pour atteindre le seuil est déjà un ordre de grandeur supérieur à ce qu'on peut obtenir par une excitation électrique de  $3 \text{ kA}/\text{cm}^2$  ( $8.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Le seuil laser en unité énergétique ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) est proche du calcul précédent dans la cavité VCSEL à  $\lambda$  [109] mais pour absorber autant d'énergie par une couche active plus mince, il nécessiterait d'utiliser un pompage plus intense ou le multi-passage du faisceau.

### 2.3.4.2 Microcavité DBR-Métal

De la même manière, nous nous sommes intéressés à simuler la structure de l'OLED en microcavité (Fig.2. 14 c) et à estimer le gain au seuil.

Intéressons-nous d'abord à la structure de type DBR-Métal conçue pour une résonance à 620 nm et une épaisseur totale de l'OLED raisonnable ( $\sim 100$  nm). La structure de l'OLED est celle que nous avons optimisée dans l'équipe : ITO / m-MTDATA / NPD / Alq3 : DCM / BCP/ Alq3 / LiF / Métal, avec les épaisseurs de l'hétéro-structure organique présentées en format de vecteur  $[d(m\text{-MTDATA}) d(\text{NPD}) d(\text{Alq3:DCM}) d(\text{BCP}) d(\text{Alq3}) d(\text{LiF}) d(\text{Métal})]$  en nm. Comme présenté en 2.3.5, l'ITO a une épaisseur d'un quart d'onde, faisant partie du premier miroir (le DBR spécial) de la cavité. Nous fixons  $d(\text{Métal}) = 300$  nm et  $d(\text{LiF}) = 2$  nm, pour que la cathode puisse jouer le rôle du deuxième miroir (métallique).

Pour optimiser le gain optique, il faut mettre la couche d'émission au sommet de l'onde stationnaire (eq.2.28c), l'épaisseur optique (produit de l'indice de réfraction et l'épaisseur physique) des couches à gauche (m-MTDATA + NPD) doit être inférieure à 155 nm. En utilisant la cathode en aluminium, les différentes épaisseurs de l'hétéro-structure OLED calculée pour avoir une résonance à 620 nm sont: [40 30 40 5 49.3 2 300]. Le facteur de qualité est seulement 92 et le gain au seuil est de  $2.1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  (correspondant à  $N_{th} = 1.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  et  $288 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ), soit irréaliste à atteindre par excitation électrique. Pour une cathode en argent, la structure calculée est [40 30 40 5 38.6 2 300] avec un facteur de qualité de 206 et un gain au seuil de  $9.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  (correspondant à  $N_{th} = 8.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et  $128 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ). La cathode en argent permet d'améliorer le facteur de qualité de la cavité DBR-Métal (Fig.2. 15 a) mais le seuil laser reste très élevée en raison de l'absorption optique de la cathode, car le champ électrique pénètre dans la cathode (surface noire de la Fig.2. 15 b).

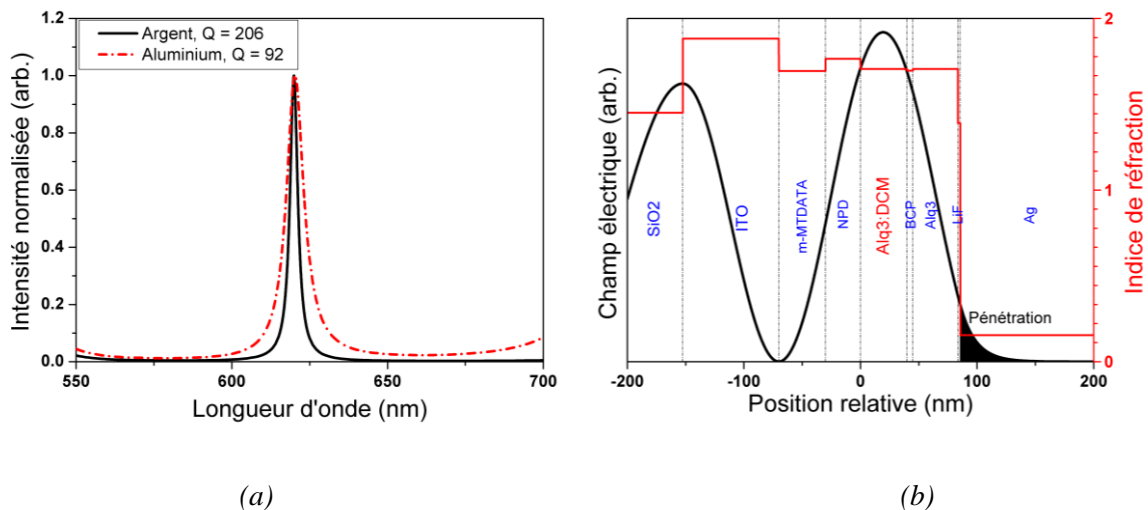


Fig.2. 15 (a) La courbe de transmission d'une cavité DBR-Métal pour une cathode de 300 nm d'épaisseur en Al (courbe rouge point-tiret) et en Ag (courbe noire), (b) distribution de champ électrique pour la cavité DBR-Ag

### 2.3.4.3 Microcavité complète DBR-Métal-DBR

Pour améliorer le facteur de qualité de la résonance et diminuer l'épaisseur de la cathode qui est absorbante, nous avons ajouté un deuxième miroir DBR pour former une cavité de type Fabry-Pérot « complète » DBR-Métal-DBR (cavité imbriquée, *nested cavity* en anglais). A l'aide d'un deuxième miroir DBR, nous pouvons améliorer la réflectance du côté cathode sans être obligé d'utiliser une cathode métallique épaisse. En utilisant les mêmes structures de l'OLED que celle dans le paragraphe précédent mais en diminuant l'épaisseur de la cathode de 300 nm à 15 nm. D'après les travaux d'A. Coens [96], 15 nm est une épaisseur optimale pour assurer une faible absorption sans trop détériorer la densité de courant maximale que l'OLED peut atteindre. Cette fois, la cathode est remplacée par l'argent car son coefficient d'absorption optique est beaucoup plus petit que celui de l'aluminium. ( $\alpha_{Ag} = 7.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  et  $\alpha_{Al} = 1.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  à 620 nm) Avec la même hétéro-structure organique simulée en section 2.3.4.2 ([40 30 40 5 38.6]), l'espacement d'air pour avoir une résonance à 620 nm est :

$$e(\text{air}) = 25.7 + m * 310, m \in \mathbb{N}$$

pour la cathode en argent et le facteur de qualité de la cavité est d'environ 359 ( $m = 1$  pour une cavité de longueur  $\lambda$ ), soit légèrement amélioré par rapport à une cavité DBR-Ag (Fig.2. 15 a). Le gain au seuil est cependant encore élevé, soit  $6.9 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

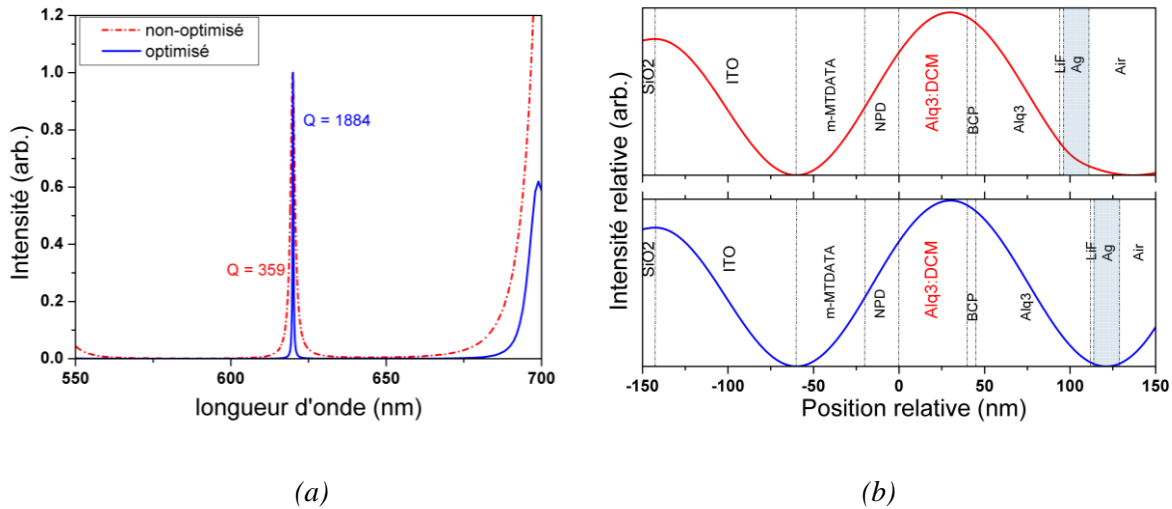


Fig.2. 16 Simulations de microcavité DBR-Ag-DBR, (a) mode résonance pour la structure [40 30 40 5 38.6 2 15] (rouge) et pour [40 30 40 5 56.9 2 15] (bleue), la longueur totale de la cavité est  $\lambda$  dans les deux cas, (b) les distributions de champ électrique

Comme cette fois-ci le champ électrique traverse la cathode, il est nécessaire d'ajuster la position de la cathode pour réduire son absorption. En ajustant les épaisseurs des couches organiques, nous pouvons déplacer la position de la cathode dans le creux du champ électrique (Fig.2. 16 b). La structure est [40 30 40 5 56.9 2 15] (la position des 3 premières couches organiques n'est pas changée pour être comparable avec la structure précédente). Le facteur de qualité s'élève à 1884 et le gain au seuil est diminué à  $1900 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à une densité

de population de  $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Cette amélioration indique que l'Ag, qui est une couche de forte absorption, joue un rôle important pour déterminer le facteur de qualité de la cavité et le seuil laser pour la microcavité imbriquée DBR-Métal-DBR.

Pour la même structure de l'OLED avec différentes longueurs de la cavité obtenues en ajustant l'espacement d'air, le facteur de qualité augmente pour une longueur de cavité plus élevé. Pour  $m = 10$ , l'espacement d'air est d'environ  $3 \mu\text{m}$ , soit expérimentalement réalisable la longueur de cavité est de  $11\lambda/2$  (Bulk Fabry-Perot cavity) avec un facteur de qualité théorique de 7700.

En raison de l'absorption forte de l'argent, les modes voisins, dont la distribution spatiale du champ électrique n'est pas optimisée par rapport à la position de la couche d'argent, sont presque éliminés. D'ailleurs, nous obtenons le même seuil laser. Cela parce que l'augmentation du facteur de qualité par l'augmentation de la longueur de cavité sans changer la couche active et les couches d'absorption n'influence pas la distribution de champ électrique dans ces couches (nous n'avons changé que l'espacement d'air qui n'introduit pas de pertes supplémentaires dans ces simulations). Cela implique aussi que le facteur de qualité n'est pas un paramètre directement lié au seuil laser.

### 2.3.5 Faisabilité de VCSEL organique

Comme calculé dans les simulations numériques, l'absorption par les cathodes métalliques induit des seuils lasers très élevés, qui rend le pompage électrique irréalisable. Le gain au seuil pour la structure optimisée ci-dessus est encore  $1900 \text{ cm}^{-3}$ , qui correspond à  $N_{th} = 1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  et un seuil laser en pompage optique de  $26 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  (laser de pompe à 532 nm), qui correspond à un pompage électrique de  $9.0 \text{ kA}/\text{cm}^2$  d'après l'estimation en utilisant l'équation eq.1.1. Un tel niveau de pompage est facile à réaliser par excitation optique mais très difficile à atteindre en excitation électrique.

Inspirée des structures de type VCSEL inorganique, nous proposons d'utiliser la cathode en forme d'anneau, accompagnée d'un isolateur, pour fournir une fenêtre (Fig.2. 17 a). Avec une hétéro-structure de l'OLED ([40 30 40 5 **38.6**]), et une couche de 26.8 nm d'Alq3 : DCM insérée entre l'OLED et le deuxième DBR pour accorder la longueur de résonance, le gain au seuil est de  $687 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à  $N_{th} = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (cette couche est pour accorder la longueur d'onde de résonance, elle peut être n'importe quel matériau transparent). Cela est toujours un ordre de grandeur plus élevé que le seuil des microcavités DBR-DBR (pour 40 nm d'EML,  $g_{th} = 59 \text{ cm}^{-1}$ ,  $N_{th} = 5.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Cette différence est due à l'absorption des couches organiques passives de l'hétéro-structure OLED. En effet, le coefficient d'extinction à 620 nm pour une couche de NPD, d'Alq3 et de BCP est environ  $9 \times 10^{-4}$  (références en Tab.2. 2), correspondant à un coefficient d'absorption de  $182 \text{ cm}^{-1}$ , soit 10 fois plus grand qu'une couche de TiO2 et comparable avec celui d'ITO. La structure VCSEL utilisée pour la réalisation de laser organique à pompage électrique est donc théoriquement déjà très challengeant. Nous

avons aussi vérifié que le DBR composé de 10 paires de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> et terminé par une  $\lambda/4$  d'ITO, présente un seuil identique que celui calculer avec un DBR à 10.5 paires de TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

La réalisation de VCSEL organique devrait également inclure l'optimisation de la structure de l'OLED en utilisant des matériaux de transport de charges moins absorbants. De plus, Il serait plus intéressant de réaliser le laser organique en utilisant un résonateur horizontal, tel que la structure DFB ou le guide d'onde avec un transistor à effet de champ (FET) [97], proposé par Chihaya Adachi (Fig.2. 17 b). Dans cette structure le confinement optique est en direction horizontale, les absorptions des couches de transport et des électrodes peuvent être évitées ou réduites.

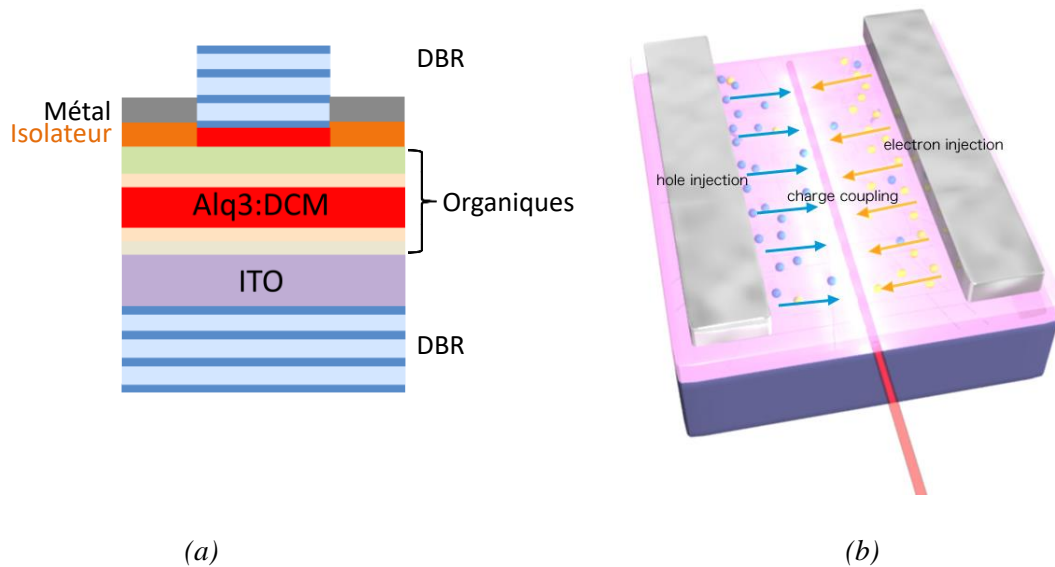


Fig.2. 17 (a) Structure VCSEL pour la diode laser organique (b) Laser organique à guide d'onde proposé par Chihaya Adachi

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé des modèles pour estimer quantitativement et numériquement la possibilité d'atteindre le seuil laser. Tout d'abord, un modèle électrique dynamique des hétéro-structures organiques dédié au régime impulsionnel a été établi. Ce modèle prend en compte l'effet capacitif des OLED et comporte une résistance dynamique qui varie en fonction de la tension d'excitation. Des simulations menées sur la base de ce modèle, décrivent la réponse en courant de l'OLED à une impulsion comme la composition d'un pic de surtension suivi d'une convergence vers un état stationnaire. Pour estimer plus précisément la contribution aux recombinaisons radiatives, le modèle est amélioré afin d'estimer les densités des populations des états excités (singulets, triplets, polarons) en prenant en compte les différents mécanismes d'annihilation. Les simulations obtenues permettent de prendre en compte l'impact de la forme du courant sur la dynamique des excitons qui, pour des fronts montants d'excitation très raides, présentent une fenêtre temporelle de moins de 10 ns pendant

laquelle la densité de population des excitons singulets excède celle des triplets. A partir des densités d'excitation électriques et des excitons singulets, les simulations permettent de calculer un rendement quantique instantané qui atteint un maximum bien supérieur à la valeur moyenne calculée sur l'ensemble de la durée d'impulsion et cela sur la fenêtre temporelle libre de triplet. Enfin, nous avons également simulé l'effet laser et estimé la densité d'excitation nécessaire pour atteindre le seuil laser.

## Chapitre 3 Fabrication de $\mu$ -OLED et système de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la fabrication de micro-OLED et aux techniques de caractérisation. Dans ce chapitre nous souhaitons plus particulièrement préciser les conditions expérimentales de fabrication et notamment les procédés utilisés pour réussir à réduire les dimensions des OLED qui sont présentés dans la section 3.1. Le banc électrique et les conditions de son utilisation incluant le mini-circuit d'alimentation qui permet d'accorder l'impédance de l'OLED avec l'impédance du générateur d'impulsions, seront présentés dans la section 3.2. Enfin, nous présenterons dans la section 3.3 le système de caractérisation optique composé principalement d'un microscope confocal calibré, qui permet de mesurer en valeur absolue (en unité réelle) la luminance de l'OLED et d'estimer ainsi la densité de population des excitons.

### 3.1 Fabrication de $\mu$ -OLED

Dans cette section, il s'agit d'étudier l'effet de la géométrie et du choix des composés organique sur la densité de courant. L'étude de la réduction des dimensions des OLED présentée dans la section 3.1.1 a pour objectif d'augmenter la densité de courant maximale que peut accepter l'OLED avant claquage au travers de deux effets indirects ; Il s'agit d'une part d'étudier expérimentalement les effets de dimensions sur la capacité  $C$  afin de réduire le temps de réponse, et d'autre part d'améliorer les transferts thermiques pour réduire les destruction liées aux échauffements. Dans la section 3.1.2 seront comparé deux dopants organiques.

#### 3.1.1 Procédés de réduction des dimensions $\mu$ -OLED

Considérons tout d'abord l'effet de la réduction des dimensions des OLED sur la réduction de la capacité du composant.

- Rappelons que dans la littérature, la capacité de l'OLED par unité de surface est typiquement de l'ordre de  $25 \text{ nF/cm}^2$  <sup>[98]</sup>. A partir de cette valeur il est possible d'estimer la constante de temps  $RC$  d'une OLED de section  $S = 100 \times 100 \text{ } \mu\text{m}^2$  et de résistance idéalement  $R = 50 \Omega$  correspondant aux valeurs d'impédances exigées pour la plupart des générateurs d'impulsions électriques rapides. La constante de temps résultante est alors  $\tau = RC = 0.1 \text{ ns}$  ce qui peut correspondre à un temps de montée de  $0.2 \text{ ns}$ .

- Rappelons également que selon nos simulations (section 2.1, figure 2.3), la comparaison de deux OLED de différentes dimensions, la densité de courant est plus élevée pour l'OLED de plus petite dimension.
- Rappelons également que d'après les études de Hajime Nakanotani, la densité de courant maximale que l'OLED peut supporter est aussi améliorée par une meilleure évacuation de chaleur <sup>[74]</sup>.

Nous cherchons donc à réaliser des OLED dont les dimensions sont de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$  de côté. Nous proposons deux méthodes empruntées à la culture de la microélectronique pour réduire la taille des OLED :

1. La surface active est délimitée par une résine isolante qui empêche le passage du courant dans une partie de la zone de superposition des deux électrodes.

2. La surface active est délimitée par la zone d'intersection des deux électrodes croisées, les couches organiques recouvrant une zone plus large entre ces deux électrodes

### 3.1.1.1 Procédés de réduction des $\mu$ -OLED en utilisant une résine isolante de photolithographie

Dans une première approche, nous avons réalisé des  $\mu$ -OLED en utilisant une résine photosensible qui peut être structurée et dimensionnée par photolithographie.

L'inconvénient de cette technique est connu d'emblée ; en effet la résine photolithographique isolante constitue une couche diélectrique entre les deux électrodes et donc un condensateur plan en parallèle avec la  $\mu$ -OLED. La capacité de ce condensateur parallèle intervient dans la constante de temps du composant et agit donc sur le temps de montée du composant (section 2.1.1.3). Pour réduire cette capacité, nous devons réduire les surfaces de recouvrement du diélectrique et des électrodes ce que nous avons choisi de faire en gravant l'électrode inférieure d'ITO pour réduire sa taille.

Les différentes étapes du procédé de fabrication de  $\mu$ -OLED délimitées par une résine photo-lithographique isolante sont présentées sur la Fig.3. 1 (fabrication de 4  $\mu$ -OLED sur un même substrat), il se décompose de 3 grandes étapes :

1. Gravure d'ITO
  2. Localisation des zones actives
  3. Evaporation de l'OLED.
- Pour la gravure d'ITO, nous disposons de substrats de verre recouverts d'une couche d'ITO d'une épaisseur de 140 nm présentant une résistance par carrée (sheet resistance) de  $15 \Omega/\square$ . On dépose tout d'abord par spin-coating 4.6  $\mu\text{m}$  de résine épaisse (AZ9260) sur l'intégralité du substrat. Par photolithographie, la résine est structurée en formant 4



pistes de résine correspondant à chacune des 4 OLED du substrat. L'échantillon est ensuite plongé dans un bain d'acide chlorhydrique (HCl, 30%) pendant 6 min. Les zones d'ITO qui ne sont pas protégées par la résine sont attaquées par l'acide et disparaissent tandis que la partie couverte par la résine est conservée. Après la gravure, la résine est enlevée par un solvant organique. Ainsi, le motif photolithographié sur la résine est transféré à l'ITO, pour former 4 pistes de 1 mm de large. La largeur de 1 mm a été choisie comme un compromis entre la capacité parasite et la résistance sérial de l'anode.

- Le substrat est ensuite nettoyé à nouveau. Une couche de résine AZ1505 est à nouveau déposée mais cette fois avec une épaisseur de 200 nm afin de réaliser des motifs de plus haute résolution. On aligne cette fois le masque de photolithographie de sorte à implanter un motif circulaire centré sur l'axe de la piste d'ITO de 1mm de large. Chacune des 4 pistes accueillera un motif rond de diamètre différent. Après le développement de la résine, chaque piste d'ITO est recouverte de résine isolante à l'exception d'un trou de diamètre 225.7  $\mu\text{m}$ , 56.4  $\mu\text{m}$ , 564.2  $\mu\text{m}$  ou 112.8  $\mu\text{m}$ . Les dimensions des zones actives sont 200×200  $\mu\text{m}^2$  (Fig.3. 2 a1), 50×50  $\mu\text{m}^2$  (Fig.3. 2 a2), 500×500  $\mu\text{m}^2$  (Fig.3. 2 a3) et 100×100  $\mu\text{m}^2$  (Fig.3. 2 a4).
- Les couches organiques et la cathode sont ensuite déposées par évaporation thermique sous vide.

La structure 3D d'une  $\mu$ -OLED délimité par la résine est illustrée sur la Fig.3. 2 b. Un des avantages de cette technique est une pseudo-encapsulation. Comme les  $\mu$ -OLED se trouvent à l'intérieur de « trous » délimités par la résine et couvertes par les cathodes, elles sont pratiquement encapsulées et protégées de l'air ambiant. En effet, ces  $\mu$ -OLED fonctionnent plusieurs jours à l'air et à température ambiante, ce qui loin d'être le cas pour les OLED sans protection. Force est de constater que la dégradation est négligeable pendant la durée des caractérisations impulsionnelles pour ce type d'OLED. A noter que l'étude quantitative de la vitesse de dégradation à long terme dépasse largement le contexte de ce travail de thèse.

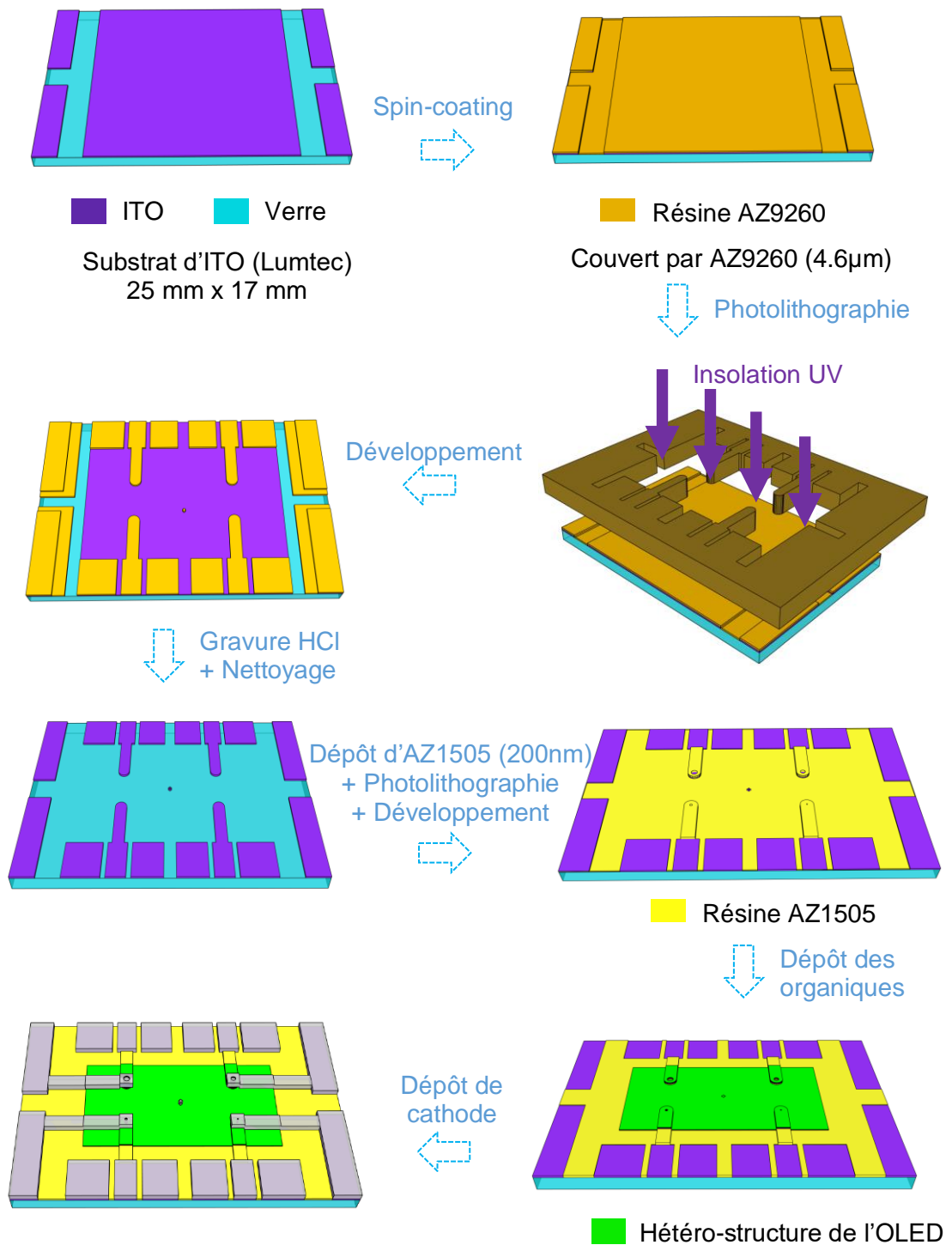
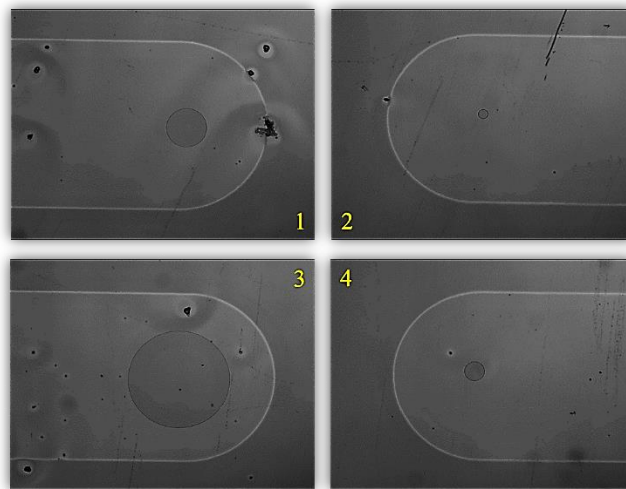
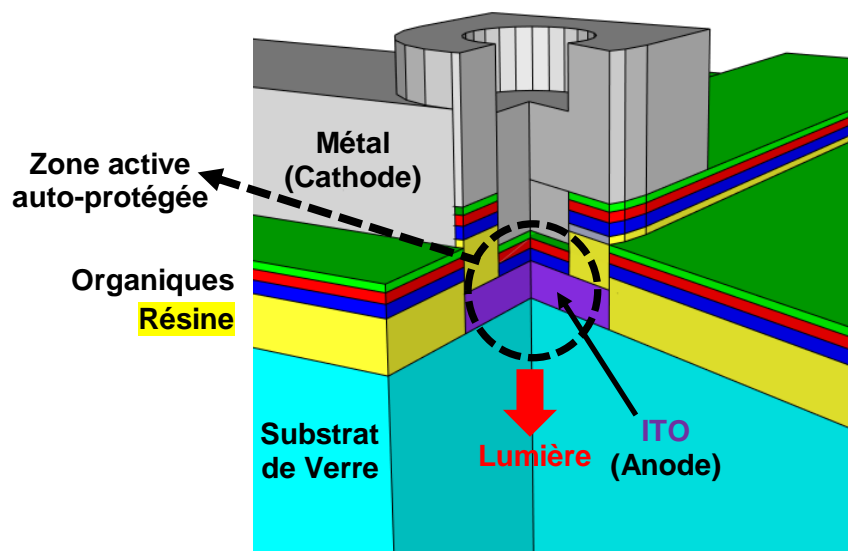


Fig.3. 1 Étapes du procédé de fabrication de  $\mu$ -OLED dont les dimensions sont délimitée par une résine de photolithographie isolante



(a)



(b)

Fig.3. 2 (a) Images au microscope optique des zones actives localisées sur les anodes d'ITO (étape avant l'évaporation thermique de l'hétéro-structure organique). Les diamètres des trous sont respectivement (1) 225.7  $\mu\text{m}$ , (2) 56.4  $\mu\text{m}$ , (3) 564.2  $\mu\text{m}$ , (4) 112.8  $\mu\text{m}$ . (b) Représentation 3D et coupe longitudinale d'une  $\mu$ -OLED délimitée par une résine de photolithographie isolante.

### 3.1.1.2 Procédés de réduction des $\mu$ -OLED par intersection d'électrodes croisées

Nous avons travaillé à une autre technique de miniaturisation permettant de réaliser des  $\mu$ -OLED avec des capacités parasites encore plus faibles. Cet autre procédé de fabrication est basé sur l'intersection deux électrodes sous formes de pistes étroites orientées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre. Pour ce procédé, les électrodes ont toutes les deux une largeur de quelques centaines micromètres.

- L'ITO est structuré par photolithographie et par gravure chimique humide suivant le même procédé qu'exposé dans la section précédente à la différence près qu'on utilise cette fois-ci un masque avec des motifs terminés par des anodes de 100  $\mu\text{m}$  de largeur. La forme de l'anode d'ITO après structuration est présentée sur la Fig.3. 3 a.
- Les couches organiques sont ensuite déposées sous vide par évaporation thermique sur une zone rectangulaire au milieu du substrat.
- Après l'évaporation et le dépôt des différentes couches de l'hétéro-structure organique, les substrats sont sortis du bâti et placés dans une boîte à gant sous atmosphère contrôlée pour réaliser l'alignement des pistes de l'anode avec celles de la cathode. Le substrat est mis en contact avec le masque creux de cathode (Fig.3. 3 b). Ce masque creux de cathode spécial est fabriqué par l'entreprise OPTIMASK, et présente des fentes étroites de différentes largeurs (100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$  et 400  $\mu\text{m}$ ) correspondant à la largeur finale des cathodes métalliques. Le substrat est ensuite réintroduit dans le bâti pour évaporer la cathode d'aluminium au travers du masque creux.

La zone active de l'OLED est ainsi définie par l'intersection entre l'anode d'ITO de 100  $\mu\text{m}$  de large et la cathode métallique de 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$  ou 400  $\mu\text{m}$  de large qui lui est perpendiculaire. (Fig.3. 3 c, vue 3D des  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées). Il est nécessaire de mettre le masque de cathode le plus possible en contact avec le substrat, car si une distance importante sépare le masque du substrat, le cône de vapeur métallique risque par diffusion de produire des cathodes plus larges.

Ce type de  $\mu$ -OLED peut a priori présenter des capacités inférieures à celles réalisées avec l'autre procédé. Par contre, la résistance des pistes étroites d'ITO peut être plus élevée que dans l'autre procédé. En effet, puisque la couche d'ITO a une résistivité de  $15\Omega/\square$ , une piste de  $1\text{ mm} \times 100\ \mu\text{m}$  présente une résistance de 150  $\Omega$ . Pour réduire la résistance série de l'anode, il faut envisager de raccourcir la longueur de l'anode à quelque centaine de micromètre au lieu de 1mm. Cela est techniquement possible en utilisant un aligneur de masque sous binoculaire pour aligner plus précisément le masque de cathode avant le dépôt de cathode. Un tel système est en cours d'installation dans la boîte à gant. Un autre inconvénient est la précision sur la largeur des pistes d'ITO réalisées par la gravure chimique qui se révèle être de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . La précision peut être améliorée en remplaçant la gravure humide par une gravure sèche de type ICP (Inductively Coupled Plasma Etching).

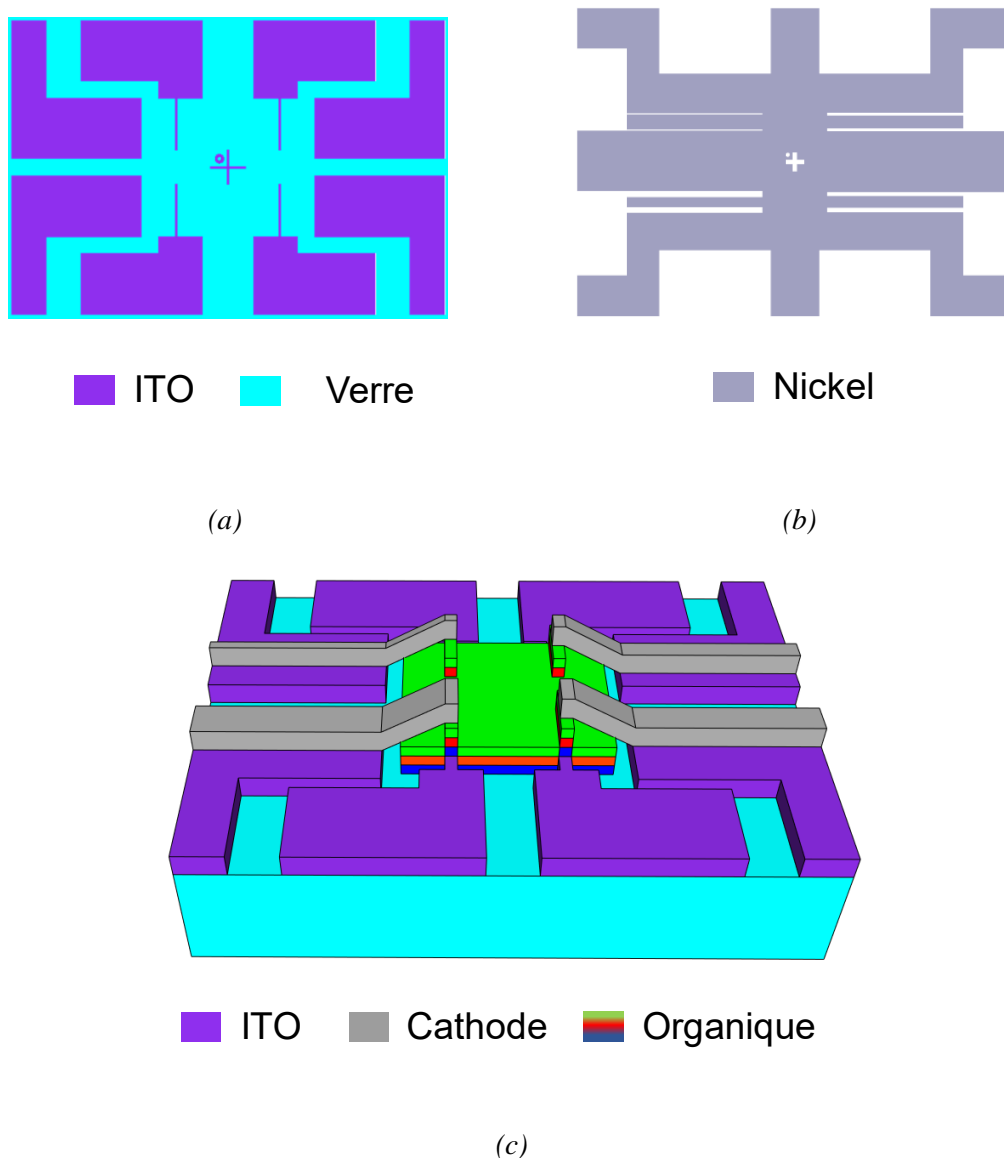


Fig.3. 3 (a) Structure des pistes et anodes d'ITO (en violet) et (b) le masque de la cathode. La largeur des pistes de « cathodes » sont  $100\ \mu\text{m}$ ,  $200\ \mu\text{m}$ ,  $300\ \mu\text{m}$  ou  $400\ \mu\text{m}$ . (c) Représentation 3D de quatre  $\mu$ -OLED délimitées par croisement d'électrodes sur le même substrat. Pour une meilleure visualisation, les épaisseurs de différentes couches ne sont pas à l'échelle.

### 3.1.2 Hétéro-structure de l'OLED étudiée

Intéressons-nous maintenant à l'hétéro-structure organique et au choix des matériaux actifs.

Le diagramme des bandes d'énergies de l'hétéro-structure organique est présenté sur la Fig.3. 4. Pour assurer une meilleure injection des trous de l'anode d'ITO vers les couches organiques, on utilise une couche de m-MTDATA (voir Tab.3. 1) qui possède à la fois un niveau

HOMO relativement profond et proche du travail de sortie de l'ITO (5 eV) et une mobilité de trous importante. Pour faciliter le transport de trous vers la couche émettrice on utilise une couche de  $\alpha$ -NPB. Elle se caractérise premièrement par un niveau d'énergie HOMO intermédiaire entre celui de la couche de m-MTDATA et celui de la couche émettrice, et deuxièmement par une mobilité de trou relativement importante bien que moindre que celle de m-MTDATA. La couche émettrice utilisée dans ce travail de thèse est un système dit « hôte-dopant ou « guest-host system », composé de la matrice d'Alq3 (Aluminum (III) tris(8hydroxyquinolate)) et du dopant, le DCMII (4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(pdimethylaminostyryl) -4H-pyran). La couche d'Alq3 est aussi une couche de transport d'électrons ce qui permet leur transport jusqu'à l'interface Alq3:DCMII /  $\alpha$ -NPB(NPD). La barrière de potentiel entre la bande HOMO d'Alq3:DCMII et celle du  $\alpha$ -NPB qui permet le confinement des électrons au sein de la couche d'Alq3. Le DCMII comme la plupart des colorants organiques souffrent des interactions entre les molécules du colorant, ce qui conduit à l'extinction des excitons (exciton-exciton quenching) [99]. Ces extinctions peuvent être notablement réduites en isolant les molécules les unes des autres par interposition d'autres matériaux. C'est le cas lorsque le dopant est réparti dans une matrice hôte ce qui réduit les annihilations non radiatives. La concentration du dopant dans la matrice hôte doit être typiquement inférieure à 5%. Ce processus de dopage permet de séparer et d'optimiser les fonctions (transport et émission) dans la couche émissive d'Alq3 et ainsi d'améliorer son efficacité et sa stabilité.

Pour limiter spatialement la zone de recombinaison et éviter la diffusion des trous dont la mobilité est supérieure à celle des électrons, une couche de blocage des trous est introduite. Il s'agit d'une couche de BCP. Ce matériau a la particularité d'avoir un niveau LUMO similaire à celui de l'Alq3 (3.2 eV), mais un niveau HOMO significativement plus bas (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 Transport 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 des photons. Cette couche de blocage permet ainsi de forcer les recombinaisons électron-trou à se produire dans la couche émettrice, et d'éviter une luminescence dans les couches suivantes (l'Alq3 dans notre cas). La zone de recombinaison est donc située dans la couche d'Alq3 et plus précisément à partir de l'interface Alq3/  $\alpha$ -NPB (NPD).

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). Les couches organiques sont suivies d'une fine couche de LiF (quelques 0,1nm) déposée entre la cathode d'aluminium et la couche d'Alq3. L'ajout de LiF permet de diminuer le niveau du travail de sortie de la cathode à 2.9 eV, au lieu de 4.2 eV pour l'aluminium seul [100]. Grâce à cette fine couche de LiF, les caractéristiques  $I$ - $V$  et les rendements de luminescence sont améliorés. L'ensemble des matériaux organiques utilisés ainsi que leur structure moléculaire et leurs niveaux HOMO-LUMO sont listés dans le tableau Tab.3. 1 (sites de nos fournisseurs de matériaux et substrat de verre couvert par ITO: sigmaaldrich.com et lumtec.com.tw).

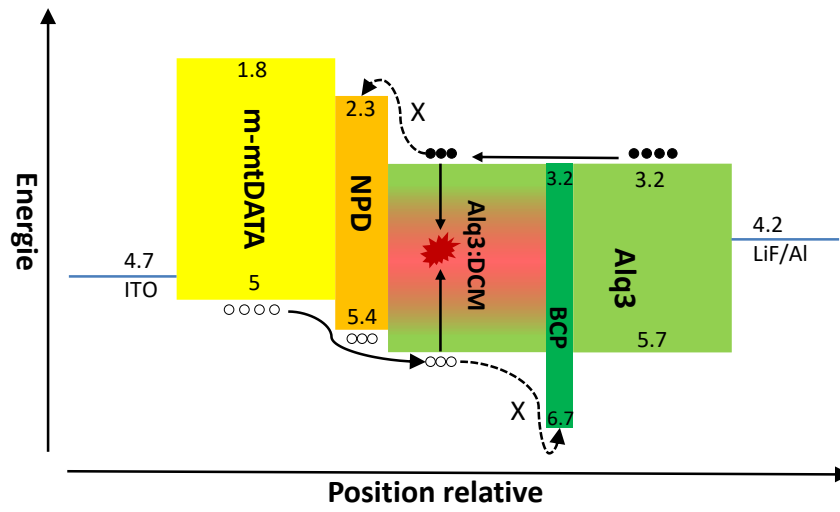
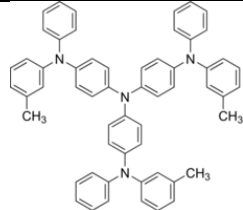
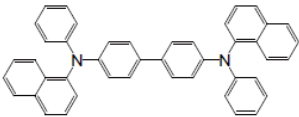
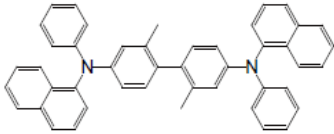
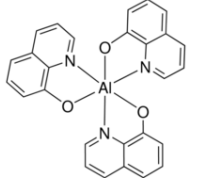
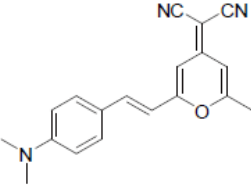
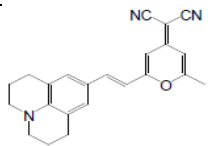
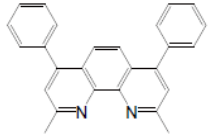


Fig.3. 4 Diagramme des bandes de l'hétéro-structure OLED

Nom complet	Abréviation	Formule topologique	LUMO   HOMO ou $\Phi_M$	Application
4,4',4''-tris [phenyl (m-tolyl) amino] triphenylamine	m-MTDATA		1.8eV   5eV	HIL
N,N'-bis(naphthalen-1-yl)- N,N'-bis(phenyl)-benzidine <b>ou</b> N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'- diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'- diamine	NPB <b>ou</b> NPD		2.3eV   5.5eV	HTL
N,N'-bis(naphthalen-1-yl)- N,N'-bis(phenyl)-2,2'- dimethylbenzidine	$\alpha$ -NPD		2.5eV   5.6eV	HTL
Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum	Alq3		3.2eV   5.7eV	HBL / ETL EML à 525 nm
4-(dicyanomethylene)-2- methyl-6-(p- dimethylaminostyryl)-4H- pyran	DCM		3.5eV   5.8eV	colorant 600 nm
4-(dicyanomethylene)-2- methyl-6-(julolidyl-4-yl- vinyl)-4H-pyran	DCMII		3.4eV   5.4eV	colorant 620 nm
2,9-dimethyl-4,7-diphenyl- 1,10-phenanthroline	BCP		3.2eV   6.7eV	ETL / HBL
Fluoride Lithium	LiF	-	-	EIL
Aluminum	Al	-	4.06 – 4.26 eV	Cathode
Silver	Ag	-	4.26 – 4.74 eV	Cathode ou Anode
Indium Tin Oxide	ITO	-	4.17 – 4.78 eV	Anode

Tab.3. 1 Liste des matériaux utilisés dans cette thèse



## 3.2 Circuit et banc de caractérisation électrique

Intéressons-nous maintenant au circuit et banc de caractérisation électrique des  $\mu$ -OLED. La caractérisation électrique en régime impulsionnel nécessite un circuit électrique adapté qui est présenté dans la section 3.2.1 et qui permettra une mesure résolue en temps des réponses électriques (§ 4.1)

### 3.2.1 Circuit électrique d'excitation impulsionnelle

Lors des caractérisations électriques, les  $\mu$ -OLED sont soumises à une excitation électrique sous forme d'impulsions électriques de forme rectangulaire avec un temps de montée de 2 ns. La bande fréquentielle correspondant à un temps de montée de  $t_r = 2$  ns est approximativement  $0.34/t_r = 170$  MHz.

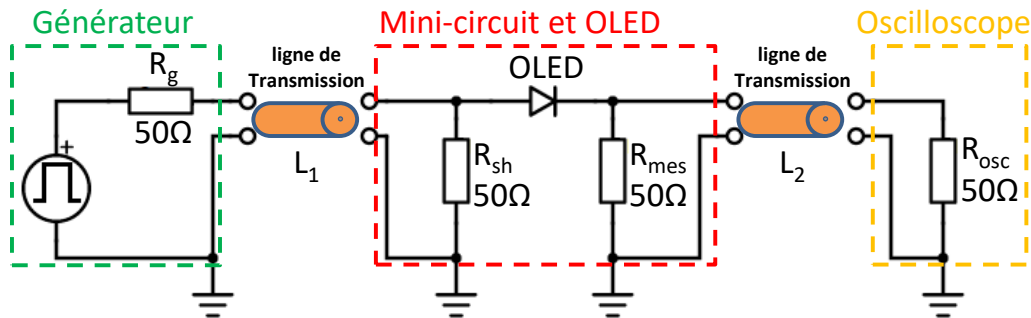


Fig.3. 5 Schéma du système de caractérisation électrique de l'OLED

L'application efficace d'impulsions électriques rapide nécessite l'adaptation d'impédance, pour assurer le transfert de la puissance du générateur vers la charge. En électronique hyperfréquence, l'adaptation d'impédance est effectuée par l'insertion d'un circuit d'adaptation. Ce circuit d'adaptation doit avoir une impédance dont la partie imaginaire compense celle de la charge et la partie réelle doit s'accorder avec celle de la source pour égaliser l'ensemble avec celle du générateur. Or le modèle équivalent élaboré au chapitre 2 comporte une résistance dynamique pour tenir compte des variations de tension en fonction du point de fonctionnement. *A priori* l'adaptation d'impédance nécessiterait un circuit d'adaptation qui comporte une impédance dynamique et qui s'adapterait avec l'OLED. Nous avons donc choisi de ne pas suivre cette piste qui semble trop loin de notre projet de recherche. A la place nous choisissons de créer un circuit d'adaptation plus simple en suivant les principes suivants.

- La résistance dynamique des  $\mu$ -OLED est à basse tension typiquement de quelques milliers Ohms en régime continu. Cette valeur est beaucoup plus élevée que les 50  $\Omega$  exigés pour adapter à la résistance de sortie du générateur utilisé (AVtech, modèle AVL-2A(-W)B). Nous choisissons de mettre une résistance d'adaptation en parallèle avec

l’OLED. Ceci permet au générateur d’être protégé en délivrant ses impulsions sur une impédance adaptée au démarrage. Cette résistance de court-circuit est représentée par  $R_{sh}$  sur la Fig.3. 5.

- Le courant qui traverse l’OLED est mesuré aux bornes de la résistance en série ( $R_{mes}$ ). Cette résistance vaut 50 Ohm ce qui permet d’adapter le circuit de mesure à la résistance d’entrée de oscilloscope rapide qui fait également 50 Ohm.
- Toutes les résistances utilisées pour ce circuit d’adaptation sont conçues pour les impulsions électriques rapides jusqu’à 500 V (pulse with-standing chip resistors) pour éviter d’éventuelles non-linéarité à haute tension.
- Pour ne pas perturber les signaux de mesure par des impulsions réfléchies et des ondes stationnaires dans le circuit, la taille du circuit électrique doit être largement inférieure à la distance de propagation des impulsions électriques pendant la durée de l’excitation. Sachant que les impulsions électriques ont des durées comprises entre 10 ns et 100 nanosecondes, les longueurs de propagation associées sont comprises entre 2 m et 20 m pour une vitesse de propagation dans les câbles coaxiaux typiquement de l’ordre de  $\sim 0.2$  m/ns <sup>[101]</sup>. Les circuits réalisés ont des dimensions  $< 5$  cm (Fig.3. 6, mini-circuit et support d’échantillon), soit inférieur à 3% de la distance de propagation pendant 10 ns. Par conséquent, nous pouvons ignorer les problématiques d’onde stationnaire qui s’imposent en radiofréquence et traiter le système électrique avec les équations d’électroniques classiques utilisées dans les simulations en chapitre 2.

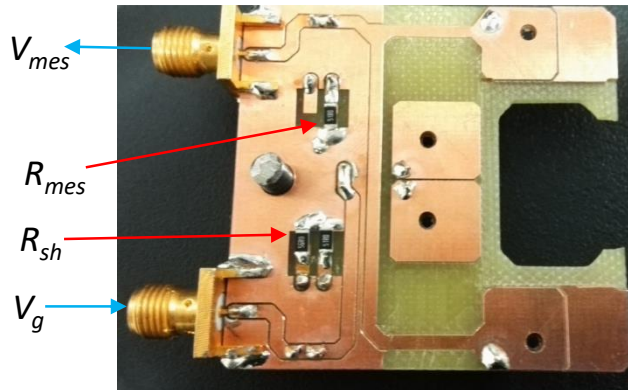


Fig.3. 6 Porte échantillon et circuit d’injection électrique et de mesure

A noter que la résistance des pistes d’ITO est environ  $45 \Omega$  pour les  $\mu$ -OLED délimitées par la résine isolante et  $150 \Omega$  pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l’intersection d’électrodes croisées.

### 3.2.2 Déroulement des mesures et traitement des signaux temporels

La caractérisation des  $\mu$ -OLED en régime impulsionnel consiste à étudier les réponses optiques et électriques aux impulsions électriques d'excitation. Celles-ci ont une fréquence de répétition fixée à 10 Hz, avec de différentes largeurs (3 – 100 ns) et différentes amplitudes (5 - 160 V). Pour les caractériser, les  $\mu$ -OLED sont fixées sur le mini-circuit (section 3.2) et installées sous l'objectif du microscope. Elles sont placées dans la zone de détection (section 3.3), puis soumises dans un premier temps à une tension continue pour observer son fonctionnement et sa zone d'émission. Une image est prise pour calculer la surface d'émission (§3.3.4). Les  $\mu$ -OLED sont ensuite soumises aux impulsions électriques. Avec l'oscilloscope sont enregistrés deux tensions ;

- $V_{mes}$ , qui est la tension mesurée aux bornes de la résistance série  $R_{mes}$ . Le signal électrique,  $V_{mes}$ , est proportionnel au courant total du dispositif ( $I_{mes} = V_{mes} / R_{mes}$ ) et égal au courant effectif ( $I_{org}$ ) dans l'OLED à l'état stationnaire (simulations en section 2.1).
- et  $V_{det}$  le signal de la photodiode qui est une image de l'électroluminescence ( $EL$ ). L'électroluminescence résolue en temps acquis via  $V_{det}$ , permet de déduire la luminance de l'OLED (ou l'émittance) et d'estimer la densité de singulets. Pour améliorer le rapport signal sur bruit, 16 signaux  $V_{mes}$  et  $V_{det}$  sont acquis et moyennés.

Les caractéristiques courants-tensions ( $I$ - $V$ ) et électroluminescence-courants ( $EL$ - $I$ ) des  $\mu$ -OLED sont analysées à partir de ces signaux moyennés et résolus en temps via un script Matlab.

## 3.3 Système de caractérisation optique des $\mu$ -OLED

Pour pouvoir mesurer avec précision les impulsions optiques émis par les  $\mu$ -OLED et les analyser quantitativement au point d'en déduire le rendement quantique, nous avons construit un banc de mesure optique spécifique. Il est composé d'un microscope confocal qui permet à la fois l'observation de la  $\mu$ -OLED ou d'une partie de celle-ci et la mesure simultanément de l'émission lumineuse de la zone observée. A l'aide d'un autre système standard et d'une source de calibration, le système a été calibré pour quantifier la lumière collectée en unité réelle et non pas seulement en unité arbitraire.

### 3.3.1 Microscope confocal

Le microscope confocal est un système optique qui permet de visualiser la surface d'une OLED éventuellement d'opérer une sélection spatiale d'une partie de celle-ci et de collecter la lumière issue de la surface observée. Nous avons construit ce système (Fig.3. 7) en utilisant un

microscope à deux voies ; une voie est dédiée à l'observation par la caméra CCD, et l'autre voie permet d'analyser optiquement les flux lumineux et les spectres. Le trajet de la lumière dans le microscope est le suivant :

- La lumière issue de l'objet est collectée par un objectif corrigé à l'infini (Qioptiq infinity corrected objective lens) x 20, d'ouverture numérique  $N.A. = 0.42$ , et de longueur focale effective  $f_o = 10$  mm
- La lumière est ensuite divisée en 2 faisceaux
- Le premier faisceau est envoyé vers la caméra CCD via un tube standard pour observer l'échantillon et sélectionner la zone de mesure.
- Le second faisceau est focalisé dans une fibre optique pour mesure.

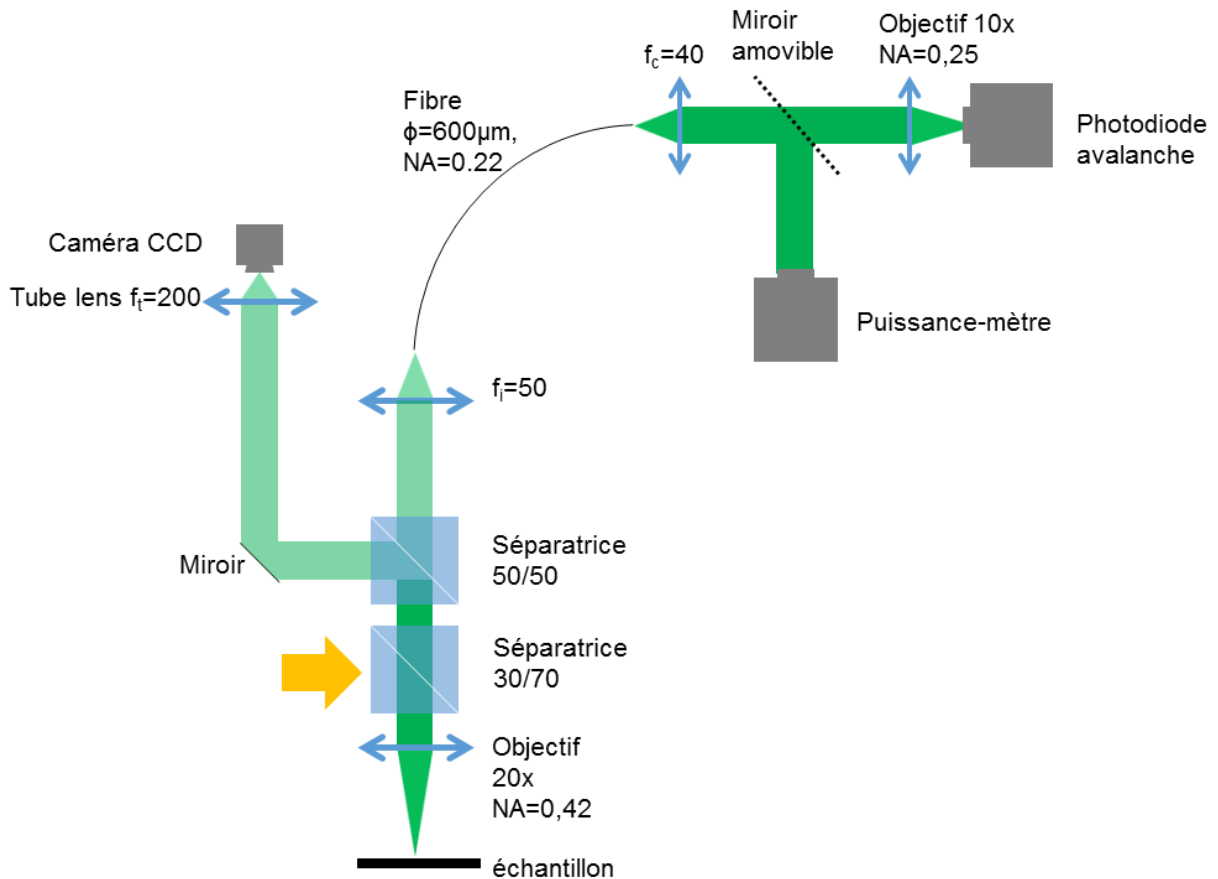


Fig.3. 7 Système de mesure optique utilisant un microscope confocal avec un objectif corrigé à l'infini pour la caractérisation des  $\mu$ -OLED

Le diamètre de pupille en sortie de l'objectif de collection est :

$$D_1 = 2(N.A.)f_o = 8.4 \text{ mm}$$

La divergence en sortie de l'objectif est négligeable puis qu'il est corrigé à l'infini. Le faisceau est focalisé dans la fibre optique par une lentille de  $f_i = 50 \text{ mm}$ . Cette lentille est placée à 233 mm de l'objectif de collection ce qui permet d'intercaler les séparatrices sur le trajet lumineux. Une distance supplémentaire libre est réservée pour pouvoir insérer des composants optiques plans comme les filtres et les polariseurs. Le faisceau focalisé sur la fibre a un angle d'injection:

$$\theta_{in} = \text{atan}(D_1/2f_i) \approx D_1/2f_i = 0.084 \text{ rad}$$

$\theta_{in}$  est inférieur à l'angle de collection maximal de la fibre optique (Ocean Optics, ouverture numérique  $N.A. = 0.22 \pm 0.02$ ) pour minimiser la perte de puissance à l'injection:

$$\theta_{fo} = \text{asin}(N.A.) \approx 0.22 \text{ rad} > \theta_{in}$$

Le diamètre de la tâche du faisceau focalisé sur la fibre, qui est l'image de l'objet observé, est agrandi par le microscope, avec un grandissement  $G = f_i / f_o = 5$ . Devant la fibre optique utilisée est placé un diaphragme métallique centré sur le cœur (le diaphragme est légèrement plus large que le cœur de fibre). Le diaphragme métallique laisse passer la partie centrale de l'image. Par conséquent, en déplaçant le microscope, il est possible de réaliser un filtrage spatial par sélection d'une zone de l'échantillon à collecter dans la fibre. En raison du facteur de grandissement  $G$ , le diamètre de la zone collectée représente un cinquième du diamètre de la fibre. Deux diamètres de fibres optiques sont disponibles (8  $\mu\text{m}$  et 600  $\mu\text{m}$ ). La première fibre optique permet donc de sélectionner une surface de diamètre de seulement 1.6  $\mu\text{m}$  qui permet d'analyser l'émission des zones spéciales comme des parties d'OLED contenant des nanoparticules. La fibre de 600  $\mu\text{m}$  de diamètre permet de collecter la lumière issue d'une zone de 120  $\mu\text{m}$  de diamètre, elle est utilisée pour la caractérisation des  $\mu$ -OLED qui fait l'objet des présents travaux. Lorsque le système est bien aligné, le plan de l'échantillon est le plan conjugué de la caméra CCD placée à l'extrémité de la fibre optique. La caméra permet donc de visualiser la zone de l'OLED sélectionnée par filtrage spatial.

Le faisceau en sortie de la fibre est collimaté par une autre lentille ( $f_c = 40 \text{ mm}$ ). Le diamètre du faisceau collimaté est  $D_2 = 2 * f_c * (0.22 \pm 0.02) = 17.6 \pm 1.6 \text{ mm}$ . En utilisant la fibre de 600  $\mu\text{m}$ , la divergence du faisceau en sortie est  $\theta_c = 600 \mu\text{m} / 2 / f_c = 0.0075$ . Le faisceau est ensuite focalisé sur une photodiode à avalanche par un objectif (Thorlabs, x10, d'ouverture numérique  $N.A. = 0.25$ , et de distance focale effective  $f_{o2} = 20 \text{ mm}$ ). Le diamètre de la tâche au point focal est  $\phi_c = \theta_c f_{o2} = 0.15 \text{ mm}$ , il est donc inférieur au diamètre de la photodiode (Thorlabs APD430A2,  $\phi = 0.2 \text{ mm}$ ). Les calculs ci-dessus sont effectués selon l'invariant de Lagrange-Helmholtz.

Le système de microscope confocal est testé avec une micro-source ( $\mu$ -OLED ou lumière diffuser par un micro-trou). La puissance optique collectée chute à zéro c'est à dire atteint le niveau d'obscurité lorsque la micro-source est en dehors de la zone de mesure. La

puissance est maximale lorsque la source est au milieu de la zone (cercle jaune sur la Fig.3. 8). A l'aide la caméra CCD, nous pouvons ainsi sélectionner une partie de lumière issue d'une surface lumineuse large appelée « filtrage spatial visualisé ».

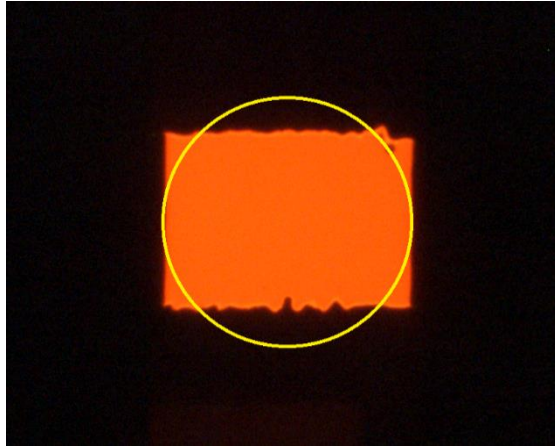


Fig.3. 8 Une OLED observée par le microscope confocal. Le cercle jaune délimite la zone observée qui est la zone de collecte de lumière et de mesure. La collection de la lumière est maximum lorsque la  $\mu$ -OLED (orange) est au milieu du cercle.

### 3.3.2 Calibration du système de caractérisation optique

L'objectif de l'étape de calibration est de quantifier l'émission de l'OLED, afin d'être en mesure de calculer son rendement quantique et d'estimer les densités de population d'excitons singulets. L'efficacité de collection de la lumière par ce système, c'est-à-dire la puissance optique qui arrive sur la photodiode par rapport à la puissance optique émise par la micro-source observée, est évalué par :

$$\eta = \eta_{obj} \eta_{sp} \eta_s \quad (\text{eq.3.1})$$

Où  $\eta_{obj}$ ,  $\eta_{sp}$ ,  $\eta_s$  sont respectivement l'efficacité de l'objectif, le pourcentage de transmission des lames séparatrices et le coefficient de transmission des surfaces non-traitées.

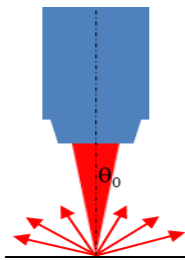


Fig.3. 9 Collection de lumière par un objectif de microscope

- L'objectif de microscope présente une ouverture numérique  $N.A. = 0.42$ , le demi-angle de collection est de  $\theta_0 = \text{asin}(N.A.) = 24.8^\circ$ . L'angle solide du cône de collection est de  $2\pi(1-\cos\theta_0)$ . Pour une source lambertienne c'est-à-dire dont la luminance est isotopique dans la semi-espace (angle solide  $2\pi$ , Fig.3. 9), l'expression est  $\eta_{obj} = 1 - \cos\theta_0$  soit 9.2 %.
- Le système contient deux cubes séparateurs, le premier a un rapport de 50/50 qui sépare le faisceau en deux parties identiques et l'autre a un rapport de 30/70 qui est utilisé pour illuminer l'échantillon par une lampe halogène. Le coefficient de transmission est donc  $\eta_{sp} = 50\% * 70\% = 35\%$ .
- En comptant 2 surfaces non-traités (celle des deux extrémités de la fibre optique) avec un taux de transmission de 95%, une efficacité de transmission devient  $\eta_{sp} = 95\% * 95\% = 90\%$ .

L'efficacité de collection du système est donc estimée à  $\eta = 9.2\% * 35\% * 90\% = 2.9\%$ .

Pour estimer expérimentalement l'efficacité de collection du système, nous avons comparé l'émission d'une  $\mu$ -OLED de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  en régime impulsionnel avec des impulsions de durée longue avec l'émission de la même OLED en régime continu. Pour caractériser les émissions en régime continu on utilise un banc de caractérisation constitué d'une boîte noire dans laquelle sont placées l'OLED et une photodiode calibrée à une distance connue l'une de l'autre. Le système de mesure de la puissance optique en régime continu est constitué par le détecteur New Port 918D-UV-OD3R (incertitude 1 % dans le visible) relié au puissance-mètre New Port 2935C. La comparaison entre les deux systèmes est réalisée pour différentes valeurs de courant, en enregistrant la puissance optique mesurée par les deux systèmes. Ces valeurs sont listées dans le tableau 3.2. D'après les mesures, le pourcentage de transmission de l'ensemble de la colonne du microscope est  $(2.10 \pm 0.13) \%$ . Ce pourcentage est légèrement plus bas que le calcul théorique mais nettement plus élevé que la boîte noire destinée aux mesures en régime continu.

Système Courant	Boîte noires			Microscope
	115 mm	110 mm	100 mm	
0 (éteint)	200 pW			
10 $\mu\text{A}$	1.6	1.8	2.3	26.2
20 $\mu\text{A}$	2.9	3.2	4.0	47.8
30 $\mu\text{A}$	4.0	4.5	5.7	68.0
Pourcentage de collection	0.12%	0.13%	0.16%	$(2.10 \pm 0.13)\%$

Tab.3. 2 Comparaison du système de mesure par microscope et de la boîte noire dédiée aux mesures en régime continu. Pour cette dernière, le pourcentage de transmission varie lorsque la distance entre le détecteur et la  $\mu$ -OLED est modifiée (115 mm, 110 mm et 100 mm). L'unité de puissance optique est le nanowatt.

### 3.3.3 Calcul des grandeurs optiques

La Fig.3. 10 présente une vision d'ensemble de la caractérisation impulsionnelle des  $\mu$ -OLED. Les caractéristiques sont analysées à partir du signal  $V_{mes}$  comme exposé dans la section 3.2.2. La lumière collectée par le système de microscope peut être envoyée vers un spectrophotomètre pour acquisition du spectre ou vers le système de mesure résolu en temps utilisant une photodiode rapide. La photodiode délivre un signal  $V_{det}$  mesuré par l'oscilloscope. Pour obtenir les grandeurs optiques (luminance ou émittance), les calculs présentés ci-dessous sont à effectuer.

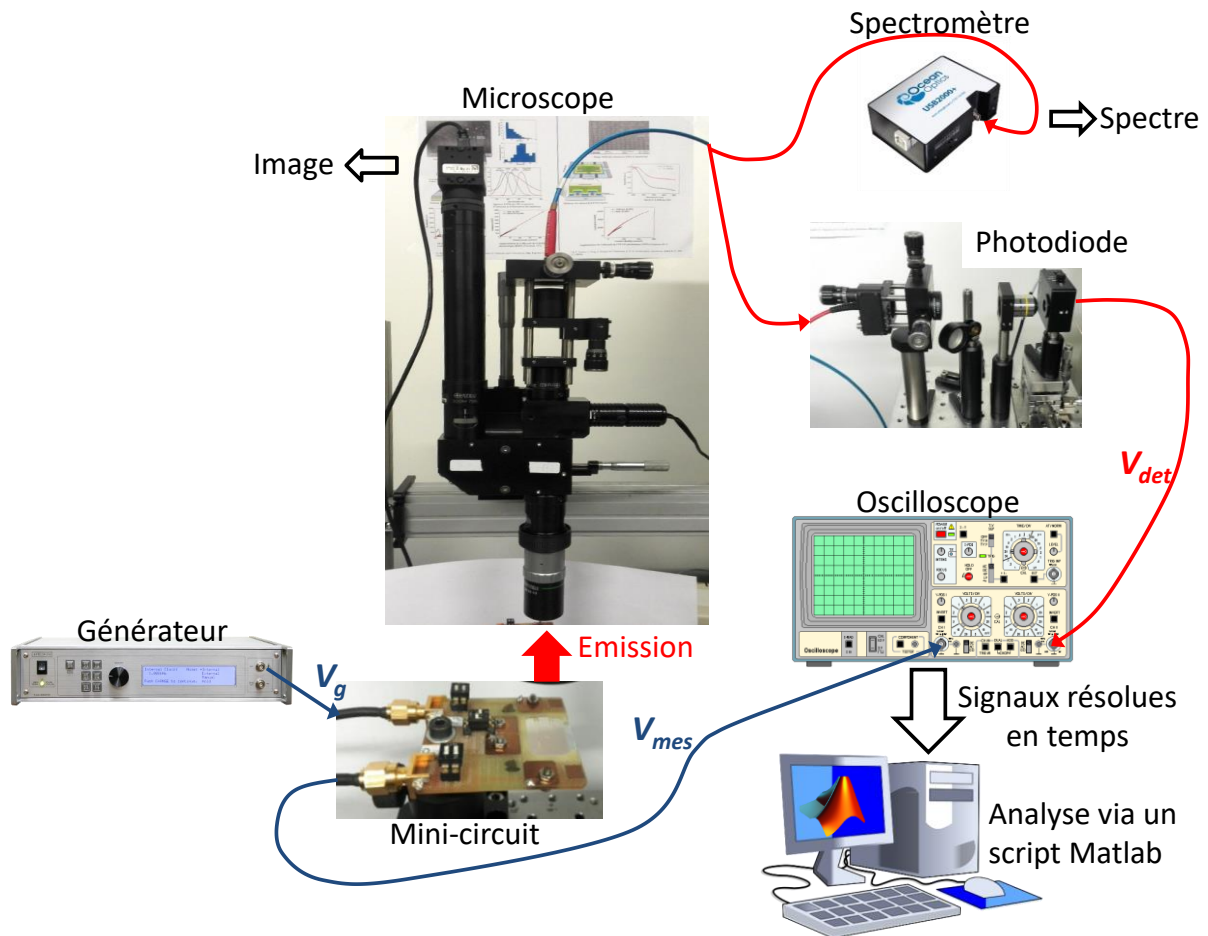


Fig.3. 10 Système global de la caractérisation impulsionnel

L'émission des OLED est souvent caractérisée par la luminance dont l'unité est le Candela par mètre carré ( $\text{Cd}/\text{m}^2$ ) tandis que les émissions laser sont en général caractérisées par l'émittance énergétique (aussi appelée exitance), dont l'unité est le Watt par centimètre carré ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ). Pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec ceux de la littérature, nous présentons ci-dessous les calculs des facteurs de conversion entre les grandeurs considérées.



On considère le spectre d'émission de la lumière  $S(\lambda)$  émise par l'OLED. Le spectre normalisé correspondant est défini par  $\int \tilde{S}(\lambda)d\lambda = 1$ . Le spectre et le spectre normalisé sont reliés par  $S(\lambda) = F_e\tilde{S}(\lambda)$  où  $F_e$  est le flux énergétique émis par l'OLED.

Le photo-courant généré par une photodiode recevant un certain flux énergétique à une longueur d'onde donnée est le produit du flux à cette longueur d'onde par la sensibilité  $R(\lambda)$  de la photodiode à cette longueur d'onde soit  $I(\lambda) = R(\lambda)S(\lambda)$ . (Le spectre de la sensibilité est présenté sur la Fig.3. 11,  $R = 50$  A/W à 600 nm).

Le photo-courant généré par la photodiode qui reçoit une fraction de la lumière émise par l'OLED sur une plage spectrale  $S(\lambda)$  se calcule en intégrant sur l'ensemble du spectre :

$$I_{ph} = \int R(\lambda)S(\lambda)d\lambda \quad (\text{eq.3.2})$$

Lors de la détection par une photodiode, la grandeur délivrée par cette dernière est une tension ( $V_{det}$ ), qui est proportionnel au photo-courant ( $I_{ph}$ ):

$$V_{det} = G \cdot I_{ph} \quad (\text{eq.3.3})$$

où  $G$  est le gain de trans-impédance de l'amplificateur placé derrière la photodiode. Pour la photodiode utilisée (Thorlabs APD430A2) le gain de trans-impédance est  $G = 5$  kV/A. Pour la caractérisation en régime impulsionnel, la photodiode est directement branchée sur un oscilloscope rapide (Tektronix TDS7254, 2.5 GHz) qui fait l'acquisition de la tension  $V_{det}$ .

$$V_{det} = G \cdot F_e \int R(\lambda)\tilde{S}(\lambda)d\lambda \quad (\text{eq.3.4})$$

Le flux optique (visuel) correspondant est:

$$F_v = F_e K_m \int \tilde{S}(\lambda)V(\lambda)d\lambda \quad (\text{eq.3.5})$$

$V(\lambda)$  : spectre de la sensibilité d'œil

$K_m$  : efficacité lumineuse maximale

$K_m = 683$  lm/W

La conversion de l'unité de flux optique énergétique (en Watt) à l'unité visuelle (en lumen) est un facteur constant dépendant du spectre d'émission de l'OLED :

$$f_{e2v} = \frac{F_v}{F_e} = K_m \int S(\lambda)V(\lambda)d\lambda \quad (\text{eq.3.6})$$

Le facteur  $f_{e2v}$  est en unité lm/W.

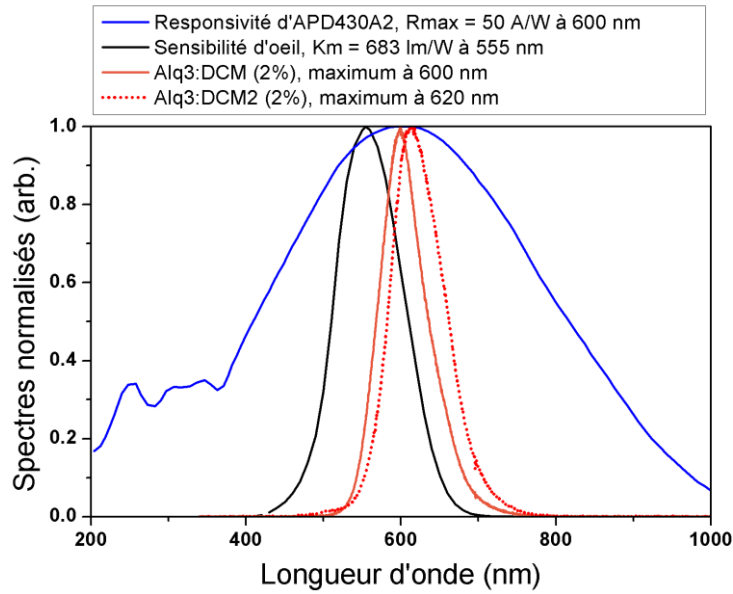


Fig.3. 11 Spectre de sensibilité de l'œil humain, de responsivité de la photodiode APD4302A et les spectres d'émission des émetteurs utilisés

L'émittance lumineuse (énergétique) de l'OLED est calculée à partir du flux lumineux (énergétique) détecté:

$$E_{v,e} = \frac{F_{v,e}}{\eta S} \quad (\text{eq.3.7})$$

$\eta$  : pourcentage de collection du système  
 $S$  : surface de l'OLED

Comme les OLED sont en général des sources lumineuses lambertiennes, la luminance de l'OLED, qui est l'émittance par unité d'angle solide, est donnée par:

$$L_v = \frac{E_v}{2\pi} = \frac{V_{det}}{G} \frac{1}{2\pi\eta S} \frac{K_m \int S(\lambda)V(\lambda)d\lambda}{\int S(\lambda)R(\lambda)d\lambda} \quad (\text{eq.3.8})$$

Le facteur pour calculer la luminance à partir de l'émittance est :

$$f_{E2L} = \frac{L_v}{E_e} = \frac{f_{e2v}}{2\pi} \quad (\text{eq.3.9})$$

Ce facteur est indépendant du pourcentage de collection du système et la taille de l’OLED. Il est également constant pour un spectre donné.

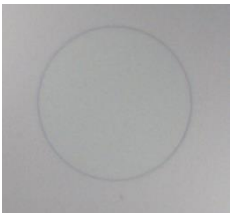


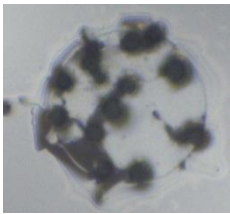
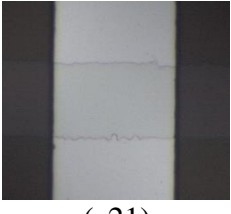
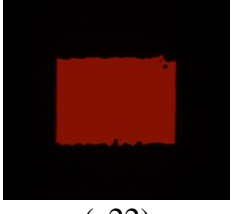
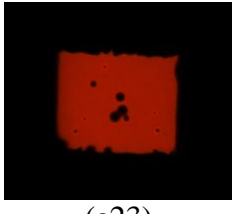
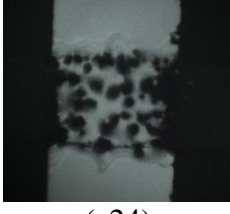
### 3.3.4 Mesure optique de la dégradation des OLED

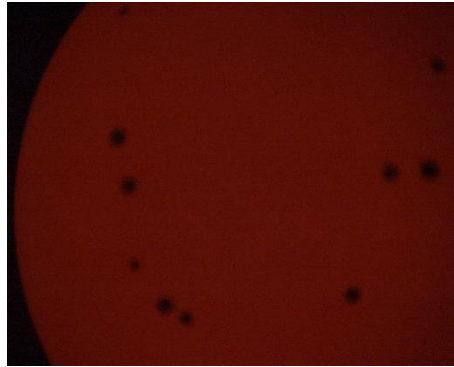
La surface active de l’OLED est un paramètre clef de la mesure optique. Or, le banc de caractérisation optique permet aussi de prendre des images des OLED et donc d’avoir accès à leur surface active réelle éventuellement en tenant compte des parties de l’OLED qui se sont dégradées. Soumettre les OLED à des excitations électriques intenses pose le problème de leur stabilité et de leur dégradation notamment lors des caractérisations à l’air libre et à température ambiante. La question est de savoir si les tailles micrométriques des OLED fabriquées peuvent constituer une difficulté supplémentaire en termes de dégradation. En général, la dégradation des OLED se manifeste essentiellement sous la forme de la diminution progressive de la luminance avec le temps. Cette baisse est concomitante de l’apparition de taches noires [102][103]. La durée de vie des  $\mu$ -OLED que nous avons fabriquées est d’environ 10 heures, lorsqu’elles sont soumises à une faible excitation de 25 mA/cm<sup>2</sup>. Le problème de l’apparition progressive des tâches noires, notamment pendant les mesures doit être pris en compte sérieusement puisque la surface de ces tâches noires peut occuper une surface non négligeable devant celle de la zone active totale de l’OLED. Ceci risque d’entraîner un changement important des caractéristiques électriques et optiques ou d’introduire une dérive dans la mesure.

L’apparition de points noirs est principalement attribuée à des défauts dans le processus de nettoyage et de fabrications et/ou à la présence des poussières microscopiques entre les différentes couches de l’hétéro-structure OLED. La croissance des points noirs est également liée à la présence de l’oxygène qui induit des réactions différentes de celles observées avec la vapeur d’eau :

1. Une oxydation thermique irréversible et progressive de l’électrode à l’interface cathode/organique même lorsque l’OLED est éteinte.
2. Une oxydation de la couche organique située sous la cathode d’aluminium qui conduit à une diminution de l’efficacité des OLED ainsi qu’à un changement de morphologie du matériau organique utilisé.

Dans les deux cas, la croissance des points noirs est très corrélée voire accélérée par l’effet joule. Elle s’accélère donc lorsque l’excitation électrique ou optique est intense [104]. Des photos de  $\mu$ -OLED subissant une dégradation progressive avec l’apparition de points noirs et croissance de leur surface ont été prises au microscope et sont présentées sur la Fig.3. 12.

condition d'observation / type de l'OLED	illuminée par une lampe	allumée par une tension continue (propre)	allumée par une tension continue (avec tâches)	détruite suite à l'application des impulsions de haute tension
$\mu$ -OLED délimitée par résine	 (a11)	 (a12)	 (a13)	 (a14)
$\mu$ -OLED délimitée par l'intersection d'électrodes croisées	 (a21)	 (a22)	 (a23)	 (a24)



(b)

Fig.3. 12 (a11-a24) Sur la première ligne ; Images de  $\mu$ -OLED (taille  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , délimitées par une résine isolante), Sur la deuxième ligne  $\mu$ -OLED (délimitées par l'intersection d'électrodes en deuxième ligne) (b) image d'une  $\mu$ -OLED de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ , fabrication dans le même lot que la  $\mu$ -OLED de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  sans tâches noires).

Pour réduire le nombre de tâches noires, les substrats sont nettoyés en salle blanche en atmosphère contrôlée ISO 8 (100 000 poussières par pied cube). Les substrats sont ensuite insérés dans le bâti d'évaporation via une boîte à gants contenant une atmosphère d'azote où l'humidité est strictement contrôlée ( $< 10 \text{ ppm O}_2$ ,  $< 30 \text{ ppm H}_2\text{O}$ ). La boîte à gants est connectée à la salle blanche par un sas qui est lui-même en atmosphère contrôlée. L'hétérostructure de l'OLED est par la suite déposée sous vide par évaporation thermique. Ainsi la plupart des  $\mu$ -OLED fabriquées sont dépourvues de taches (Fig.3. 12 a, deuxième colonne d'images). Cependant, l'apparition de tâches noires est statistiquement proportionnelle à la taille des  $\mu$ -OLED (Fig.3. 12 b,  $\mu$ -OLED de  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ ). Lorsqu'il y a des tâches noires, l'amplitude maximale des impulsions que peuvent subir les  $\mu$ -OLED, c'est-à-dire l'amplitude

au-delà de laquelle le composant se détruit irréversiblement (tension de claquage) (Fig.3. 12 a quatrième colonne), est d'environ 10 V inférieure à celle d'une  $\mu$ -OLED sans points noirs (Fig.3. 12 les images a13 et a23 par comparaison aux a12 et a22).

Après fabrication, les échantillons sont stockés dans la boîte à gants. Le niveau d'oxygène est inférieur à 10 ppm (partie par million) et le niveau d'humidité est inférieur à 30 ppm. Les échantillons sont ensuite sortis de la boîte à gants et testés un par un à l'air libre et à température ambiante. Pour les  $\mu$ -OLED délimitées par les électrodes, les tests en régime impulsionnel ne durent pas plus que 45 min et la dégradation due à l'atmosphère peut être considérée comme négligeable sur cette durée.

Comme les tâches noires sont des zones qui se comportent comme des circuits ouverts sans passage de courant électrique<sup>[103]</sup>, les densités de courant et les luminances sont calculées en utilisant la surface effective. Celle-ci se calcule à partir de la surface active initiale de l'OLED auquel est soustraite la surface des points noirs. La surface des points noirs est obtenue en faisant l'histogramme de l'image de l'OLED (codés sur 8 bits, valeur entre 0 qui représente le noir absolu et 255 la saturation lumineuse du pixel). Seules les zones dont le nombre de pixels est supérieur à 30 sont prises en compte. D'après l'étalonnage réalisé avec la mire du microscope, chaque pixel correspond à une surface carrée de  $0.32 \mu\text{m} \times 0.32 \mu\text{m}$  sur la  $\mu$ -OLED.

### 3.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la fabrication et la caractérisation de micro-OLED. Il s'agissait de décrire les conditions de fabrication des composants étudiés et de préciser les conditions de leur caractérisation. Deux types de procédés permettent de réaliser des  $\mu$ -OLED avec une capacité parasite minimisée en limitant leurs dimensions soit par un procédé s'appuyant sur une résine isolante (premier procédé) soit par l'intersection d'électrodes croisées (deuxième procédé). Ces procédés ont un effet différent le temps de réponse et donc sur la limite en densité d'excitation que peut supporter chaque type de micro-OLED. Les autres paramètres décrits dans ce chapitre concernent le choix des matériaux de l'hétéro-structure organique et l'effet du diamètre des micro-OLED. Les conditions de caractérisations optiques ont été précisées et discutées.



## Chapitre 4 Résultats expérimentaux et discussions

Ce chapitre qui constitue la dernière étape de notre démarche scientifique est dédié aux résultats expérimentaux et à leurs analyses.

L'objectif principal est de vérifier s'il est possible par excitation électrique en régime impulsionnel d'atteindre des densités d'excitations supérieures aux seuils laser les plus bas de la littérature. Les étapes intermédiaires pour y parvenir correspondent aux études des propriétés électriques, optiques et aux rendements quantiques des  $\mu$ -OLED présentées au chapitre 2.

Ainsi, dans une première étape c'est à dire dans la section 4.1, nous allons étudier la réponse électrique des  $\mu$ -OLED à une excitation électrique impulsionnelle afin de vérifier que leur réponse soit suffisamment rapide et afin de quantifier les densités de courant obtenues. Cette étude se fera en fonction de deux paramètres que sont la durée et l'amplitude des impulsions. Nous ferons le lien entre ces réponses électriques et le modèle ainsi que les simulations pour mieux analyser les résultats.

La deuxième étape présentée dans la section 4.2 consistera à étudier la réponse optique des  $\mu$ -OLED pour quantifier la densité de population des états excités et notamment l'évolution de cette densité de population pendant l'impulsion. Les paramètres de cette étude seront à nouveau la durée et l'amplitude des impulsions. Nous ferons également le lien avec les simulations du chapitre 2 qui ont montré l'importance du temps de montée des impulsions sur la densité des états singulets. Un objectif important de cette partie de l'étude expérimentale est d'identifier à quels moments pendant la durée de l'impulsion, les densités d'excitation sont maximales.

A partir des réponses électriques et optiques il sera alors possible dans une troisième étape (section 4.3) de calculer les rendements quantiques. Le rendement quantique calculé sur la durée de l'impulsion conduit à un rendement moyen, or les simulations prévoient que les réponses électriques et optiques varient au cours de l'impulsion et présentent des maxima. Il sera important alors d'étudier si le rendement varie pendant l'impulsion et au besoin d'essayer de définir s'il existe des moments pendant lesquels le rendement serait maximal.

Enfin, dans la section 4.4, et pour aller jusqu'au bout de notre démarche, nous présenterons nos tentatives pour progresser vers la diode laser organique, avec une expérience de  $\mu$ -OLED en microcavité soumise à l'une des excitations électriques en régime impulsionnel les plus intenses que nous aurons réussie à obtenir.

## 4.1 Étude des propriétés électriques des $\mu$ -OLED

Comme indiqué dans les chapitres précédents, la réalisation de la diode laser organique nécessite de pouvoir atteindre des densités de courant de l'ordre de quelque  $\text{kA}/\text{cm}^2$ . Cela n'est possible qu'en excitation impulsionnelle, puisque les matériaux organiques connus présentent une faible mobilité de charge et une faible conductivité thermique.

La densité de courant maximale que les  $\mu$ -OLED peuvent supporter, est limitée par l'effet joule produit par ce courant <sup>[74]</sup>. Pour limiter l'énergie thermique qui détruit les  $\mu$ -OLED, les impulsions appliquées doivent être les plus courtes possibles. Il apparaît alors important d'étudier outre le paramètre amplitude, l'effet de la durée d'impulsion sur les réponses électriques des  $\mu$ -OLED tout en prenant en compte l'effet de la dimension et du procédé de fabrication sur le temps de réponse de l'OLED.

### 4.1.1 Influence de la durée des impulsions sur la réponse électrique des $\mu$ -OLED

Pour étudier l'influence de la largeur des impulsions sur les caractéristiques temporelles du courant injecté et de l'électroluminescence, nous avons fabriqué deux séries de  $\mu$ -OLED selon les deux procédés détaillés en section 3.1 (dans la première série les OLED sont délimitées par une résine isolante, et dans la deuxième les OLED sont délimitées par les l'intersection d'électrodes croisées).

La première hétéro-structure organique considérée dans cette partie de l'étude est la suivante : ITO (140 nm) / m-MTDATA (30 nm) / NPB (10 nm) / Alq3:DCM (30 nm) / BCP (5 nm) / Alq3 (25 nm) / LiF (1 nm) / Al (150 nm). Les échantillons ont d'abord été caractérisés à tension constante de 60 V avec une largeur d'impulsion variante entre 3 ns et 100 ns. Les réponses électriques et plus particulièrement ici les courants ( $I_{mes}$ ) sont présentés sur la Fig.4. 1. Le signal présente un pic suivi d'une décroissance qui converge vers un plateau, ce qui semble être un régime stationnaire.

On remarque d'après la Fig.4. 1 que le temps nécessaire pour atteindre un état stationnaire est de 30 ns pour les  $\mu$ -OLED délimitées par la résine isolante (Fig.4. 1 a, signaux  $I_{mes}$ ) et de à 10 ns pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection des électrodes (Fig.4. 1 b, signaux  $I_{mes}$ ). Une première conclusion pour la suite des études électriques est qu'il est préférable d'utiliser des impulsions d'une largeur supérieure à 40 ns pour les  $\mu$ -OLED délimitées par la résine isolante et supérieure à 10 ns pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection des électrodes afin d'être sûr de pouvoir atteindre le « plateau ».



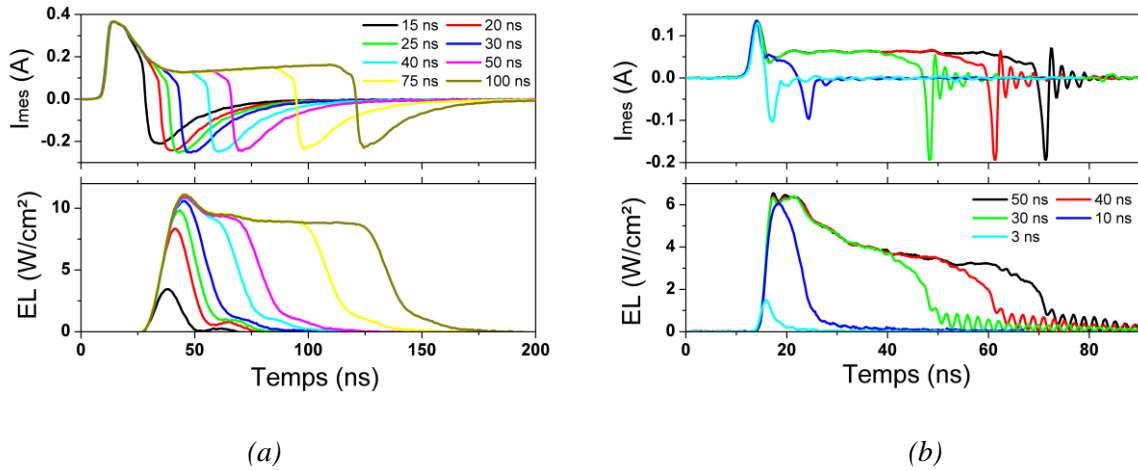


Fig.4. 1 L'évolution temporelle du courant et de la luminance suite à l'injection des impulsions électrique d'amplitude identique (60V) mais de différentes largeurs. (a)  $I_{mes}$  et EL pour une  $\mu$ -OLED délimitée par résine, (b)  $I_{mes}$  et EL pour une  $\mu$ -OLED délimitée par l'intersection d'électrodes croisées

Pour pouvoir nommer et interpréter les réponses électriques, l'allure générale des signaux mesurés  $V_{mes}$  et  $V_{det}$ , est présentée sur la Fig.4. 2. Le plateau du signal  $V_{mes}$  dont la valeur est notée  $V_{st}$  correspond à l'état stationnaire vers lequel converge la décroissance exponentielle qui suit le pic. La durée de la décroissance est  $t_d$ . On observe également des décalages temporels ( $\Delta t_1$ ,  $\Delta t_2$ ) de quelques nanosecondes entre les fronts montants d'excitation et les réponses électriques et optiques sont présents qui correspondent aux temps de propagation des signaux dans les câbles et fibres optiques de mesures. (Section 4.2.3)

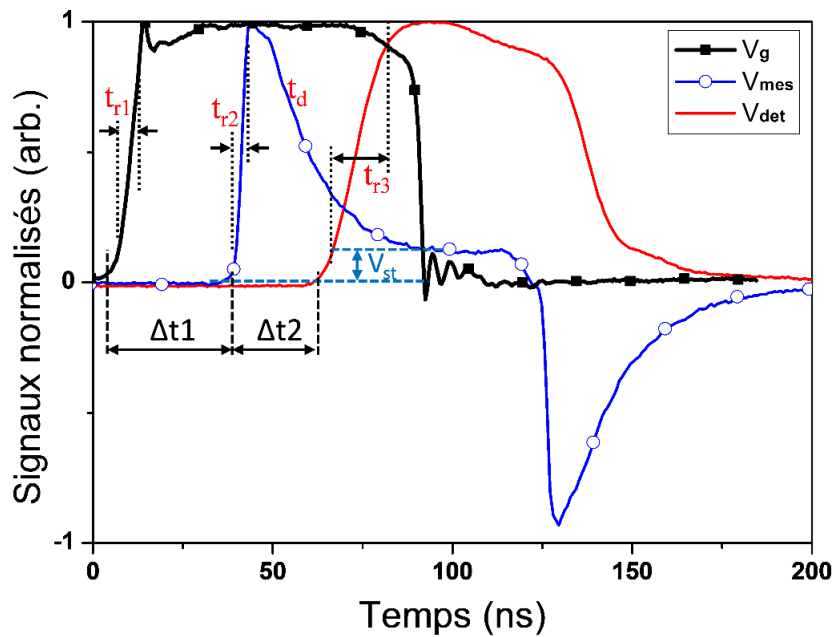


Fig.4. 2 Schéma des signaux  $V_{mes}$  et EL montrant les décalages temporels et les constantes de temps.

Toujours afin de pouvoir comprendre les mesures réalisées et les analyser plus facilement, nous rappelons également le schéma électrique équivalent déjà considéré dans le chapitre 2.

Les réponses électriques des  $\mu$ -OLED sont obtenues à partir des mesures de  $V_{mes}$  qui donne accès au courant total du dispositif ( $I_{mes} = V_{mes} / R_{mes}$ ). A l'état stationnaire le courant effectif c'est à dire le courant traversant la partie émissive de l'OLED ( $I_{org}$ ) est égal à  $I_{mes}$ . Puisque le courant de charge de la capacité  $I_c$  est nul. (Simulations en section 2.1). La tension existante aux bornes de l'OLED ( $V_{org}$ ) est calculée à partir de la tension ( $V_g$ ) appliquée par le générateur d'impulsion de laquelle on soustrait les tensions aux bornes de la résistance de la piste d'ITO et celles de la résistance  $R_{mes}$ .

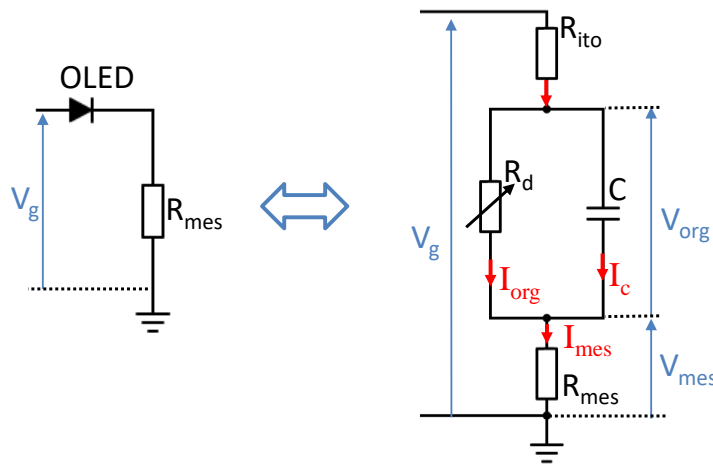


Fig.4. 3 Schéma électrique et les grandeurs considérées

Comme cela a été présenté dans la simulation de la section 2.1, le pic de courant est principalement dû à la charge de la capacité de l'OLED ou de la capacité parasite due à la résine isolante qui délimite les OLED de la première série. Ce courant ne contribue pas à la création des excitons ni aux émissions radiatives. C'est donc bien à partir du courant à l'état stationnaire ( $I_{st}$ ) que pourra être calculé la densité de courant circulant dans l'OLED. C'est ce qui justifie que la largeur des impulsions soit suffisante pour que le courant se stabilise afin de réaliser une mesure donnant accès à la grandeur que nous cherchons à mesurer.

Notons que le deuxième type d'OLED donne accès à des impulsions plus courtes. Cela peut s'illustrer en comparant les réponses des deux types d'OLED. La comparaison montre que le courant électrique  $I_{mes}$  est déterminé par la réponse électrique globale du dispositif. Sur le front montant de l'impulsion le courant qui traverse le dispositif est principalement un courant de charge de la capacité et ne contribue pas à la création des excitons ni aux émissions radiatives puisqu'au démarrage de l'impulsion la capacité se comporte comme un court-circuit. Au fur et à mesure que la capacité se charge, le courant de charge se réduit progressivement et le *courant effectif* c'est-à-dire le courant qui contribue à la création d'excitons, commence à s'établir (cf courbes en pointillé bleu ciel sur la Fig.4. 4). Une capacité plus faible se chargera plus

rapidement et établira un courant effectif plus rapidement. Autrement dit l'augmentation du courant effectif

A noter que si ces dernières  $\mu$ -OLED répondent plus rapidement, elles présentent d'autres inconvénients. L'anode sous forme de piste étroite est résistive et induit une chute de tension. Cela devient d'autant plus problématique que l'amplitude de l'excitation est grande et que la résistance dynamique de l'hétéro-structure organique se réduit au même ordre de grandeur. La résistance des pistes d'ITO limite principalement la dimension minimale du dispositif que l'on peut réaliser avec cette méthode. En effet, la délimitation par la résine isolante permet de réaliser des OLED de dimensions encore plus faibles [105], ce qui est plus difficile à réaliser par la méthode de délimitation par des électrodes croisées. Pour réaliser des OLED plus rapides et plus efficaces, il serait intéressant de trouver un matériau transparent offrant de plus faible résistivité que l'ITO.

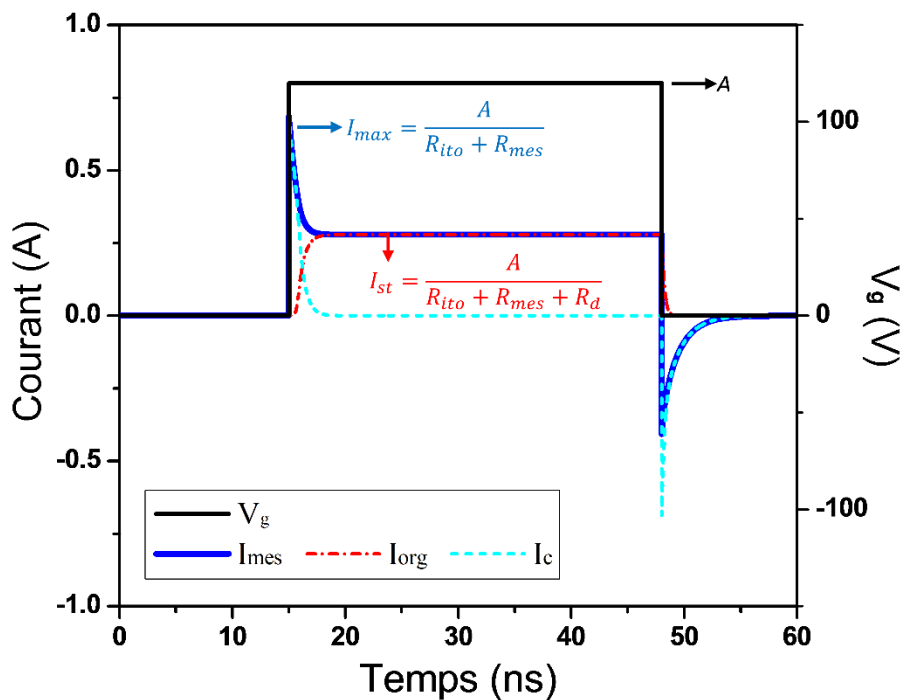


Fig.4. 4 Forme théorique des signaux  $I_{mes}$ ,  $I_{org}$ ,  $I_c$ ,  $V_g$  ( $V_{mes}$  est proportionnel à  $I_{mes}$ )

#### 4.1.2 Influence de l'amplitude des impulsions sur la réponse électrique des $\mu$ -OLED

Afin d'établir les caractéristiques courant-tension des  $\mu$ -OLED en régime impulsionnel à haute tension, nous devons au préalable mesurer les réponses électriques des  $\mu$ -OLED en fonction de l'amplitude des excitations. Nous allons donc fixer ces durées d'impulsion à des valeurs supérieures à celles identifiées dans la section précédente pour nous assurer d'atteindre un état stationnaire, et nous répéterons les mesures en augmentant progressivement l'amplitude

des impulsions à partir de 5 V jusqu'à la tension maximale (soit 160 V, la tension maximale délivrée par le générateur) ou jusqu'à atteindre la tension de claquage de l'OLED;

- Pour les  $\mu$ -OLED délimitées par la résine isolante, la largeur des impulsions est fixée à 75 ns.
- Pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées, la durée des impulsions est de 30 ns.

Les signaux  $I_{mes}$  ainsi mesurés sont présentés sur la Fig.4. 5 c pour les différentes tailles de  $\mu$ -OLED délimitées par une résine isolante. Il est observé que :

- Pour les amplitudes  $< 70$  V, le courant  $I_{mes}$  présente un pic suivi par un état stationnaire stable.
- Au-delà de 70 V, à l'état stationnaire se superpose une rampe de tension qui apparaît comme une montée progressive au cours du temps de la tension  $V_{st}$  et que nous appellerons un « quasi plateau » dans la suite du document (Fig.4. 5 a). Ce phénomène peut être analysé plus en détail au regard des effets thermiques dans l'OLED dans une section suivante.

A partir des réponses temporelles et de  $V_{st}$  nous pouvons calculer le courant  $I_{org}$  ainsi que la densité de courant  $I_{org}/S$  ou  $S$  est la surface active de l'OLED. La Fig.4. 5 c montre que la pente des quasi-plateaux augmente avec l'amplitude de la tension d'excitation.

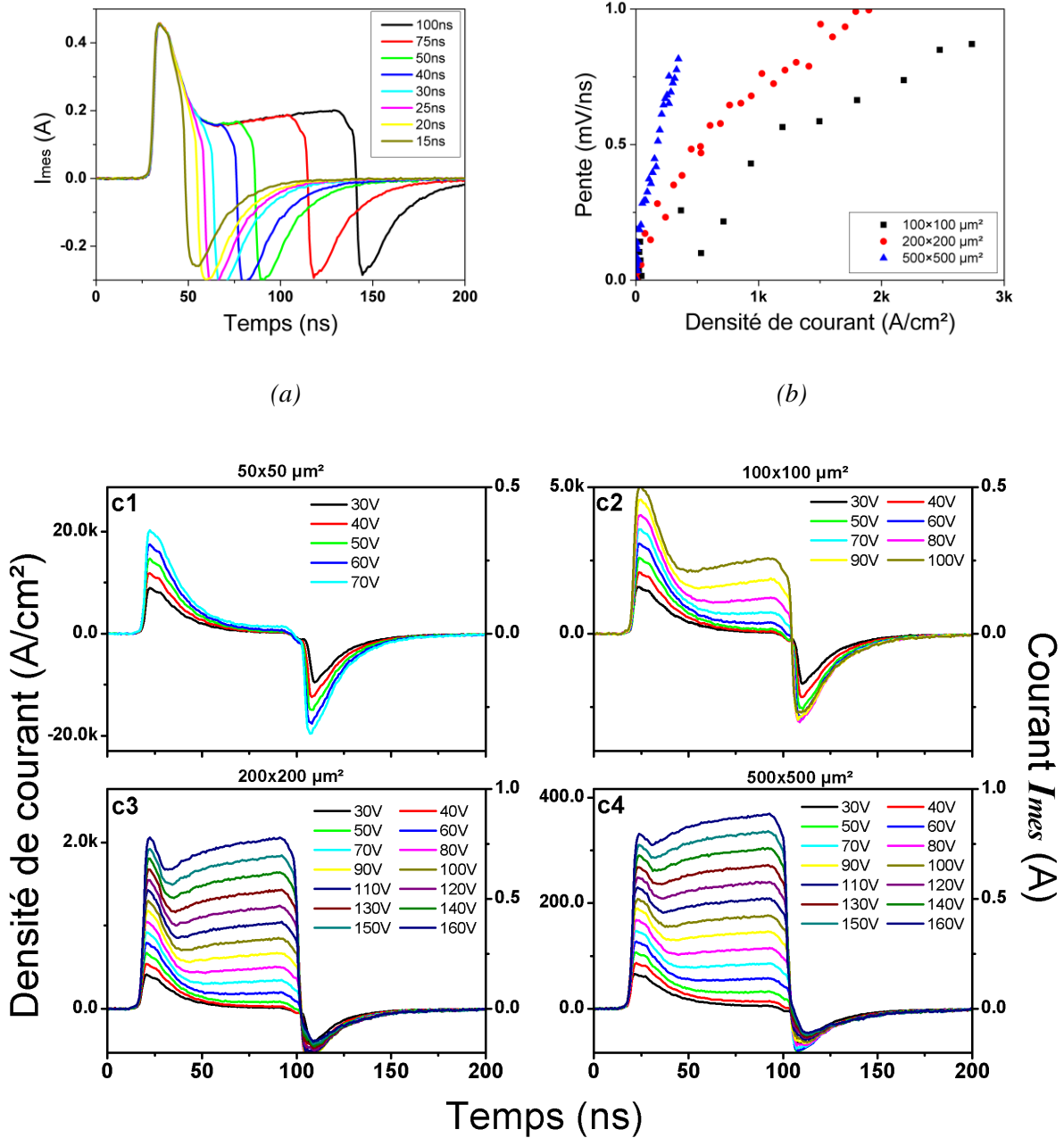


Fig.4. 5 Courant  $I_{mes}$  résolu en temps pour des impulsions dans des  $\mu$ -OLED de différentes tailles délimitées par une résine isolante. (a) Signaux pour différentes largeurs d'impulsion qui montre l'existence d'un quasi plateau (b) Pentés du quasi plateau en fonction de la densité de courant moyenne mesurée sur la même période pour différentes tailles de  $\mu$ -OLED (c) Courant résolu en temps  $I_{mes}$  des quatre  $\mu$ -OLED de différentes tailles  $50 \times 50 \mu m^2$ ,  $100 \times 100 \mu m^2$ ,  $200 \times 200 \mu m^2$  et  $500 \times 500 \mu m^2$  pour différentes amplitudes d'impulsions électriques, l'augmentation est plus significative pour les grandes  $\mu$ -OLED et est invisible pour la  $50 \times 50 \mu m^2$ .

### 4.1.3 Interprétation thermique

Une interprétation possible des quasi-plateaux, s'appuie sur les rappels de la section 1.3 qui montrent que la mobilité de charges dans les matériaux organiques augmente avec la température (eq.1.4). L'application d'une impulsion électrique avec une amplitude importante est alors susceptible d'augmenter la température de l'hétéro-structure organique ce qui conduit à une augmentation de la mobilité de charges et donc également à une augmentation du courant injecté. Sur les signaux  $V_{mes}$  présentés sur la Fig.4. 5 c, nous constatons que l'augmentation de courant  $I_{mes}$  n'est pas présente pour la  $\mu$ -OLED de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ , alors qu'elle l'est pour les  $\mu$ -OLED de taille  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ,  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  et  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ .

Pour analyser quantitativement ce « quasi plateau », nous avons souhaité comparer la pente des « quasi plateaux » des signaux  $V_{mes}$  en fonction de la densité de courant moyenne de chaque impulsion (Fig.4. 5 b). La densité de courant moyenne est calculée en utilisant la valeur moyenne de  $V_{mes}$  pendant les premières 10 nanosecondes des 20 ns de la fin de chaque impulsion. Sur la Fig.4. 5 b la pente du quasi plateau croît linéairement avec la densité de courant au-delà de 2 mV/ns. Les  $\mu$ -OLED de tailles  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ,  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  et  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  présentent des pentes des quasi plateau qui augmentent avec la surface  $S$ . Une interprétation possible de la valeur de la pente plus élevée pour les grandes  $\mu$ -OLED est que l'évacuation de la chaleur y est moins efficace. En effet, si l'effet Joule est proportionnel à la section ( $\pi R^2$ ), l'évacuation de chaleur par conduction se fait par la circonférence ( $2\pi R$ ) de l'OLED de sorte que le rapport section sur circonférence ( $R/2$ ) croît avec la taille de la  $\mu$ -OLED et que l'effet de l'évacuation thermique est moins favorable pour les  $\mu$ -OLED de grande taille. Néanmoins, la Fig.4. 5 b révèle que l'effet n'est pas complètement linéaire et une étude plus approfondie serait nécessaire. On note notamment le travail rapporté par l'équipe d'Adachi sur ce sujet est publié lors de la rédaction de ce mémoire <sup>[106]</sup>.

Il est à noter que cette augmentation linéaire reste toujours faible en valeur absolue puisque inférieure à 1 mV/ns, ce qui permet de négliger la décharge de la capacité (sauf à prendre en compte une capacité plus importante externe). Pendant la fenêtre temporelle qui correspond au quasi plateau, la tension  $V_{mes}$ , augmente tandis que la tension de l'impulsion d'excitation ( $V_g$ ) reste constante. La tension sur l'OLED (ITO compris), c'est à dire ( $V_g - V_{mes}$ ) diminue ainsi que la tension aux bornes de l'hétéro-structure organique, qui est :

$$V_g - \frac{R_{mes} + R_{ito}}{R_{mes}} V_{mes} \quad (\text{eq.4.1})$$

La diminution de la tension aux bornes de la capacité parasite  $C$  entraîne une décharge :

$$I_c = C \frac{dV_{org}}{dt} = C \frac{d}{dt} \left( V_g - \frac{R_{mes} + R_{ito}}{R_{mes}} V_{mes} \right) = - \frac{R_{mes} + R_{ito}}{R_{mes}} C \frac{dV_{mes}}{dt} \quad (\text{eq.4.2})$$

$$I_c < 0 \text{ car } \frac{dV_{mes}}{dt} > 0$$

Le courant de décharge  $I_c$  de la capacité étant négatif, il se décharge dans l’OLED pour venir compenser la chute de la résistance dynamique provoquée par l’augmentation de la mobilité dans l’hétéro-structure organique. L’écoulement des charges à travers l’hétéro-structure organique se poursuit dans la résistance de mesure  $R_{mes}$  de sorte que le au courant total  $I_{mes2}$  est  $I_{mes2} = I_{mes} + I_c$ .

L’augmentation de courant du quasi plateau est également observée pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l’intersection d’électrodes croisées. (Fig.4. 6 a).

Pour apporter des éléments en faveur d’une interprétation due à l’effet thermique dans le composant nous proposons l’expérience complémentaire suivante : Précisons que le système Alq3 : DCMII met en œuvre un transfert d’énergie de type Forster (FRET). Ce FRET provoque un transfert de l’énergie du pic d’émission de l’Alq3 (530nm) vers le pic d’émission du DCMII (615nm) soit environ de 85nm. L’équivalent énergétique de ce décalage en longueur d’onde est dissipé via les modes vibrationnels de chaque molécule du système hôte dopant et avant d’être dégradé en énergie thermique. Si l’augmentation du décalage améliore en général le taux d’émission en réduisant la réabsorption des photons par l’émetteur, il génère en revanche une plus grande perte d’énergie sous forme de chaleur (section 1.2). Pour pouvoir étudier l’électroluminescence de l’OLED avec un courant stable c’est à dire avec des effets thermiques plus faibles, nous proposons d’utiliser un autre composé organique présentant un décalage plus petit.

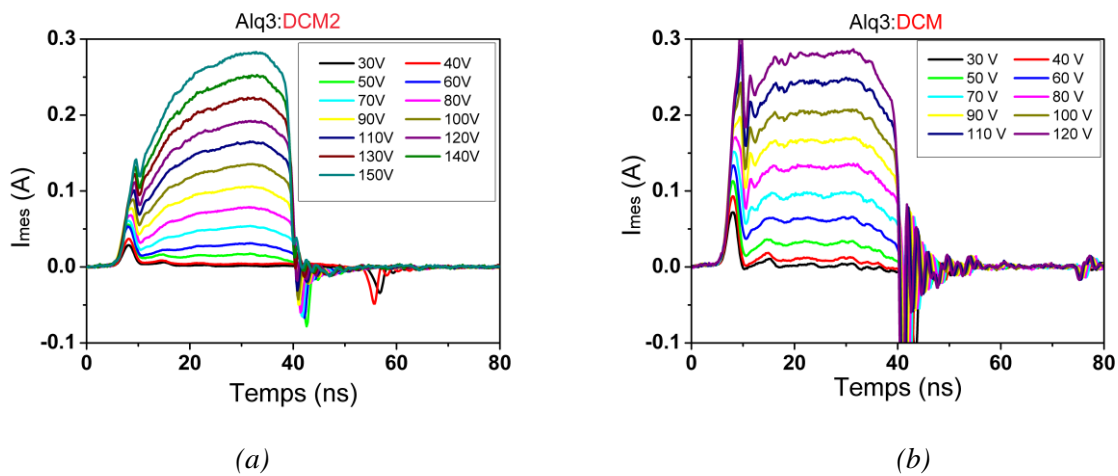


Fig.4. 6 Les signaux  $I_{mes}$  de  $\mu$ -OLED délimitées par l’intersection d’électrodes croisées à base (a) d’Alq3 : DCMII et (b) d’Alq3 : DCM.

Nous proposons donc de comparer les réponses électriques des  $\mu$ -OLED à base d’Alq3:DCMII avec celles de  $\mu$ -OLED à base d’Alq3:DCM. (Fig.4. 6). Les deux dopants se différencient par leur décalage avec le pic d’émission de l’Alq3 : l’émission d’OLED dopée DCMII est centrée sur 615 nm, tandis que celle dopée DCM est centrée sur 600 nm soit un décalage de 70 nm au lieu de 85 nm. Nous avons donc réalisée des OLED à base d’Alq3 : DCM

ayant pour le reste la même hétéro-structure, les mêmes dimensions et le même taux de dopage à 1.8 %.

Les résultats sont présentés sur la Fig.4. 6. On remarque que la  $\mu$ -OLED à base d'Alq3 : DCM présente un effet de quasi-plateau moins marqué comme l'indique l'évolution des pentes des quasi-plateaux en fonction de la densité de courant (Fig.4. 7).

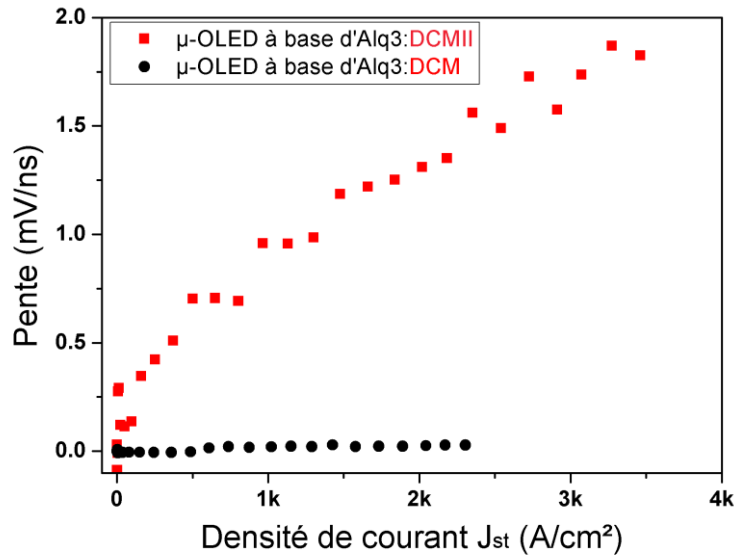


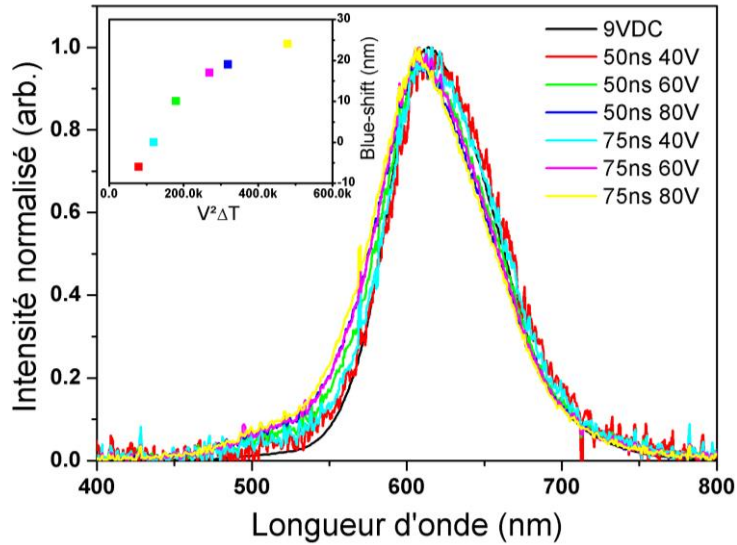
Fig.4. 7 Comparaison de la pente des quasi plateaux de courant des  $\mu$ -OLED à base de DCMII et celles à base de DCM.

L'augmentation de la température du dispositif peut aussi se manifester par un décalage du spectre d'émission. En effet, il est observé que le spectre d'émission se décale vers les courtes longueurs d'onde (bleu) lorsque la température des émetteurs organiques augmente. Ce « blue-shift » est à la fois observé dans l'électroluminescence [107] et dans la photoluminescence [108] des matériaux organiques. Les spectres d'électroluminescence pour des excitations de différentes amplitudes sont présentés sur la Fig.4. 8 a. Les spectres mesurés pour les excitations impulsionnelles sont des intégrations pendant 1 min, soit 600 impulsions. On remarque sur cette figure que le « blue-shift » devient d'autant plus observable quand l'amplitude de l'excitation augmente.

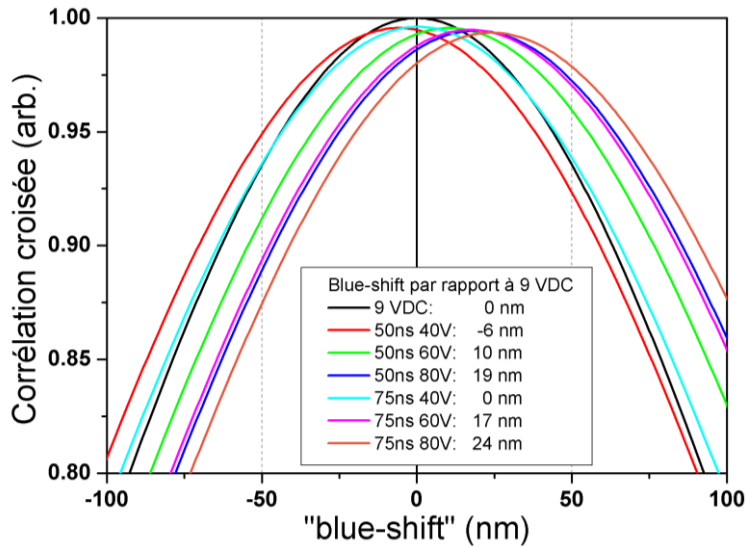
Pour mieux comparer le décalage entre ces spectres, nous avons calculé les corrélations croisées en prenant le spectre relevé suite à une excitation continue de 9 V comme spectre de référence (Fig.4. 8 b). La corrélation croisée est un algorithme qui permet d'identifier des formes similaires baignées dans des bruits. Ainsi, il nous permet de calculer le décalage de spectre par rapport au spectre de référence. Pour une tension continue de 9 VDC, le spectre d'émission est centré sur 613 nm. Le décalage est -6 nm, 10 nm et 17 nm pour des excitations impulsionnelles de largeur de 50 ns et d'amplitude de 40 V, 60 V et 80 V, respectivement. Pour



une excitation de largeur de 75 ns, le décalage est de 0 nm, 17 nm et 24 nm, respectivement. Ce décalage peut indiquer le degré d'augmentation de la température du dispositif. Plus l'excitation est « intense », plus le spectre n'est décalé vers le bleu. Le décalage est donc plus élevé pour les impulsions les plus larges et pour les tensions les plus élevées ( $V^2\Delta t$ ).



(a)



(b)

Fig.4. 8 (a) Spectres d'émission normalisés des  $\mu$ -OLED à base d'Alq3 : DCMII, (b) les corrélations croisées des spectres avec le spectre mesuré à 9 V continu. La corrélation croisée fournit le décalage des spectres en utilisant le spectre mesuré à 9 V en régime continu comme de référence.

A noter que dans les matériaux inorganiques, on observe plutôt un effet de « red-shift » du spectre d'émission lorsque la température augmente. En effet, dans les inorganiques

l'augmentation de la température réduit le gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction et donc diminue l'énergie des photons émis, le spectre d'émission se décale ainsi vers le rouge. D'après G. Wantz <sup>[107]</sup>, le phénomène inverse dans les matériaux organiques est dû à l'activation des états qui conduit à l'élargissement des bandes d'HOMO et de LUMO. Par conséquent, le gap moyen entre les deux bandes est également élargi, ce qui explique le décalage de la longueur d'onde centrale du spectre d'émission vers le bleu.

#### 4.1.4 Caractéristiques courant-tension J(V) $\mu$ -OLED avec un système Hôte dopant Alq3-DCM2

A partir des valeurs de tension plateau  $V_{st}$ , nous calculons la densité de courant  $J_{mes}$  qui traverse les OLED en régime permanent. Nous considérons d'une part des  $\mu$ -OLED délimitées par la résine isolante de tailles de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ,  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ,  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  et  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  et d'autre part des  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées de dimensions  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  et  $200 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Ces mesures sont rassemblées et tracées en fonction de la tension appliquée aux bornes de l'hétéro-structure organique ( $V_{org}$ ) sur la Fig.4. 9.

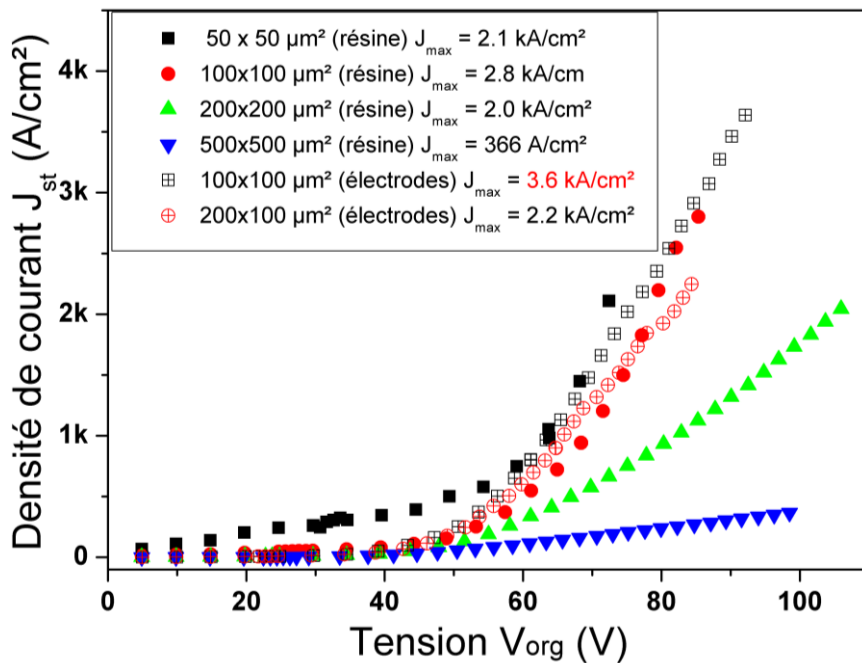


Fig.4. 9 L'évolution de la densité de courant moyenne en état « stationnaire » en fonction de la tension appliquée aux bornes de l'OLED à base d'Alq3 : DCMII

La tension répartie sur l'hétéro-structure de l'OLED,  $V_{org}$ , est calculée en soustrayant de la mesure  $V_{mes}(t)$  la tension répartie sur la résistance d'ITO ( $R_{ito}$ ) et celles aux bornes de la résistance de mesure ( $R_{mes}$ ) :

$$V_{org} = V_g - (R_{mes} + R_{ITO}) \frac{V_{mes}}{R_{mes}} \quad (\text{eq.4.3})$$

- La résistance d'ITO est estimée à environ 45  $\Omega$  pour les  $\mu$ -OLED délimitées par la résine (pistes d'ITO de longueur de 3mm, de largeur 1 mm et d'une résistance)
- Elle est estimée à 150  $\Omega$  pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées (pistes d'ITO de 1 mm, 100  $\mu\text{m}$  et résistance).
- $R_{mes}$  est fixé par construction à 25  $\Omega$ .

La figure 4.5 présente donc 6 caractéristiques pour les 6 différents types d'OLED. Les densités de courant maximales  $J_{max}$  que les  $\mu$ -OLED peuvent supporter avant claquage sont respectivement :

- 2.1 kA/cm<sup>2</sup>, pour les  $\mu$ -OLED délimitées par la résine de taille 50×50  $\mu\text{m}^2$ .
- 2.8 kA/cm<sup>2</sup>, pour les  $\mu$ -OLED délimitées par la résine de taille 100×100  $\mu\text{m}^2$ .
- 1.9 kA/cm<sup>2</sup>, pour les  $\mu$ -OLED délimitées par la résine de taille 200×200  $\mu\text{m}^2$ .
- 366 A/cm<sup>2</sup>, pour les  $\mu$ -OLED délimitées par la résine de taille 500×500  $\mu\text{m}^2$ .

Pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées, nous obtenons les densités de courant maximales avant claquage suivantes :

- 3.6 kA/cm<sup>2</sup> pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées de taille 100×100  $\mu\text{m}^2$
- 2.2 kA/cm<sup>2</sup> pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées de taille 200×100  $\mu\text{m}^2$

La densité de courant maximale est obtenue pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées de taille 100×100  $\mu\text{m}^2$ . Il s'agit des  $\mu$ -OLED qui présentent le temps de réponse le plus court et donc la capacité parasite la plus faible. Les meilleures performances électriques sont donc obtenues parmi les OLED de plus petites tailles. Cette tendance se traduit aussi sur la pente de la caractéristique. En effet, la pente de la caractéristique  $J(V)$  pour les derniers points de mesure augmente lorsque la taille de l'OLED diminue ce qui correspond à une réduction plus rapide de la résistance dynamique.

La densité de courant de 3.6 kA/cm<sup>2</sup> est le résultat le plus élevé de la littérature sans équivalent à ce jour. En effet, S. R. Forest a rapporté en 2000 un maximum de 300 A/cm<sup>2</sup> avec des impulsions électrique de 10  $\mu\text{s}$  dans des OLED utilisant le système hôte dopant Alq<sub>3</sub> : DCM [77]. En 2002 A. J. Heeger a rapporté une OLED réalisée par voie liquide présentant une luminance de 0.26×10<sup>6</sup> cd/cm<sup>2</sup> et une densité de courant de 10 A/cm<sup>2</sup> avec des impulsions de 10  $\mu\text{s}$  [71]. En 2005 C. Adachi et al ont présenté des  $\mu$ -OLED vertes déposées sur différents substrats présentant des conductivité thermiques différentes permettant une densité de courant maximale de 1163 A/cm<sup>2</sup> avec des impulsions de 5  $\mu\text{s}$  de durée et 23 ns de temps de montée [74]. En 2011 K. Leo et al. ont présentés des  $\mu$ -OLED de 100×100  $\mu\text{m}^2$  délimitées par intersection des électrodes croisées utilisant le système hôte-dopant Alq<sub>3</sub>:DCM et soumise à des excitations électriques de 10 ns de temps de montée et de 50 ns de durée d'impulsion permettant d'atteindre une densité de courant maximale de 800 A/cm<sup>2</sup> [38]. Le dernier exemple date de 2015,

réalisé par le groupe d'Adachi au Japon, avec des OLED de 50 nanomètres de large et 1mm de long permettant d'atteindre 2.8 kA/cm<sup>2</sup> avec des impulsions de durée 5  $\mu$ s pulse <sup>[105]</sup>.

La densité de courant maximale que l'OLED peut supporter, au-delà de laquelle cause le claquage du composant, est déterminée par l'efficacité d'évacuation de chaleur par rapport au réchauffement amené par les impulsions d'excitation <sup>[74]</sup>. C'est pourquoi les plus petites  $\mu$ -OLED permet d'atteindre des densités de courant plus élevée et cela avec des impulsions d'excitation plus courtes. Il existe un incohérent, la  $\mu$ -OLED de 50×50  $\mu$ m<sup>2</sup> délimitée par la résine. En effet, c'est une  $\mu$ -OLED qui ne présente pas d'effet thermique. Cela implique que l'effet thermique a un impact positif sur l'injection de courant.

#### 4.1.5 $\mu$ -OLED avec un système Hôte-dopant Alq3-DCM

La même méthode d'analyse est appliquée pour tracer la caractéristique courant-tension des  $\mu$ -OLED à base d'Alq3:DCM. En remplaçant le DCM2 par du DCM, l'état stationnaire qui présente moins de variation sur la partie permanente de la réponse (voir la section 4.1.3) permet de mesurer avec précision pendant l'état stationnaire le courant qui traverse l'hétéro-structure organique.

La densité de courant maximale est toujours plus élevée dans la  $\mu$ -OLED de plus petite taille :

- 2.3 kA/cm<sup>2</sup> pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées de taille 100×100  $\mu$ m<sup>2</sup>
- 2.0 kA/cm<sup>2</sup> pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées de taille 200×100  $\mu$ m<sup>2</sup>

D'après la Fig.4. 10, les caractéristiques courant-tension obtenues sont très similaires malgré les changements de taille. Ce résultat avec le DCM contraste avec les résultats obtenus avec le DCM2 pour lesquels les caractéristiques dépendaient de la taille des  $\mu$ -OLED. Il contraste également avec des densités de courant relativement plus faibles qui incitent à penser que l'effet thermique peut être bénéfique pour maximiser la densité de courant.

En échelle logarithmique, la caractéristique  $J_{st} - V_{org}$  montre deux régimes différents avec une loi de puissance de type :

$$J_{st} \propto V_{org}^m \quad (\text{eq.4.4})$$

L'indice de la loi de puissance est ici  $m = 6.7$  aux faibles tensions ( $V_{org} < 50$  V), et  $m = 3.0$  aux hautes tensions.

Ce changement d'indice implique un changement du mécanisme de transport de charges dans les matériaux organiques. La réduction de l'indice  $m$  signifie la réduction de la densité

d'états des pièges, qui sont remplis lorsque la tension appliquée est élevée. En l'absence de pièges, la dépendance doit être quadratique ( $m = 2$ ) ce qui correspond au régime SCLC (Courant limité par les charges d'espace) [21]. Dans ce régime, la mobilité de charges peut être calculée en utilisant l'équation eq.1.5 (présenté dans la section 1.3).

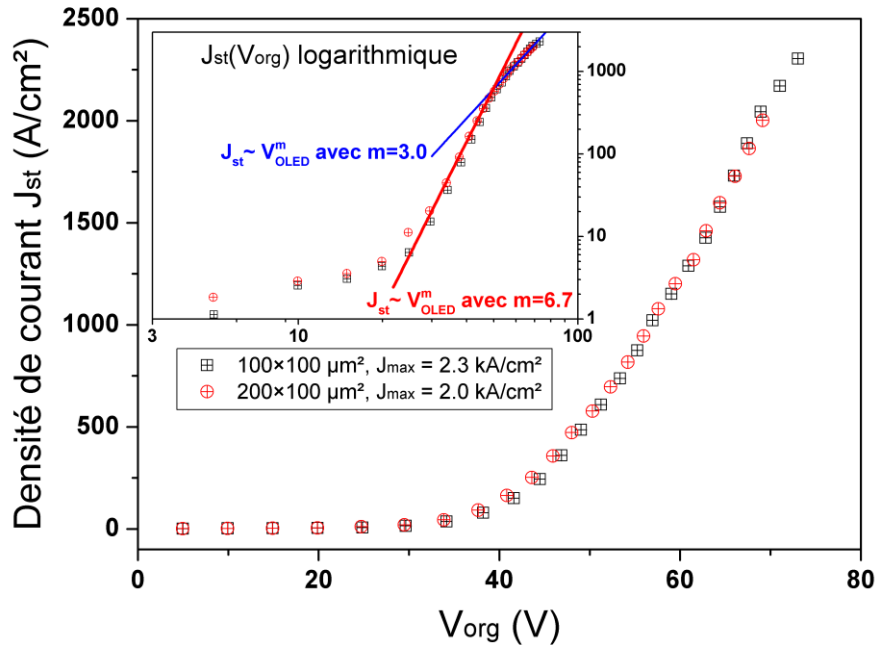


Fig.4. 10 Caractéristique de courant-tension des  $\mu$ -OLED délimitées par électrodes à base d'Alq3 : DCM. La même caractéristique présentée en échelle logarithmique est insérée.

Une première conclusion sur les caractérisations électriques est que nous avons pu obtenir des densités de courant maximales de l'ordre de 2 kA/cm<sup>2</sup> avec une pointe à 3.6 kA/cm<sup>2</sup> pour des  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection des électrodes croisées de taille 100×100μm<sup>2</sup> ce qui constitue un record mondial. Reste à savoir si ces densités d'excitation électriques sont converties efficacement en photons et si les densités de photons ainsi obtenues sont à la hauteur des seuils laser les plus faibles identifiés dans la littérature. Nous allons pour cela nous intéresser aux propriétés optiques des  $\mu$ -OLED.

## 4.2 Étude des propriétés optiques des $\mu$ -OLED

Pour étudier les propriétés optiques des  $\mu$ -OLED nous allons procéder en deux étapes. Tout d'abord nous étudierons les réponses optiques en fonction de la durée et de l'amplitude de l'impulsion, d'où nous pourrions extraire en deuxième étape les performances optiques puis les densités d'excitation.

### 4.2.1 Réponses optiques des $\mu$ -OLED

#### 4.2.1.1 Influence de la durée des impulsions sur la réponse optique

Comme dans la partie précédente concernant l'aspect électrique, nous étudions d'abord l'influence de la durée des impulsions en comparant les deux types de  $\mu$ -OLED de la même taille.

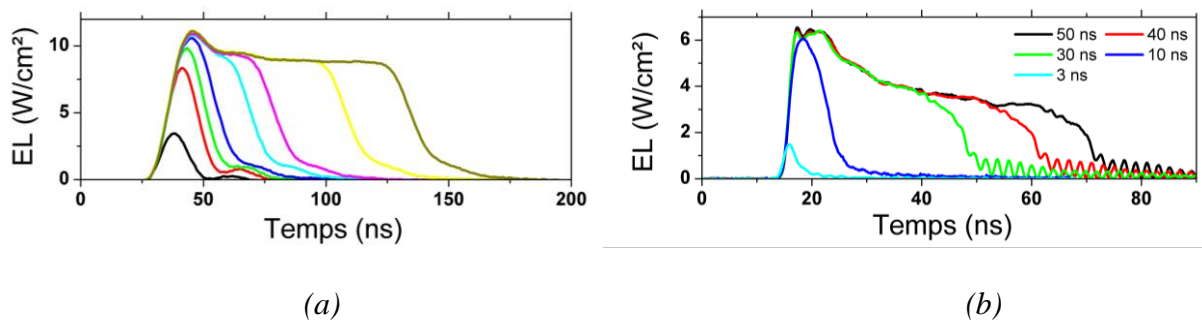


Fig.4. 11 L'évolution temporelle de la luminance suite à l'injection des impulsions électriques d'amplitude identique (60V) mais de différentes largeurs. (a)  $\mu$ -OLED délimitée par la résine isolante (b)  $\mu$ -OLED délimitée par l'intersection d'électrodes croisées

Sur la Fig.4. 11 nous avons observé que l'EL présente un pic suivi d'une décroissance rapide. Ce pic d'EL commence à diminuer si la largeur des impulsions est inférieure à une certaine valeur. Nos objectifs nous amène à nous intéresser aux valeurs crêtes d'électroluminescence, qui correspondent aux densités de population d'excitons maximales. Le pic d'EL augmente avec la largeur de l'impulsion lorsque la durée de cette dernière est inférieure à 30 ns dans le cas de la  $\mu$ -OLED délimitée par la résine et à 10 ns dans le cas de la  $\mu$ -OLED délimitée par les électrodes. Au-delà de ces deux valeurs, le pic d'EL est stable quelle que soit la durée de l'impulsion.

Nous avons vu au paragraphe 4.1.1 que le courant effectivement injecté dans l'OLED atteint son régime stationnaire lorsque l'impulsion électrique a une largeur de 30 ns dans le cas de  $\mu$ -OLED délimitées par la résine et de 10 ns dans le cas des  $\mu$ -OLED délimitées par croisement d'électrodes. C'est ce courant effectif qui contribue à la création des excitons et

donc à l'émission de la lumière. En dessous de ces deux valeurs (30 ns pour les OLED délimitées par de la résine isolante et 10 ns dans le cas des  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection des électrodes croisées) l'impulsion n'est pas suffisamment large pour que le courant effectif et donc l'électroluminescence puissent atteindre leur niveau maximum (Fig.4. 11 a et b) Cela correspond à l'état stationnaire observé au paragraphe 4.1.1 sur les courbes de l'évolution temporelle des  $\mu$ -OLED. Cette explication est basée sur la constante de temps des  $\mu$ -OLED. A l'image d'un filtre du premier ordre dont le module de la réponse se réduit pour des fréquences d'excitation supérieure à la fréquence de coupure, nos  $\mu$ -OLED ne répondent pas de façon optimale lorsque la durée de l'impulsion d'excitation est inférieure à la constante de temps du composant. Ceci confirme encore une fois l'importance d'être en mesure de réaliser des  $\mu$ -OLED présentant de faibles capacités.

#### 4.2.1.2 Influence de l'amplitude des impulsions sur la réponse optique

Considérons maintenant l'effet de l'amplitude de la tension d'excitation sur la réponse optique et l'électroluminescence.

Dans cette partie, les études ont été effectuées sur des  $\mu$ -OLED à base Alq3 : DCM de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  délimitées par l'intersection d'électrodes croisées. La durée d'excitation a été fixée à 30 ns. Les réponses électriques et optiques, c'est à dire les signaux correspondant respectivement au courant  $I_{mes}$  et à l'électroluminescence  $EL$  sont présentés sur la Fig.4. 12. Quelle que soit la tension d'excitation, la réponse électrique  $I_{mes}$  présente, comme nous l'avons déjà vu à la section précédente, un pic suivi par une décroissance exponentielle qui converge vers un plateau (état stationnaire) ou un quasi plateau. L'électroluminescence quant à elle présente une réponse qui dépend de l'amplitude de la tension d'excitation.

Pour des faibles tensions d'excitation ( $< 45 \text{ V}$ ), le signal de l'électroluminescence ne présente pas de pic. Lorsque la tension est plus élevée ( $> 45 \text{ V}$ ), un pic d'EL commence à apparaître. Pour des tensions supérieures à 60V un pic d'électroluminescence marqué et étroit existe dont la valeur crête ne varie quasiment plus avec l'amplitude de la tension d'excitation. Cependant, nous avons remarqué dans la Fig.4. 12 que quelle que soit la tension d'excitation, le courant  $I_{mes}$  présente toujours un pic au début, suivi par un creux et un plateau (état stationnaire). Cela confirme qu'il n'y a pas de corrélation linéaire entre le pic d'émission et le pic de courant. D'après les simulations présentées dans le deuxième chapitre (section 2.2), ce pic d'électroluminescence est attribué à un pic de densité des états singulets au début de l'injection de courant et qui chute rapidement par la suite en raison des annihilations bimoléculaires, notamment STA et SPA. En effet, en raison des absorptions par les états triplets et les polarons qui s'accumulent sur toute la durée de l'impulsion électrique, l'électroluminescence à la fin des impulsions ne peut pas augmenter significativement avec l'augmentation de l'intensité de l'excitation électrique tandis que l'amplitude du pic d'électroluminescence en début d'impulsions peut croître significativement. Ce pic d'électroluminescence est suivi d'une décroissance exponentielle. Comme cela été montré par simulation dans le chapitre 2, c'est l'absorption par les états triplets et les polarons qui produit

cette décroissance. Ainsi pour pouvoir maximiser le pic d'électroluminescence, il apparaît important de pouvoir injecter rapidement le maximum de courant dans l'OLED avant que l'accumulation des états triplets ne s'établisse en un régime permanent et ne cause la décroissance du pic d'EL. Le paramètre électrique permettant de caractériser cette « rapidité d'injection » est le temps de montée. Nous avons donc ici une confirmation expérimentale de l'importance du paramètre clef qu'est le temps de montée et qui justifie à posteriori les démarches menées pour réduire les capacités parasites dans les OLED.

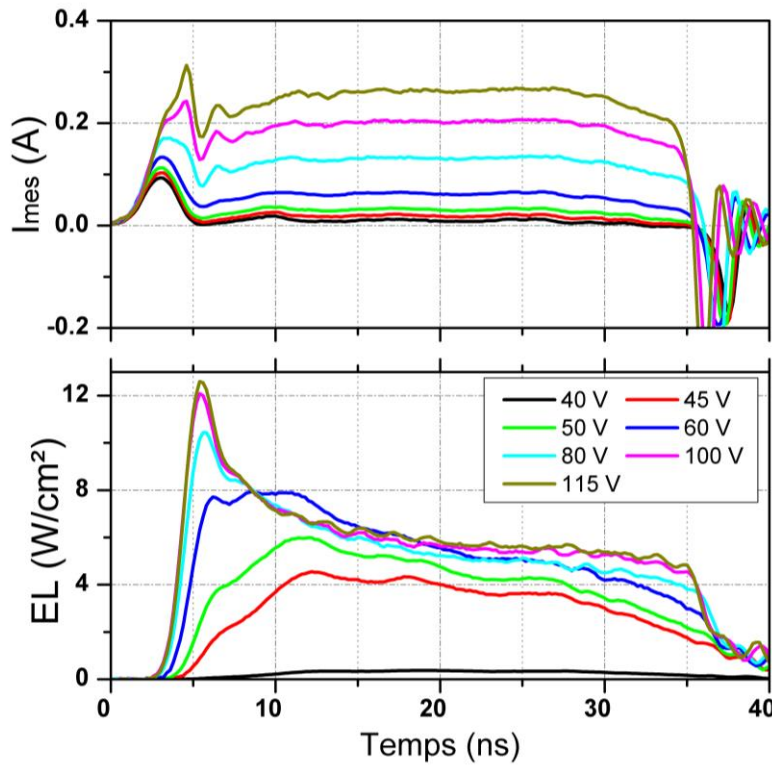


Fig.4. 12 Réponses électriques et optiques (signaux d' $I_{mes}$  et d'EL) pour une  $\mu$ -OLED de  $100 \times 100 \mu m^2$  délimitées par l'intersection d'électrodes croisés utilisant le système hôte-dopant Alq3:DCM.

#### 4.2.1.3 Performances optiques des $\mu$ -OLED à base d'Alq3 : DCM

La valeur maximale d'EL, représentée par l'émittance ( $W/cm^2$ ) et la luminance ( $Cd/m^2$ ), en fonction de la densité de courant  $J_{st}$  sont présentées sur la Fig.4. 13. L'émittance est proportionnelle à la luminance avec un facteur de 59  $Cd/W$  pour les OLED à base d'Alq3 : DCM, (cf section 3.3.3.) En augmentant la tension des impulsions jusqu'au claquage des  $\mu$ -OLED, nous avons pu obtenir des émittances instantanées maximales de :

- 12.6  $W/cm^2$  avec des  $\mu$ -OLED de  $100 \times 100 \mu m^2$  délimités par l'intersection des électrodes croisées en utilisant des impulsions de 115 V
- 14.3  $W/cm^2$  avec des  $\mu$ -OLED de  $200 \times 100 \mu m^2$  délimités par l'intersection des électrodes croisées en utilisant des impulsions de 120 V



Ces deux valeurs d'émittances instantanées correspondent, respectivement, à des luminances instantanées de  $6.7 \times 10^6$  cd/m<sup>2</sup> et  $8.4 \times 10^6$  cd/m<sup>2</sup>. Ces valeurs sont entre 2 et 3 ordres de grandeur plus importants que la luminance en régime continu qui est typiquement de l'ordre de  $10^4$  cd/m<sup>2</sup> pour les OLED rouges. Elles se situent parmi les plus hautes valeurs de la littérature.

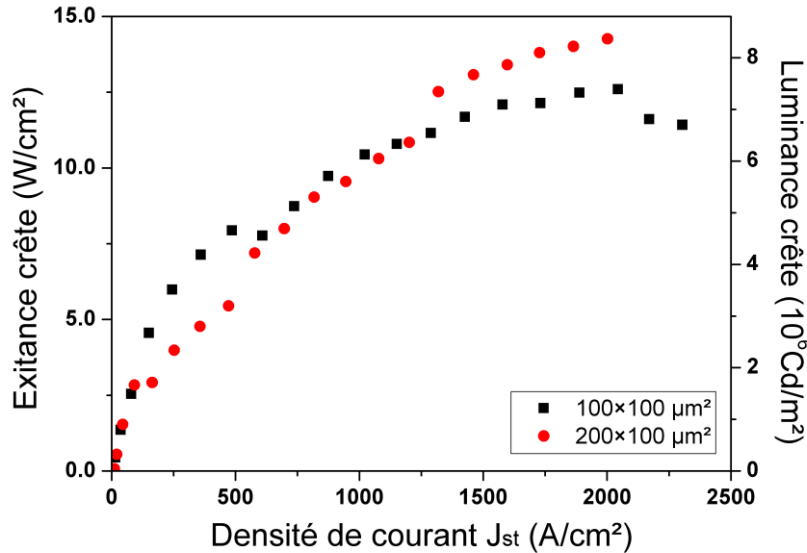


Fig.4. 13 La valeur crête de l'émittance et de la luminance en fonction de la densité de courant dans une  $\mu$ -OLED délimitée par l'intersection d'électrodes croisées à base d'Alq3 : DCM

A noter que les luminances maximales ne sont pas nécessairement mesurées pour les densités de courant maximales soit :

- 2.1 kA/cm<sup>2</sup>, pour les  $\mu$ -OLED délimitées par la résine de taille  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  avec une luminance maximale de  $1.2 \times 10^6$  cd/m<sup>2</sup> (3.2 W/cm<sup>2</sup>)
- 2.5 kA/cm<sup>2</sup>, pour les  $\mu$ -OLED délimitées par la résine de taille  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  avec une luminance maximale  $1.7 \times 10^6$  cd/m<sup>2</sup> (4.5 W/cm<sup>2</sup>)
- 1.9 kA/cm<sup>2</sup>, pour les  $\mu$ -OLED délimitées par la résine de taille  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  avec une luminance maximale de  $2.7 \times 10^6$  cd/m<sup>2</sup> (6.9 W/cm<sup>2</sup>)
- 366 A/cm<sup>2</sup>, pour les  $\mu$ -OLED délimitées par la résine de taille  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  avec une luminance maximale de  $1.9 \times 10^6$  cd/m<sup>2</sup> (5.0 W/cm<sup>2</sup>,  $J_{st}$  maximale limitée par le générateur, potentiellement plus élevé)
- 2.7 kA/cm<sup>2</sup> pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées de taille  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  avec une luminance maximale de  $2.4 \times 10^6$  cd/m<sup>2</sup> (6.3 W/cm<sup>2</sup>)
- 2.2 kA/cm<sup>2</sup> pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées de taille  $100 \times 200 \mu\text{m}^2$  avec une luminance maximale de ou  $2.7 \times 10^6$  cd/m<sup>2</sup> (7.2 W/cm<sup>2</sup>)

## 4.2.2 Mobilité apparente des charges

Notons que la faible mobilité de charges à priori introduit un délai de propagation significatif qui se traduit par un décalage entre le signal d'excitation électrique et le signal d'*EL*. La capacité de l'OLED introduit quant à elle un temps de réponse sur le courant  $I_{mes}$ , qui correspond à une constante de type RC). Si le décalage temporel n'a pas d'incidence sur le mécanisme d'électroluminescence puisque la propagation n'est pas interrompue, en revanche une durée d'impulsion largement inférieure au temps de réponse de l'OLED ne permet pas de construire une réponse correcte pour l'électroluminescence comme nous l'avons rappelé dans la section précédente. Avec des impulsions plus courtes que le temps de réponse du composant, l'amplitude de la réponse de l'EL est atténuée sur le modèle d'un système du premier ordre dont l'amplitude est coupée au-delà de la fréquence de coupure. Etant donné que les  $\mu$ -OLED à base d'Alq3 : DCMII présente des effets thermiques (section 4.1.3) qui peuvent influencer la mobilité de charges, nous avons utilisé les  $\mu$ -OLED à base d'Alq3 : DCM pour cette étude.

L'estimation de la mobilité des charges a une grande importance pour les matériaux organiques car elle est directement liée au taux de recombinaisons des charges (eq.1.9 dans la section 1.4.4). Le transport des charges dans les matériaux organiques est un processus lent, provoquant un délai entre l'instant d'injection des charges et le début de la recombinaison qui peut être important. Par conséquent, l'émission de l'électroluminescence est retardée, typiquement, de quelques nanosecondes par rapport à l'injection du courant électrique auquel il faut rajouter la durée de vie des photons. La mobilité des électrons est par définition proportionnelle à la vitesse de déplacement des électrons (section 1.3). En faisant abstraction de la durée de vie des photons, et en utilisant le délai d'émission,  $t_d$ , qui est le temps nécessaire pour que les deux types de charges injectées des deux côtés de l'OLED se recombinent dans la couche d'émission en traversant l'hétéro-structure de l'OLED, nous pouvons calculer la vitesse moyenne de déplacement et définir la *mobilité apparente* par :

$$\mu_a = \frac{v_d}{F} = \frac{v_d}{V_{org}/L} = \frac{L^2}{V_{org}t_d} \quad (\text{eq.4.5})$$

$F$  : champ électrique appliqué sur l'hétéro-structure organique

$V_{org}$  : tension électrique sur la couche organique

$L$  : épaisseur totale de l'hétéro-structure organique

D'après l'équation eq.4.5, le temps de déplacement est court pour les matériaux dont la mobilité de charges est élevée. La contribution la plus importante à la mobilité apparente ( $\mu_a$ ) est principalement déterminée par la couche de plus faible mobilité, c'est-à-dire la couche d'émission. Dans une définition plus fine, il faut tenir compte du fait que la mobilité est différente pour chaque couche organique et entre les électrons et les trous. En première approximation nous considérons ici la mobilité moyennée sur l'ensemble de l'hétéro-structure organique pour les deux types de charges. Pour calculer  $\mu_a$ , le temps de déplacement est mesuré par le décalage entre l'électroluminescence *EL* et  $V_{mes}$ , une fois qu'il a été fait abstraction des délais de propagation dans les câbles et fibres optiques de mesures. Étant donné que les formes

de ces signaux sont très différentes et changent pour différentes amplitudes d'impulsions d'excitation, nous définissons arbitrairement le début d'un signal par l'instant où l'intégration du signal atteint 1 % de l'intégration sur toute la durée de la mesure. L'intégration permet de réduire les bruits électroniques qui varient aléatoirement en fonction du temps et nous fixons arbitrairement 1% comme le seuil de détection. La mobilité de charges ainsi calculée en fonction du champ électrique appliqué est présentée sur la Fig.4. 14. Nous obtenons des mobilités qui varient entre  $2.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V/s}$  et  $8.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V/s}$  lorsque la racine carrée du champ électrique augmente de  $1600 \text{ (V/cm)}^{0.5}$  à  $2800 \text{ (V/cm)}^{0.5}$  (la tension aux bornes de l'OLED passe de 25 V à 78 V). Cette valeur est d'un ordre de grandeur plus grand que la mobilité des électrons dans Alq3 aux faibles tensions, soit  $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V/s}$  [76]. Dans l'encart de la Fig.4. 14, le délai entre les deux signaux se réduit de 14 ns à 1.7 ns lorsque la tension aux bornes de l'hétéro-structure organique passe de 20 V à 75 V. Cette décroissance s'opère de façon asymptotique et 1.7 ns représente le temps minimum pour que les deux types de charges, injectées respectivement de l'anode et de la cathode, se rencontre dans la couche d'émission.

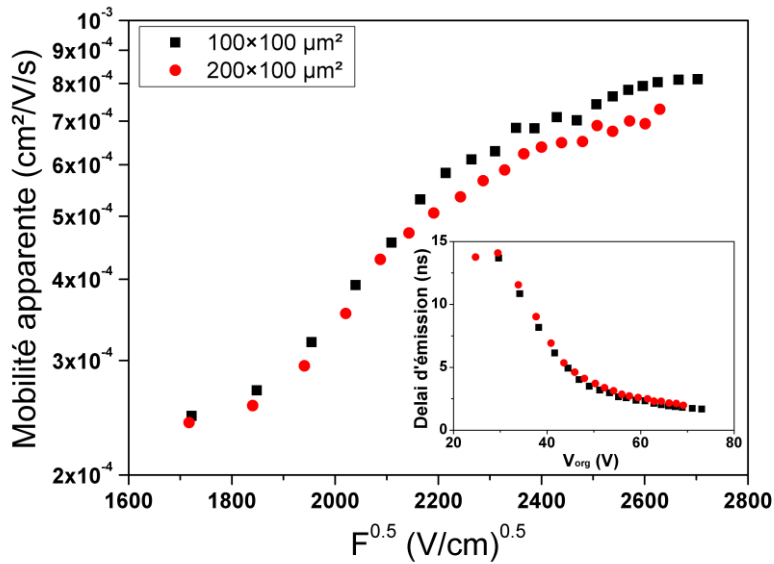


Fig.4. 14 Mobilité de charges apparentes en fonction de la racine carrée du champ électrique.  
Insertion : délai d'émission en fonction de la tension

Une première conclusion sur la mobilité des charges montre qu'elle augmente d'un facteur 3 entre 20 V et 75 V ce qui est un argument non seulement en faveur de la réduction de la résistance dynamique de l'hétéro-structure organique mais qui permet d'espérer une augmentation des taux de recombinaisons des charges de façon radiatives à haute tension en vertu de l'équation eq.1.9 dans la section 1.4.4.

### 4.2.3 Pic de densité de population de singulets obtenu expérimentalement

D'après les simulations présentées dans le deuxième chapitre (section 2.2), la densité de population des états singulets présente pour des temps de réponse courts, un pic au début de l'injection de courant et chute rapidement par la suite en raison des annihilations bimoléculaires, notamment STA et SPA. Cette caractéristique est observable par les mesures résolues en temps de l'électroluminescence (section 4.2.1). Dans cette partie, nous discutons uniquement des  $\mu$ -OLED à base d'Alq3:DCM pour que l'effet thermique soit négligeable.

Rappelons que l'objectif est d'étudier les OLED lorsqu'elles sont soumises à de très hautes densités de courant et d'estimer la possibilité de réaliser la diode laser organique. Pour ce faire nous souhaitons calculer la densité de population de d'excitons singulets équivalente.

D'une manière générale, en négligeant l'absorption optique par les triplets et les polarons, la densité de photon ( $N_{ph}$ ) produit par les excitons singulets est:

$$\frac{dN_{ph}}{dt} = \frac{S_1}{\tau_S} \quad (\text{eq.4.6})$$

$\tau_S$  : durée de vie d'excitons singulets  
 $S_1$  : densité de population de singulets

La densité de photon est proportionnelle à l'énergie rayonnée ( $Q_e$ ) à la sortie du dispositif. Cette dernière est liée à l'émittance ( $E_e$ ) que nous avons mesurée par une photodiode. En supposant un rayonnement isotrope, la densité de photon s'écrit :

$$N_{ph} = \frac{Q_e}{\eta h\nu d_{em} A_{em}} = \frac{\int E_e dt}{\eta h\nu d_{em}} \quad (\text{eq.4.7})$$

$\eta$  : taux d'extraction de lumière  
 $h\nu$  : énergie du photon  
 $d_{em}$  : épaisseur de l'EML  
 $A_{em}$  : surface d'émission

En combinant les deux équations eq.4.3 et eq.4.2, on obtient la densité de population d'excitons singulets qui est proportionnelle à l'émittance:

$$S_1 = \frac{E_e \tau_S}{\eta h\nu d_{em}} \quad (\text{eq.4.8})$$

Dans nos calculs, nous considérons l'énergie du photon à la longueur d'onde centrale du spectre d'émission car ce dernier est quasiment symétrique. D'après l'équation eq.4.4, le pic d'émittance de 14.3 W/cm<sup>2</sup> mesuré, précédemment, correspond à un pic de densité de

population des excitons singulet de  $3.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur est supérieure à la densité de population de singulets estimée avec un des plus bas seuils lasers rapportés dans la littérature qui est de  $8.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  [109] (voir la section 2.3.4 du chapitre 2). C'est-à-dire, si un tel niveau d'excitation peut être réalisé dans une  $\mu$ -OLED placée dans une cavité laser à très faible seuil, Il est possible d'espérer déclencher l'effet laser. L'hypothèse considérée ici est que l'absorption optique par les états triplets et les polarons soit négligeable.

### 4.3 Comparaison des résultats expérimentaux et du modèle électrique et optique

La caractéristique électrique  $J$ - $V$  des OLED à base d'Alq3 : DCM présentée dans la section 4.4.2 (sur la figure Fig.2.2) est très proche du modèle de la diode quasi-idéale présentée dans le chapitre 2. Ce qui nous permet de faire une comparaison entre les modèles théoriques et nos résultats expérimentaux.

En utilisant la résistance dynamique équivalente de l'OLED calculée à partir de la courbe  $J$ - $V$ , et en l'introduisant dans le modèle de la diode quasi-idéale et en prenant en compte la forme réelle des impulsions électriques d'excitation ( $V_g$ ) délivrées par le générateur, nous avons effectués des simulations pour deux amplitudes d'excitations différentes : 50 V et 115 V. Les signaux  $I_{mes}$  (courant total) et  $I_{org}$  (courant effectif dans l'hétéro-structure organique) simulés par le modèle électrique et les signaux  $I_{mes}$  expérimentalement mesurés sont présentés sur la Fig.4. 15 a.

Nous pouvons voir que les  $I_{mes}$  simulés (la courbe en pointillée noire et la courbe en tirets noirs) s'accordent bien avec les mesures (courbes verte et bleue). En même temps, on remarque que le courant effectif  $I_{org}$  (la courbe en pointillée rouge et la courbe en tirets rouges) présente un décalage différent et un temps de montée différent pour ces deux niveaux d'excitations. Lorsque l'amplitude des impulsions d'excitation est de 50 V, le temps de montée d' $I_{org}$  est de 5 ns mais il se réduit à 2 ns lorsque l'amplitude augmente à 115 V. Cette réduction du temps de montée est la conséquence de la réduction de la résistance dynamique  $R_d$ . La réduction du décalage est la conséquence de l'augmentation de la mobilité de charges, qui passe de  $4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}/\text{s}$  à  $8.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}/\text{s}$  (section 4.4.3) qui conduisent à une diminution de la « constante » de temps  $RC$ . A noter que pour identifier les causes exactes de l'effet du décalage temporel il est important de distinguer l'effet de seuil de la diode de l'effet du délai de propagation résultant de l'augmentation de la mobilité. Le temps nécessaire pour que la tension d'excitation dépasse la tension de seuil de la diode est en effet dépendant du temps de montée.

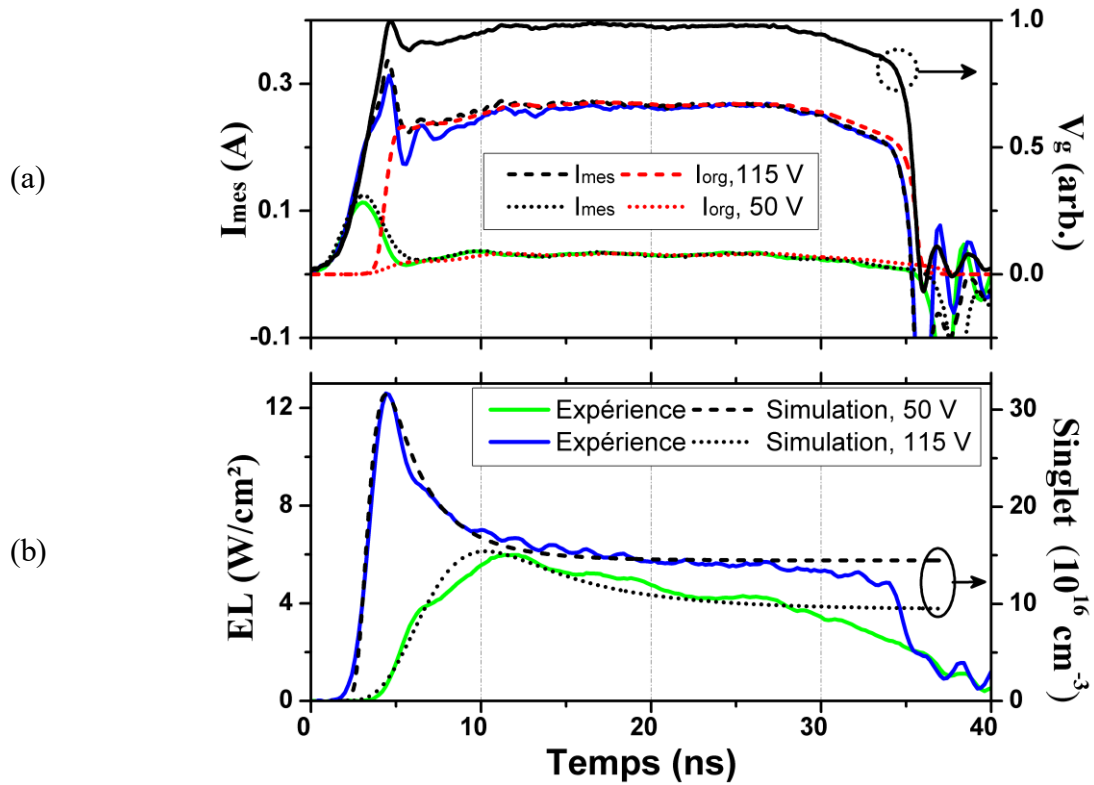


Fig.4. 15 Comparaisons entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulations pour une  $\mu$ -OLED délimité par les électrodes à base d'Alq3 : DCM. (a) Les signaux du courant mesuré et les simulations électriques, (b) les signaux de l'électroluminescence et les simulations optiques

En utilisant les courants effectifs simulés ( $I_{org}$ ) et les mobilités de charges correspondantes, des simulations optiques avec le modèle de la section 2.2.2 ont été effectuées (Fig.4. 15 b). Comme démontré par l'équation eq.4.8, l'émittance résolue en temps (signaux  $EL$ ) est proportionnelle à la densité de population des singulets. Nous avons donc comparé l'évolution de la densité de singulets calculée à partir des résultats expérimentaux avec le modèle optique. Pour adapter au mieux les simulations aux résultats expérimentaux, nous avons choisi d'ajuster les coefficients suivants :

1. le taux d'annihilation singulet-polaron (SPA)  $\kappa_{SP}$ ,
2. le taux d'annihilation triplet-triplet (TTA)  $\kappa_{TT}$
3. et le taux d'annihilation singulet-triplet (STA)  $\kappa_{ST}$  (sans changer les autres).

Cela se justifie par le fait que la valeur de  $\kappa_{SP}$  n'est pas connue dans la littérature et celle de  $\kappa_{TT}$  n'a pas été rapportée par des mesures directes et fiables [76].

Les valeurs de départ sont (références dans le tableau 2.1):

- $\kappa_{SP} = 5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- $\kappa_{TT} = 2.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- et  $\kappa_{ST} = 1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Nous avons obtenus le meilleur accord des courbes expérimentales et celles simulées en utilisant :

- $\kappa_{SP} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- $\kappa_{TT} = 4.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- et  $\kappa_{ST} = 1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

pour une excitation de 50 V (courbe bleue de Fig.4. 15 b) et :

- $\kappa_{SP} = 3.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- $\kappa_{TT} = 2.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
- et  $\kappa_{ST} = 3.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Pour ces deux situations, le coefficient  $\kappa_{TT}$  a pour valeur  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , ce qui est proche de la valeur de l'Alq3 ( $2.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [78], tab 2.1, mesuré expérimentalement) et est très différent que la valeur proposée par Yifan Zhang pour l'Alq3 : DCM ( $2.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  [76], Tab.3. 1, obtenu par « parameter fitting »). En effet, le taux d'annihilation de TTA trouvé dans la littérature pour l'Alq3 : DCM [76], est obtenu par un ajustement numérique en utilisant un modèle théorique qui ne prend pas en compte la SPA. Il s'agit pourtant d'un phénomène déterminant pour déterminer la densité de population de singulets. Comme la SPA entraîne des pertes de singulets et la TTA produit des singulets, le coefficient  $\kappa_{TT}$  proposé par Yifan Zhang semble sous-estimé. Pour cette raison, notre modèle de simulation (détaillé dans la section 2.2.1 du chapitre 2) utilise un  $\kappa_{TT}$  plus élevé. En comparant ces coefficients ( $\kappa_{SP}$ ,  $\kappa_{TT}$  et  $\kappa_{ST}$ ) pour les deux situations, on remarque que la SPA et la STA sont plus importantes et que la TTA est plus faible lorsque l'excitation est plus intense ( $\kappa_{SP}$  et  $\kappa_{ST}$  sont plus élevés mais  $\kappa_{TT}$  est plus faible pour 115V).

Comme démontré dans les sections précédentes, il serait possible d'obtenir une densité de population de singulets qui dépasse la densité de population au seuil laser en choisissant les paramètres d'excitation adéquats. Cependant, une limite pour la réalisation de la diode laser organique reste l'absorption optique par les triplets et par les polarons. Avec l'adaptation réalisée entre les mesures expérimentales et les simulations sur la densité de population des singulets, nous pouvons prendre en compte les absorptions optiques des polarons et des triplets estimés par la simulation optique.

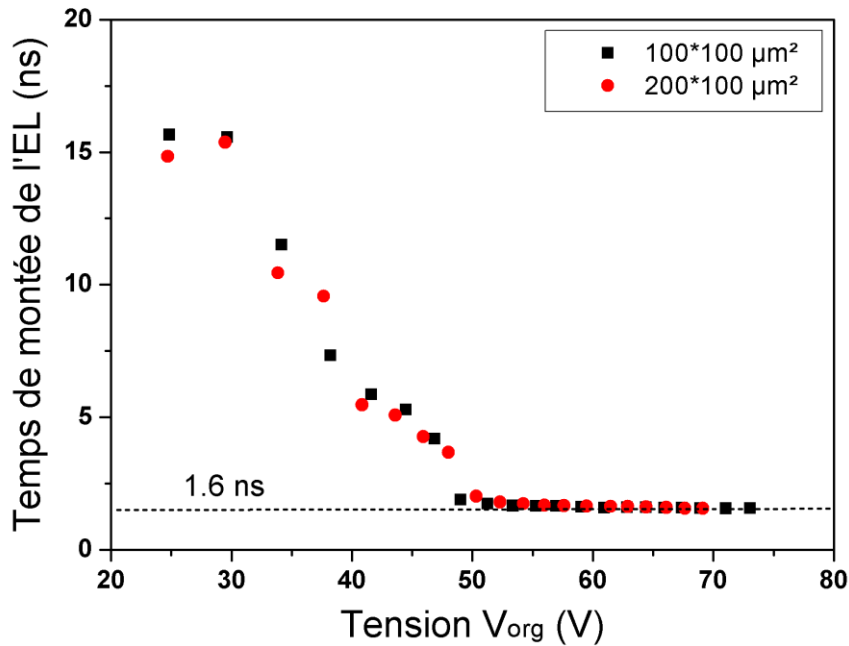


Fig.4. 16 Temps de montée de l'électroluminescence en fonction de la tension

Comme démontré dans les sections précédentes, il serait possible d'obtenir une densité de population de singulets qui dépasse la densité de population au seuil laser en choisissant les paramètres d'excitation adéquats. Cependant, une limite pour la réalisation de la diode laser organique reste l'absorption optique par les triplets et par les polarons. Avec l'adaptation réalisée entre les mesures expérimentales et les simulations sur la densité de population des singulets, nous pouvons prendre en compte les absorptions optiques des polarons et des triplets estimés par la simulation optique.

La seule étude quantitative sur l'absorption optique des polarons rapportée dans la littérature est effectuée par T. Rabe, qui propose que la section efficace d'absorption des polarons soit de l'ordre de  $\sigma_p = 2.6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  sur la bande spectrale entre 560 nm et 660 nm [70]. Celle-ci est beaucoup plus faible que la section efficace d'émission stimulée  $\sigma_{sti} = 1.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  [109]. Malgré la différence entre ces deux sections efficaces, l'absorption optique par les polarons reste importante car la densité de population de polarons est de l'ordre  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour une excitation à  $2 \text{ kA/cm}^2$  (simulations en section 2.2.2 du chapitre 2) alors que la densité de singulets maximale que nous avons obtenu est de  $3.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . L'absorption par une densité de population de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  de polarons nécessite donc  $2.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (calculé par  $n \cdot \sigma_p / \sigma_{sti}$ ) de singulets supplémentaires pour la compenser. Ceci augmente donc significativement le seuil laser (le coefficient d'absorption/gain est le produit de la section efficace et la densité de population).

Sur la Fig.4. 17, sont représentées les densités de population de singulets et de polarons calculées à partir des résultats expérimentaux ainsi que les densités des singulets correspondant



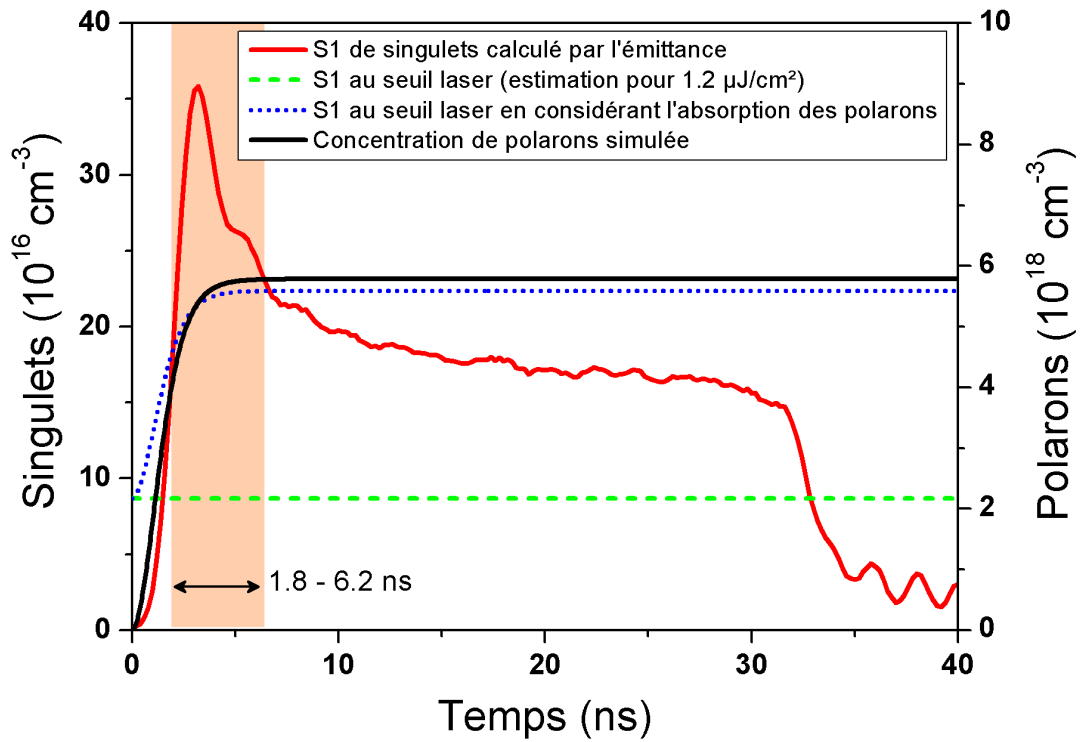
au seuil laser calculées avec ou sans la présence des polarons. On remarque sur cette figure (Fig.4. 17 a) que pour une amplitude d'excitation de 120 V, (correspondant au maximum de la densité de population de singulets), la densité de population des singulets nécessaires pour déclencher le laser croît rapidement de  $8.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  à  $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  suite à l'augmentation de polarons dans l'hétéro-structure. Comme nous pouvons le voir sur la Fig.4. 17, la densité de population des singulets est supérieure au seuil laser pendant un intervalle de temps allant de 1.8 ns à 6.2 ns. Durant cet intervalle, la densité de population dépasse le seuil laser estimé et il est donc possible a priori de réaliser l'effet laser si l'hétéro-structure OLED a été insérée dans une cavité laser offrant un facteur de qualité suffisant ( $Q \geq 2000$ ). Cette période de temps est donc une « fenêtré » d'exploitation pour atteindre l'effet laser en pompage électrique grâce à avec une séparation temporelle entre les singulets (courbe rouge de la Fig.4. 17 a) et les polarons (courbe noire de la Fig.4. 17 a). L'excédent maximal de la densité de population de singulets pendant la fenêtré d'exploitation (valeur au-delà du seuil) est de  $1.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , offrant un gain optique net de  $15 \text{ cm}^{-1}$ .

Sur la Fig.4. 17 b, nous présentons une autre situation obtenue pour une amplitude d'excitation de 60V. Dans ce cas la valeur maximale de la densité de singulet dépasse légèrement le seuil laser pendant l'intervalle de temps 5 ns à 9.4 ns. Cette fenêtré temporelle est du même ordre de grandeur que la fenêtré précédente. Par contre, l'excédent de singulet n'est que  $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ce qui correspond à un gain de seulement  $0.9 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les excitations inférieures à 60 V, la densité de population de singulets ne peut pas dépasser le seuil laser.

L'estimation ci-dessus n'a pas pris en compte l'absorption optique de triplets en raison du manque d'information quantitative de l'absorption optique des triplets. Pour pouvoir mieux estimer le seuil laser sous pompage électrique, il serait nécessaire de prendre en compte les triplets, qui vont encore réduire cette « fenêtré d'exploitation » sauf si la durée de conversion intersystème (ISC) est supérieure à la fenêtré temporelle.

La conclusion principale de cette section est que nous avons obtenu expérimentalement des densités d'excitation électriques qui permettent a priori d'atteindre une densité d'excitation optique suffisante pour dépasser le seuil laser. Plus précisément, il existe des fenêtrés temporelles comprises entre 1.8 ns et 6.2 ns (5 ns à 9.4 ns) après le début de l'impulsion pendant laquelle la densité d'excitation est non seulement supérieure au seuil laser mais aussi supérieure aux pertes optiques induites par les polarons. Au-delà de 6.2 ns les pertes optiques par absorption polaronique excèdent la densité d'excitation obtenue par pompage électrique.

C'est la première fois que l'existence d'une fenêtré temporelle susceptible de permettre d'atteindre l'effet laser est démontrée expérimentalement.



(a)

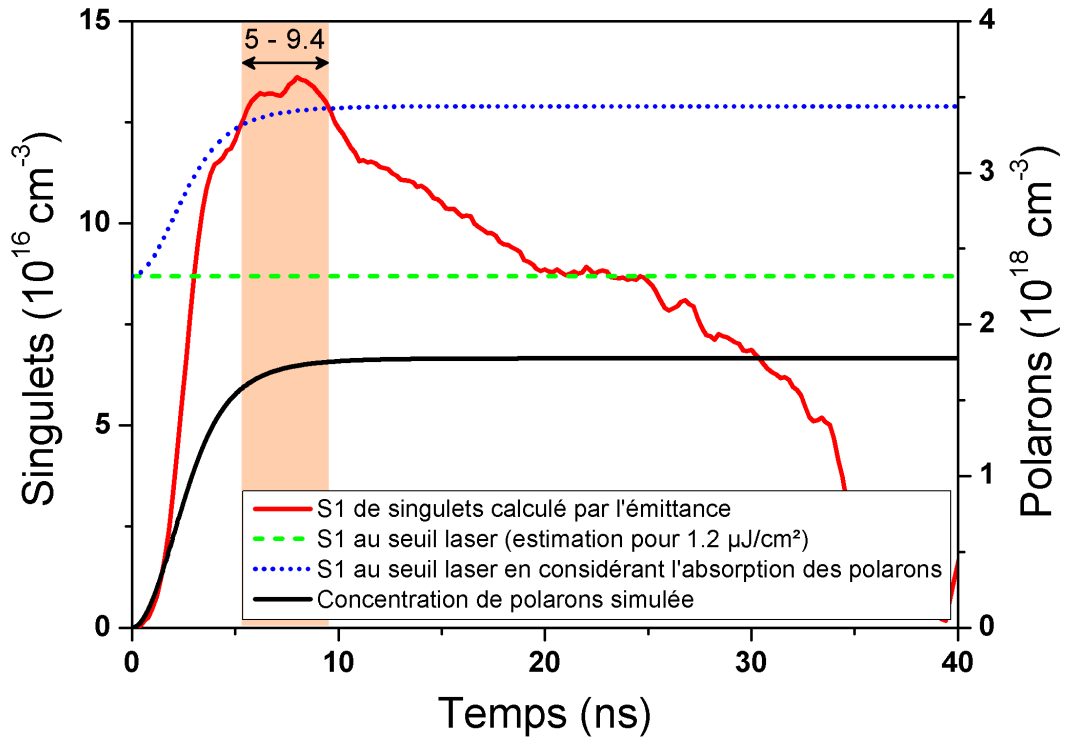


Fig.4. 17 La fenêtre d'exploitation temporelle pour déclencher l'effet laser en pompage électrique. La densité de population de singlet est supérieure au seuil pendant moins de 5 ns (période la barre rosée) (a) excitation de 120 V ; (b) excitation de 60 V

## 4.4 Efficacités quantiques

Dans la section 2.2.3 du chapitre 2, nous avons montré par simulations que l'efficacité quantique interne ( $\eta_{int}$ ) des OLED diminue théoriquement en fonction de la densité de courant. L'efficacité quantique externe (EQE), qui représente le produit de  $\eta_{int}$  par le taux d'extraction de la lumière, serait également plus faible à hautes densités de courant. Pour calculer l'efficacité quantique à partir des résultats expérimentaux sous excitation impulsionnel, il est nécessaire de prendre en considération le délai entre l'application de l'impulsion et l'émission de la lumière (section 4.4.3). Pour cela, nous proposons deux approches expliquées dans les sections suivantes.

### 4.4.1 Efficacité quantique externe moyennée sur l'impulsion

En intégrant sur la durée de l'impulsion électrique, nous pouvons calculer le nombre d'électrons ( $N_e$ ) injectés et le nombre de photon ( $N_o$ ) émis pendant l'impulsion en nous appuyant sur les équations suivantes :

$$N_e = \int \frac{i_{org}(t)}{e} dt \quad (\text{eq.4.9a})$$

$i_{org}$  : courant dans le matériau organique  
 $e$  : charge d'un électron

$$N_o = \int \frac{E_e(t)A_{em}}{h\nu} dt \quad (\text{eq.4.10a})$$

$E_e(t)$  : émittance  
 $A_{em}$  : aire de la zone d'émission  
 $h\nu$  : énergie d'un photon

L'efficacité quantique externe moyennée sur l'impulsion est donc :

$$\langle EQE \rangle = \frac{N_o}{N_e} = \frac{eA_{em} \int E_e(t) dt}{h\nu \int i_{org}(t) dt} \quad (\text{eq.4.11a})$$

Les bornes de ces intégrales sont le début et la fin de l'impulsion. Comme le courant au début de l'impulsion charge prioritairement la capacité parasite de l'OLED, nous n'avons pas le moyen de détecter le courant dans l'hétéro-structure organique proprement. Le courant mesuré sur la résistance en série ( $i_{mes}$ ) est donc supérieur au courant dans l'hétéro-structure organique  $i_{org}$  plus particulièrement au début de l'excitation. Nous ne pouvons donc pas estimer au début de l'impulsion réellement l'efficacité quantique des  $\mu$ -OLED. Pour celle délimitées

par la résine et qui présente une capacité élevée le courant  $I_{org}$  est tellement faible et connaît une telle incertitude qu'il n'est pas possible de calculer le rendement quantique. Par contre, pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées, la charge de la capacité est très rapide et le nombre de charges, représentées par l'aire délimitée par la courbe  $I_{mes}$  et l'axe d'abscisse au début de l'impulsion, bien que faible reste estimable.

En utilisant un algorithme fondée sur l'eq.4.11a, nous avons analysé l'EQE moyenne en fonction de la densité de courant pour les  $\mu$ -OLED délimitées par l'intersection d'électrodes croisées à base d'Alq3:DCMII et pour celles à base d'Alq3:DCM. Nous pouvons observer sur la Fig.4. 18 que l'EQE moyenne des  $\mu$ -OLED à base de DCMII est environ 50 % plus élevée que les  $\mu$ -OLED à base de DCM. L'EQE moyenne de toutes les  $\mu$ -OLED décroît lorsque densité de courant augmente. Avec 0.5 % à la densité de courant de 1 kA/cm<sup>2</sup>, l'EQE moyenne pour les  $\mu$ -OLED 100x100 $\mu$ m ne représente plus que la moitié de celle à 100 A/cm<sup>2</sup> avec 1.1 %. Comme il a été démontré dans la section 4.2, avec l'augmentation de l'amplitude, le pic d'émission augmente mais le niveau de l'état stationnaire de l'électroluminescence ne change que très peu. Or la durée de l'état stationnaire est bien plus grande que celle du pic, de sorte que la valeur moyenne de l'EQE ne change que faiblement. Une autre façon d'interpréter ce résultat est de considérer l'absorption polaronique qui est plus important à haute densité de porteur, et qui donc conduit à une réduction du rendement quantique lorsque la densité de courant augmente.

Selon les études effectuées par l'équipe de Chihaya Adachi <sup>[74] [105] [110]</sup>, la baisse de l'EQE en fonction de la densité de courant peut être attribuée à deux mécanismes :

- pour les  $\mu$ -OLED en régime continu ou en régime impulsionnel sur un substrat de verre (conductivité thermique 1.1 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> l'augmentation de la température du dispositif entraîne une hausse de l'annihilation des singulets par effet thermique (SHA) qui fait chuter l'EQE.
- Pour les  $\mu$ -OLED déposées sur un substrat de saphir (conductivité thermique 46 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) ou sur du silicium (conductivité thermique 148 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) l'effet thermique est largement réduit et la baisse résiduelle de l'EQE est attribué à l'annihilation singulet-polaron (SPA).

Les pertes SPA sont toujours présentes dans toutes les situations et l'annihilation singulet-triplet (STA) est aussi une perte importante très corrélée avec la SPA. La chute d'EQE moyenne en fonction de la densité de courant est donc un mélange de ces trois types d'absorption. Elle ne peut pas être éliminée sans changer les propriétés électriques des matériaux ou l'architecture du dispositif.

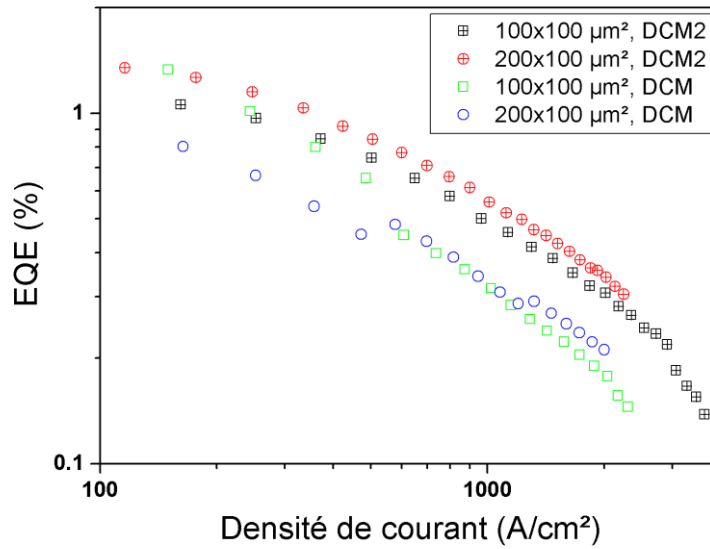


Fig.4. 18 Efficacité quantique externe moyennée sur la totalité de l'impulsion

#### 4.4.2 Evolution temporelle de l'efficacité quantique externe

Comme la chute de l'efficacité quantique externe moyenne est plutôt inévitable à haute densité de courant, nous nous intéressons aux fenêtres temporelles pendant lesquelles l'EQE pourrait être maximale. Le pic de l'électroluminescence observé au début de l'injection de l'impulsion est un signe de l'existence d'une EQE élevée au « voisinage » du début de l'impulsion. Il apparaît alors intéressant d'essayer de définir une efficacité pour des échelles de temps beaucoup plus petite que la durée de l'impulsion à défaut de tendre vers un rendement quantique instantané. Étant donné que la durée de vie des excitons singulets n'est plus négligeable à l'échelle de la durée de l'impulsion, les photons émis à un instant donné dépend des charges injectées pendant une période de temps qui précède l'impulsion d'au moins la durée de vie de singulets. Nous proposons d'utiliser les équations eq.4.9b et eq.4.10b pour compter le nombre cumulé des électrons et des photons sur une durée temporelle égale à la durée de vie des états singulets mais glissante :

$$N_e(t) = \int_{t-\tau}^t \frac{i_{org}(t')}{e} dt' \quad (\text{eq.4.9b})$$

$$N_o(t) = \int_{t-\tau}^t \frac{E_e(t')A_{em}}{h\nu} dt' \quad (\text{eq.4.10b})$$

$E_e(t)$  : émittance  
 $A_{em}$  : aire de la zone d'émission

$h\nu$ : énergie d'un photon

$\tau = 5$  ns

L'EQE «quasi- instantanée » s'écrit plus simplement:

$$EQE_{quasi-instantanée}(t) = \frac{N_o(t)}{N_e(t)} = \frac{eA_{em} \int_{t-\tau}^t E_e(t')dt'}{h\nu \int_{t-\tau}^t i_{org}(t')dt'} \quad (\text{eq.4.11b})$$

Cette définition pose un problème de signification physique pour les instants  $t \leq \tau$

L'EQE instantanée a pour expression :

$$EQE_{instantanée}(t) = \frac{N_o(t)}{N_e(t)} = \frac{eA_{em}E_e(t)}{h\nu i_{org}(t)} \quad (\text{eq.4.11c})$$

Les rendements EQE « quasi-instantanée » et « instantané » sont estimés en utilisant les équations 4.11b et 4.11c après avoir fait le rapport des signaux  $\frac{E_e(t)}{i_{org}(t)}$  calculés après normalisation c'est à dire après avoir fait le rapport  $EL(t)$  sur  $J_{mes}(t)$  respectivement en rouge et en bleu sur la Fig. 4. 19. Cette figure présente une fenêtre temporelle pendant laquelle les rendements peuvent être calculés et garder un sens physique. Avant l'impulsion, c'est à dire lorsque aussi bien la densité de singulets que la densité d'électrons sont nulles, le rapport de ces deux quantités n'a ni signification physique ni signification mathématique puisque même un passage à la limite de deux quantités qui tendent vers zéro ne peut être défini.

Le rendement quantique instantané fournit une valeur crête de 0.3 % tandis que le rendement quantique quasi-instantané fournit une valeur crête de 0.25 %. Dans tous les cas ces valeurs sont supérieures à la valeur plateau qui est de 0.16 %.

A partir d'un « parameter fitting », il apparaît que la courbe suit un modèle exponentiel (points bleues) qui fait tendre l'EQE vers des valeurs importantes lorsque le temps tend vers le début de l'impulsion ( $t \rightarrow 0$ ). Il semble important de faire le rapprochement avec la présence d'un pic d'électroluminescence qui tend vers son maximum en début d'impulsion alors que le courant traversant réellement l'hétéro-structure organique est encore très faible. En effet, l'essentiel du courant fourni par l'impulsion sert à charger la capacité parasite. Cette situation avec un grand nombre de photons et peu d'électrons dans la zone de recombinaison semble confirmer une efficacité très importante au début de l'impulsion. Une telle situation serait en accord avec un EQE instantané convergeant vers de grandes valeurs au début de l'impulsion ( $t \rightarrow 0$ ). Par extrapolation sur la courbe accordée d'EQE, une EQE instantanée de 0.70 % est atteinte à  $t = 10$  ns.

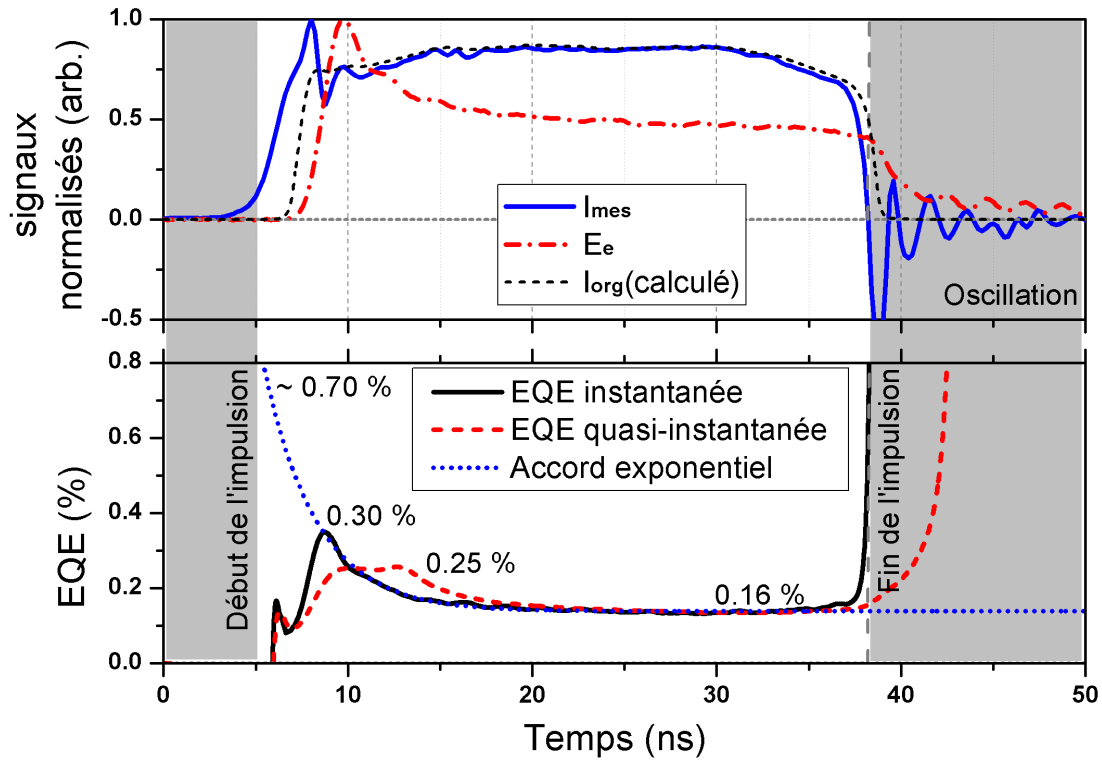


Fig.4. 19 (a) Les signaux normalisés de la densité de courant mesurée ( $J_{mes}$ ) et de la photodiode (EL). (b) Estimation de l'évolution d'EQE par les deux méthodes. La deuxième suit un modèle d'exponentiel

Si le rendement quantique au début de l'impulsion présentait de très fortes valeurs, cela serait un élément de plus en faveur de la possibilité d'obtenir l'effet laser en pompage électrique sur une fenêtre temporelle en début d'impulsion.

La deuxième méthode de calcul (courbe rouge de la Fig.4. 19) présente une situation intermédiaire où l'EQE présente une valeur crête de  $0.30\%$  au début d'impulsion puis une décroissance exponentielle vers  $0.16\%$  à la fin de l'impulsion.

## 4.5 OLED en microcavité

Avec les densités de population très élevées, obtenues et avec plusieurs éléments montrant les possibilités offertes au début de l'impulsion dans la fenêtre temporelle de quelque 5 ns, il paraît intéressant d'étudier les réponses optiques d'OLED placées en microcavité. Pour cela, nous avons réalisé au sein du laboratoire un montage de microcavité de longueur ajustable (Fig.4. 20). L'ensemble de la cavité est fixé sur une platine de translation tridimensionnelle pour pouvoir le placer alternativement sur le trajet du faisceau d'alignement ou du faisceau d'excitation. Le premier miroir diélectrique multicouche est d'abord fixé puis le deuxième miroir amovible est placé sur une platine de translation piézo-électrique (NFL5DP20S/M - NanoFlex™) qui permet de contrôler la distance entre les deux miroirs avec une précision

nanométrique. Une diode laser verte (532 nm) est utilisée pour l'alignement des miroirs. Lorsque les deux miroirs sont parallèles, la tâche de transmission est symétrique (anneaux de Newton).

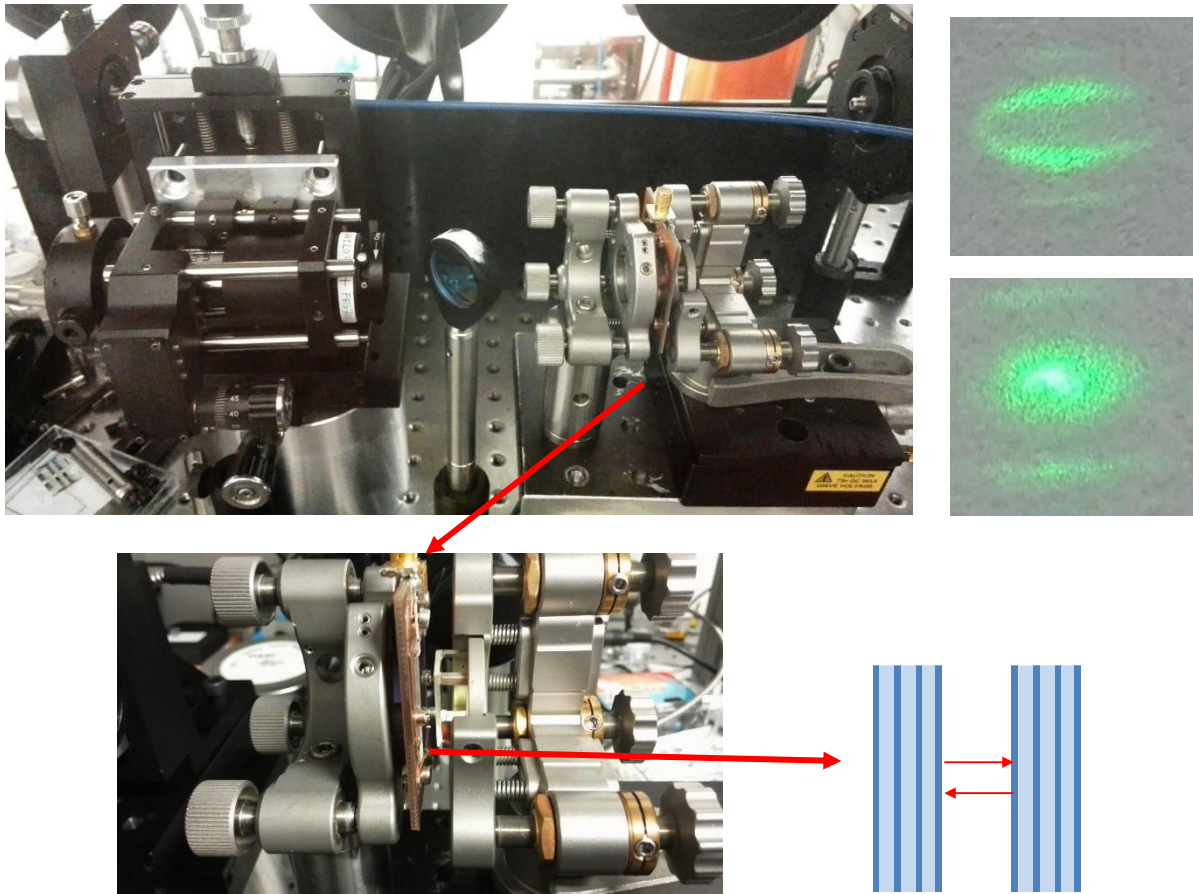


Fig.4. 20 Gauche : banc expérimental de la microcavité Fabry-Pérot accordable. Droite : tâches de transmission de la cavité pour un laser d'alignement

En faisant varier la distance entre les deux miroirs diélectriques multicouches jusqu'à quelques micromètres d'écartement, nous avons obtenu une microcavité accordable présentant un facteur de qualité  $Q > 2000$  sur la plage spectrale entre 600 nm et 650 nm (Fig.4. 21). Pour une longueur de la cavité plus grande, le facteur de qualité est à la limite de la résolution du spectromètre utilisé (Ocean Optics HR2000+, résolution 0.02 nm). Ce facteur de qualité est comparable avec celui du VCSEL rapporté dans la littérature ( $Q = 3000$ ) [109] qui permet d'obtenir un seuil laser de  $4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  à base d'Alq3 : DCM. Pour étudier la faisabilité de la diode laser organique, nous allons combiner l'excitation électrique impulsionnelle avec ce type de cavité laser.



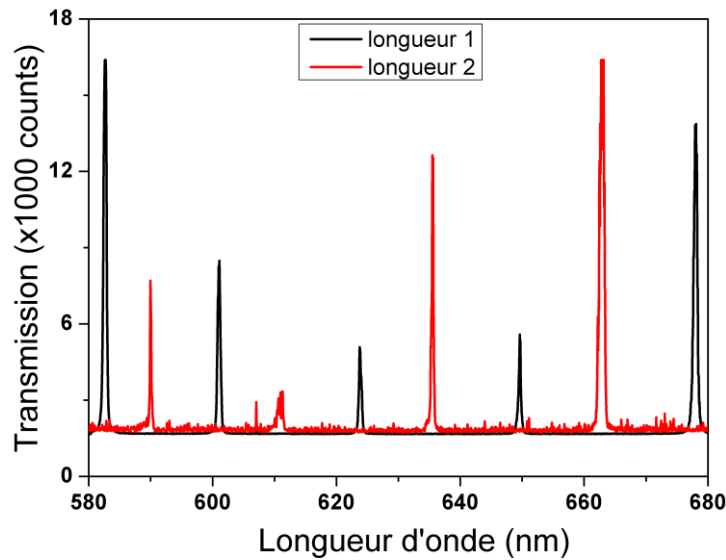


Fig.4. 21 Spectre de transmission de la cavité.

#### 4.5.1 OLED en microcavité DBR-Al

Pour concevoir une microcavité compatible avec le pompage électrique, nous avons étudié les OLED placées dans une microcavité fait d'un miroir diélectrique multicouche et d'un miroir d'aluminium qui constitue également la cathode de l'OLED. L'hétéro-structure organique utilisée est constitué de m-MTDATA (x nm) / NPD (20 nm) / Alq3 : DCMII (1.7%) (30 nm) / BCP (5 nm) / Alq3 (25 nm) / LiF (2 nm) / Al (150 nm). L'ensemble est déposé sur un substrat sur lequel a été préalablement déposé un miroir diélectrique de 20 couches terminé par une couche d'ITO. En faisant varier l'épaisseur de m-MTDATA, l'écartement entre les deux miroirs est contrôlé et il est possible d'obtenir un pic d'émission à différentes longueurs d'onde (Fig.4. 22). La couleur de l'OLED change visuellement (photos insérées dans la Fig.4. 22). La largeur du pic est d'environ 11 nm pour ces trois échantillons, correspondant à  $Q \sim 57$ , soit une valeur proche des simulations Matlab (section 2.2.4).

Soulignons qu'une partie de la lumière sort par la tranche du dispositif. Lorsque la longueur d'onde du mode de la cavité n'est pas confondue avec le pic d'émission spontanée sans cavité, cette partie de la lumière est plus significative et la couleur reste inchangée.

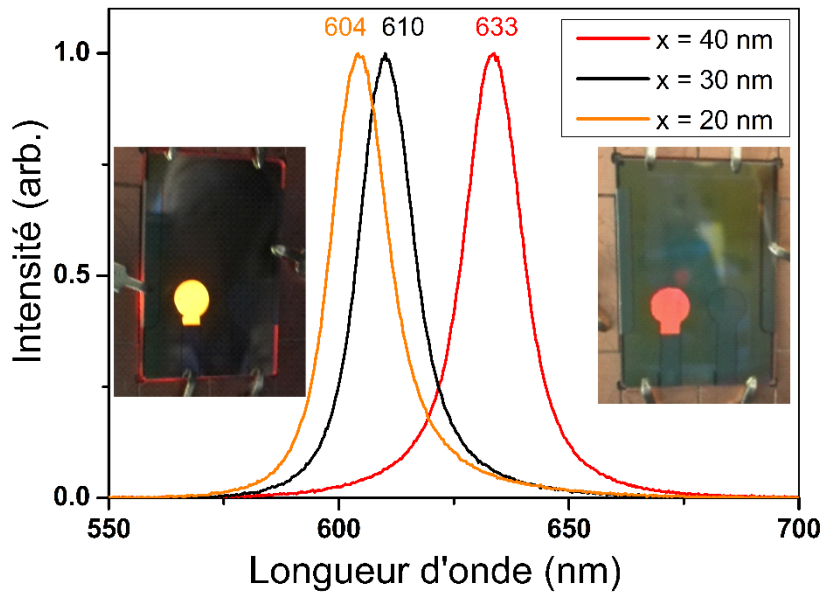


Fig.4. 22 Spectres d'émission des OLED en microcavité DBR-Al. Photos d'OLED prises par-dessus des OLED (suivant la normale à la surface d'émission). La longueur d'onde centrale de l'OLED rouge est de 633 nm et celle de l'OLED jaune est de 604 nm.

#### 4.5.2 Micro-OLED en microcavité DBR-Al

Suite aux travaux présentés précédemment, nous avons effectué une première étude de  $\mu$ -OLED avec une microcavité constituée d'un miroir diélectrique multicouche et d'un miroir d'aluminium. L'OLED est réalisé en utilisant le procédé de  $\mu$ -OLED délimitée par la résine. En raison d'une puissance optique en sortie très faible, la détection du spectre en régime impulsionnel est effectuée par une intégration pendant 1 min à 100 Hz de taux de répétition (6000 pulses). Les spectres normalisés par l'émission à 620 nm (intensité relative) sont présentés sur la Fig.4. 23. Les spectres en régime continu et les spectres en régime impulsionnel présentent tous un pic à 591 nm dans la bande interdite du DBR et plusieurs pics de « fuite » dans les plages spectrales où la réflectance de DBR est faible. Cette longueur d'onde à 591 nm est le mode de résonance de la microcavité. L'amplitude des pics de fuite à courtes longueurs d'onde augmente avec l'augmentation de tension électrique dans les deux régimes. Cela est dû au « blue-shift » du spectre d'émission à une température plus élevée comme cela a été mentionné précédemment.

Aucun rétrécissement du mode de résonance, ni de signe d'amplification par l'émission stimulée, n'a été observé à ce stade. Il existe deux difficultés :

- Tout d'abord le facteur de qualité de cavité laser étudiée est limitée à  $Q \sim 57$ . Le seuil laser est donc largement supérieur à celui pris en compte dans nos calculs.

- Ensuite, le spectrophotomètre, utilisé dans notre expérience intègre sur la totalité des impulsions. Or la « fenêtre laser » correspond aux 5 ns du début des impulsions. Pour étudier la possibilité de gain optique pendant le début des impulsions, il serait indispensable d'utiliser une caméra à balayage de fente pour analyser le spectre d'émission sur une fenêtre de temps très courte. Il est également possible d'utiliser un laser impulsionnel de sondage synchronisé avec le pompage électrique pour détecter l'absorption induite (induced absorption).

La structure de l'OLED pourrait également être optimisée pour s'approcher du pic d'émission d'Alq3:DCMII.

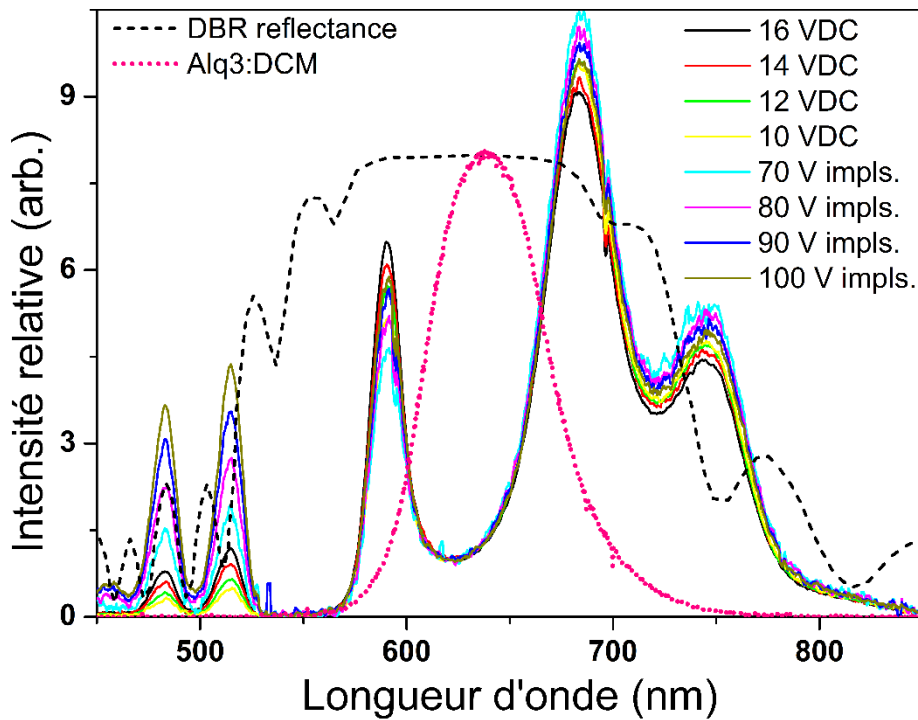


Fig.4. 23 Spectres d'émission relative d'une μ-OLED en microcavité en pompage électrique

## 4.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude expérimentale de  $\mu$ -OLED de différentes tailles avec différents matériaux organiques soumises à des excitations électriques impulsionnelles de différentes amplitudes et de différentes durées d'impulsion. Nous avons mesuré et analysé les réponses électriques et optiques de ces  $\mu$ -OLED.

Les réponses électriques ont permis d'en déduire les caractéristiques électriques comme l'évolution des densités de courants en fonction de la tension  $J(V)$ . De celles-ci sont ressortis des temps de réponse inférieur à 2 ns et des densités de courant maximales atteignant 3.6 kA/cm<sup>2</sup> ce qui constitue un record mondial.

Les réponses optiques quant à elles ont révélées l'existence de pic d'électroluminescence pour des excitations électriques qui dépassent 70 V. Ces pics d'électroluminescence quand ils existent, peuvent atteindre 14 W/cm<sup>2</sup> soit  $8 \times 10^6$  cd/m<sup>2</sup> ce qui constitue une seconde place dans les records de la littérature. Ces pics d'électroluminescence ont lieu au début de l'impulsion électrique à un moment où le pic de courant la charge de la capacité parasite et contribue peu à alimenter l'hétéro-structure organique. Il en résulte que l'efficacité est maximale au début de l'impulsion et décroît progressivement avec le temps au fur et à mesure que la population de polarons augmente induite par les hautes densités de charges dans l'OLED.

En combinant les résultats expérimentaux et les simulations nous avons pu établir qu'il est possible de générer des densités d'excitation supérieures à celles nécessaires pour atteindre les seuils laser les plus bas rapportés pour des pompes optiques dans la littérature. Plus précisément, il existe une fenêtre temporelle comprise entre 1.8 ns et 6.2 ns (ou 5 ns et 9.4 ns) après le début de l'impulsion électrique pendant laquelle la densité d'excitation excède le seuil laser soit possible de dépasser le seuil laser

Nous avons alors tenté l'expérience de  $\mu$ -OLED en microcavité, excités en régime impulsionnel, mais sans qu'il soit observé d'effet laser d'une part parce que des mesures spectrales résolues en temps sont indispensables et d'autre part parce que la présence de la cathode d'aluminium réduit le facteur de qualité à  $Q = 57$  ce qui relève le seuil laser.

## Conclusions et Perspectives

Dans le cadre de ce travail, nous avons combiné des approches théoriques et expérimentales pour étudier les propriétés électriques et optiques de micro-OLED excitées électriquement en régime impulsionnel ultra-court et à haute densité de courant. Il s'agissait d'atteindre par excitation électrique des densités d'excitation proches des seuils laser les plus faibles rapportés dans la littérature et obtenus sous pompage optique pour des milieux à gain organique à l'état solide afin de mieux estimer la gap qui nous sépare de la démonstration de la première diode laser organique. La problématique est donc d'étudier les dynamiques électriques et optiques d'hétéro-structures organiques sur des échelles de temps court avec de très haute densité de courant. Notre démarche scientifique est structurée en quatre parties qui correspondent aux quatre chapitres de ce manuscrit.

La première étape de la démarche a consisté à établir un modèle électrique et optique pour mieux quantifier les objectifs à atteindre, pour analyser les résultats expérimentaux ultérieurs et pour les situer par rapport à la littérature. Dans le premier chapitre nous avons rappelé les propriétés électroniques et électriques des semi-conducteurs organiques qui conditionnent les mécanismes de d'injection et de mobilités des charges ainsi que le phénomène de conduction. Ces mêmes propriétés électroniques à l'échelle moléculaire qui conditionnent aussi leurs propriétés optiques, ont permis d'aboutir à une première quantification des mécanismes de transfert et de pertes d'énergie, des recombinaisons radiatives ou non radiatives, comme l'annihilation singulet-singulet (SSA), l'annihilation singulet-triplet (STA), l'annihilation singulet-polaron (SPA) et triplet-polaron (TPA) ainsi que triplet-triplet (TTA). Cette quantification fondée sur les durée de vie (ou des taux d'annihilation) des excitons a permis d'identifier les échelles de temps respectives et leur effet sur la dynamique de l'effet laser recherché.

Nous sommes alors passés à une deuxième étape d'élaboration d'un modèle spécifique afin d'étudier les comportements dynamiques et optique des futurs composants. Dans le chapitre 2, nous avons donc construit à partir des rappels précédents, des modèles pour estimer quantitativement et numériquement la possibilité d'atteindre le seuil laser. Tout d'abord au sein de la section 2.1 un modèle électrique dynamique des hétéro-structures organiques dédié au régime impulsionnel a été établi. Ce modèle prend en compte l'effet capacitif des OLED et comporte une résistance dynamique qui varie en fonction de la tension d'excitation. Des simulations menées sur la base de ce modèle, décrivent la réponse en courant de l'OLED à une impulsion comme la composition d'un pic de surtension suivi d'une convergence vers un état stationnaire. Ce pic de surtension correspond au chargement de la capacité parasite et ne contribuera donc pas à la création d'excitons susceptibles de produire une émission lumineuse. Après ce pic de surtension, le courant dans la partie radiative de l'OLED s'établit progressivement pour atteindre un régime stationnaire au bout de quelques dizaines de nanosecondes. Pour estimer plus précisément la contribution aux recombinaisons radiatives, le

modèle est amélioré dans la section 2.2, afin d'estimer les densités des populations des états excités (singulets, triplets, polarons) en prenant en compte les différents mécanismes d'annihilation. Les simulations obtenues permettent de prendre en compte l'impact de la forme du courant sur la dynamique des excitons qui, pour des fronts montants d'excitation très raides, présentent une fenêtre temporelle de moins de 10 ns pendant laquelle la densité de population des excitons singulets excède celle des triplets. A partir des densités d'excitation électriques et des excitons singulets, les simulations permettent de calculer un rendement quantique instantané qui atteint un maximum bien supérieur à la valeur moyenne calculée sur l'ensemble de la durée d'impulsion et cela sur la fenêtre temporelle libre de triplet. Les simulations donnent comme valeurs crêtes du rendement quantique 25 % pour des densités de courant  $< 1 \text{ A/cm}^2$  mais seulement 1 % pour des densités de courant de l'ordre du  $1 \text{ kA/cm}^2$ . Dans la section 2.3, l'ajout d'équations maîtresses permet de simuler l'effet laser et d'estimer la densité d'excitation nécessaire pour atteindre le seuil laser.

La troisième étape de notre démarche a consisté à préparer des composants capables de délivrer une réponse électrique et une réponse optique à l'échelle de la fenêtre de temps identifier au chapitre 2 soit quelques dizaines de nanosecondes. Le chapitre 3 a donc été consacré à la fabrication et à la caractérisation de micro-OLED. Il s'agissait de décrire les conditions de fabrication des composants fabriqués et de préciser les conditions de leur mesure. Deux types de procédés permettent de réaliser des  $\mu$ -OLED avec une capacité parasite minimisée en limitant leurs dimensions soit par un procédé s'appuyant sur une résine isolante (premier procédé) soit par l'intersection d'électrodes croisées (deuxième procédé). Ces procédés ont un effet différent sur les capacités parasites des  $\mu$ -OLED qui ont un impact sur le temps de réponse et donc sur la limite en densité d'excitation que peut supporter chaque type de micro-OLED. Les autres paramètres décrits dans cette étude expérimentale concernent le choix des matériaux de l'hétéro-structure organique et l'effet du diamètre des micro-OLED. Les conditions de mesure optiques ont été précisées afin de permettre des mesures optiques absolues ouvrant la possibilité de calculer les efficacités et les rendements des composants à l'étape suivante.

Aussi, la caractérisation expérimentale des échantillons précédemment fabriqués est présentée dans le chapitre 4. Cette étape concernait donc les mesures et caractérisations proprement dites avec pour objectif de les analyser à la lumière des simulations du chapitre 2. Tout d'abord, les réponses expérimentales électriques et optiques à des impulsions électriques de 60 V sont étudiées en fonction de la durée de l'impulsion qui peut varier entre 3 ns et 100 ns. Les réponses électriques se présentent sous la forme d'un pic de courant initial suivi d'une décroissance exponentielle qui en première approximation converge asymptotiquement vers une valeur stable  $I_{st}$  confirmant en partie les résultats des simulations obtenues au chapitre 2. Les divergences observées entre les simulations et les mesures notamment à propos de l'état stationnaires de la réponse électrique ont été attribués à des effets thermiques. Lorsque la tension d'excitation varie entre 30 V et 160 V la densité de courant stable  $J_{st}$  peut atteindre  $3.6 \text{ kA/cm}^2$  dans une  $\mu$ -OLED de  $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}^2$  à base d'Alq3 : DCM et des valeurs supérieures à  $2 \text{ kA/cm}^2$  sont obtenues pour d'autres dimensions. La première conclusion est qu'il est possible d'atteindre des densités d'excitations supérieures au seuil estimé.

En outre, la réponse optique est étudiée dans la section 4.5 avec pour objectif d'estimer la densité de population des états singulets. Sous certaines conditions d'amplitude d'excitation ( $V > 50$  V) et de temps de montée, les pics de courant produisent des pics d'électroluminescence dont l'amplitude peut atteindre  $14$  W/cm<sup>2</sup>. Une luminance instantanée maximale de  $8.4 \times 10^6$  cd/m<sup>2</sup>, correspondant à une émittance de  $14.3$  W/cm<sup>2</sup> et une densité de population crête de singulets de l'ordre de  $8.7 \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup> ont été obtenue. Ces résultats expérimentaux confirment en partie les simulations du chapitre 2.

En recombinaison les caractéristiques électriques et optiques et en les confrontant aux simulations, il apparaît que le temps de montée de l'impulsion excitatrice est un facteur clef pour la génération des pics d'électroluminescence. Nous avons également estimé les efficacités quantiques des  $\mu$ -OLED en régime impulsif. Le rendement quantique présente un maximum, puis une chute exponentielle de l'efficacité quantique en fonction de la densité de courant. A  $2$  kA/cm<sup>2</sup>, sa valeur est inférieure à 50% de celle atteinte à  $100$  A/cm<sup>2</sup>, et passe de  $\sim 1$  % à  $\sim 0.4$  %. Cependant le rendement quantique instantané est maximale quelques 10 ns après le début de l'impulsion et atteint une valeur de 0.3 % alors qu'il n'est plus que de 0.1 % lorsque le système converge vers son état stationnaire. La conclusion principale est qu'à certains instants, la densité de population présente un maximum et pour une fenêtre temporelle de quelques 10 ns la densité de population est supérieure aux seuils laser équivalents sous pompage optique les plus bas de la littérature tels qu'estimés dans le chapitre 2.

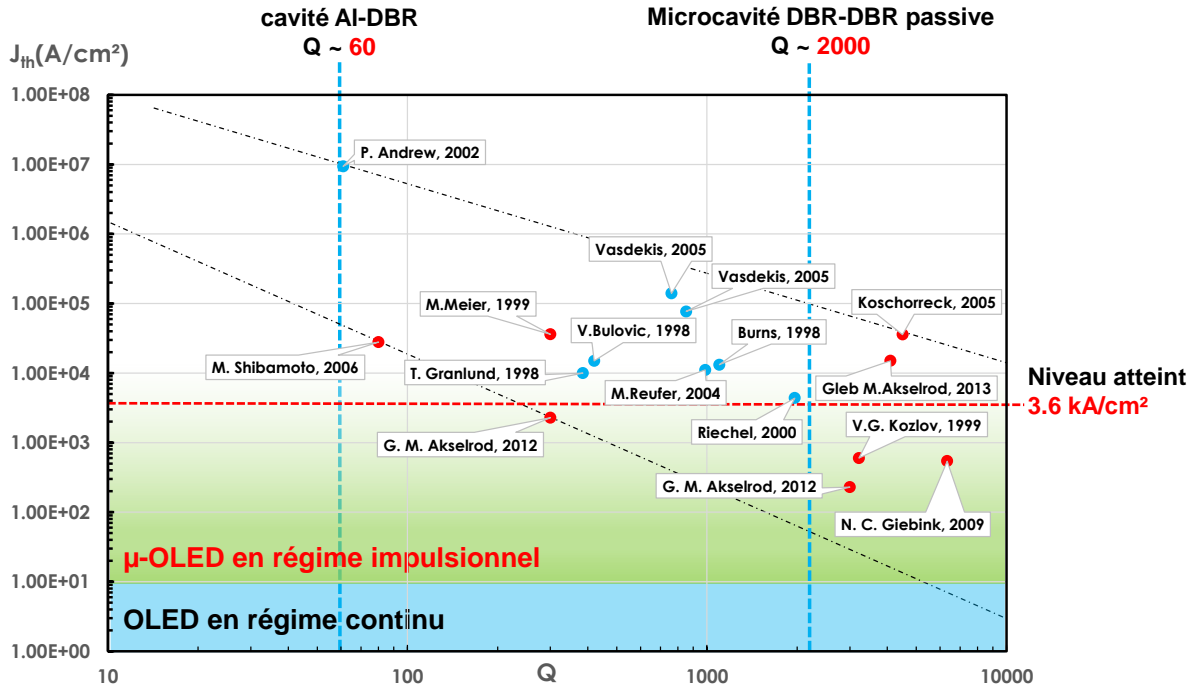
Ce résultat démontre, pour la première fois à notre connaissance, qu'il existe une fenêtre temporelle pendant laquelle l'effet laser sous pompage électrique serait possible. Les simulations montrent qu'une des conditions pour y arriver est de disposer d'une cavité laser dont le facteur de qualité serait supérieur à 2000.

Dans la section 4.7 une telle expérience est tentée en insérant une hétéro-structure organique dans une cavité planaire constituée d'un miroir multicouche et d'un miroir d'aluminium mais en raison d'un facteur de qualité trop faible ( $Q \sim 57$ ) aucun effet de réduction spectral n'a été observé.

D'une manière générale, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse laissent entrevoir trois pistes majeures pour poursuivre cette quête de la diode laser organique :

- La contrainte la plus forte est maintenant de réaliser des cavités laser avec des facteurs de qualité supérieur à  $Q = 2000$ . Le challenge est de faire en sorte que ce haut facteur de qualité soit compatible avec une excitation électrique ;
- Il faut disposer d'équipements de caractérisation résolue en temps permettant d'observer un effet laser sur une échelle de temps compatible avec la fenêtre temporelle identifiée grâce à ces travaux. Typiquement il s'agit de disposer d'une caméra à balayage de fente ;
- Enfin, être capable de générer des impulsions de durées plus courtes. Il est en effet inutile de générer des impulsions d'une durée supérieure à la fenêtre temporelle pendant laquelle l'effet laser serait possible. Il serait également intéressant de pouvoir générer

des impulsions avec un front montant rapide car c'est un des paramètres clés pour maximiser la densité de population des états excités.



Positionnement du projet de recherche avec les résultats de la thèse. Le laser organique en pompage électrique pourrait être réalisé en combinant l'injection de haute densité de courant avec une cavité laser dont le facteur de qualité est supérieur à 300



## Articles et conférences

### Articles:

- [1] Lei Zeng, Alex C. Chime, M. Chakaroun, S. Bensmida, H. Nkwawo, A. Boudrioua, and A. P. A. Fischer, “Instantaneous quantum efficiency under high-current density in micro-OLED submitted to high-speed electrical pulses”, to be submitted to PRL (2016).
- [1] S. Khadir, L. Zeng, M. Chakaroun, A.P.A. Fischer, O. Lamrous, A. Boudrioua, “Hole injection and electroluminescence enhancement by Ag periodic nanorods array on indium tin oxide electrode in OLED”, *Electronics Letters*, 2 pp. DOI 10.1049/el.2016.2315 (2016).
- [2] Roberto Fernandez Garcia, Lei Zeng, Samira Khadir, Mahmoud CHAKAROUN, Alexis P. A. Fischer and Azzedine Boudrioua, “Enhanced electroluminescence of an organic light-emitting diode by localized surface plasmon using Al periodic structure”, *JOSA B*, Vol. 33, No. 1 (2015).

### Conférences:

- [1] Lei ZENG, Mahmoud CHAKAROUN, Alex CHIME, Alexis P. A. FISCHER, Homère NKWAWO et Azzedine BOUDRIOUA, “EFFET THERMIQUE DES  $\mu$ -OLED EN REGIME IMPULSIONNEL”, Poster, Optique 2016, Bordeaux.
- [2] Lei ZENG, Mahmoud CHAKAROUN, Alexis P. A. FISCHER et Azzedine BOUDRIOUA, “ETUDE D’UNE OLED EN MICROCAVITE FABRY-PEROT”, Présentation orale, Optique 2015, Renne.
- [3] Lei ZENG, Mahmoud CHAKAROUN, Alexis P. A. FISCHER et Azzedine BOUDRIOUA, “CARACTERISATION DES  $\mu$ OLED SOUS REGIME IMPULSIONNEL”, Présentation orale, JNPO 2014, Strasbourg.
- [4] Lei ZENG, Mahmoud CHAKAROUN, Alexis P. A. FISCHER et Azzedine BOUDRIOUA, “LASER ORGANIQUE EN MICROCAVITE A CRISTAL PHOTONIQUE : VERS LE POMPAGE ELECTRIQUE”, Présentation orale, Optique 2013, Villetaneuse.

## Liste des figures et tableaux

Fig.1. 1 Estimation de la densité de courant au seuil laser en fonction du facteur de qualité des différents résonateurs trouvés en littérature (les points rouges sont des lasers à base d'Alq3 : DCM) .....	11
Fig.1. 2 Représentation des orbitales électroniques d'une molécule d'éthylène et les énergies de liaison- $\sigma$ et liaison- $\pi$ <sup>[1]</sup> .....	15
Fig.1. 3 Représentation des orbitales d'une molécule de benzène <sup>[6]</sup> , une liaison- $\pi$ délocalisée sous forme de cercle est formée entre les carbones en boucle. Les orbitales moléculaires liantes et anti-liantes formées par 6 pz sont des bandes qui regroupent plusieurs niveaux d'énergies. ....	16
Fig.1. 4 Diagramme de Jablonski. Les lignes noires représentent des états électroniques, les flèches colorées représentent des transitions optiques et les flèches noires représentent des transitions vibrationnelles. ISC - intersystem crossing.....	18
Fig.1. 5 Structure typique d'une OLED ; l'anode est souvent en ITO .....	22
Fig.1. 6 Evolution de la structure de l'OLED .....	23
Fig.1. 7 Les niveaux des énergies à l'interface métal-semi-conducteur avant (a) et après (b) contact. $E_{vide}$ : énergie du vide, $E_F$ : énergie de Fermi du métal, $E_{LUMO}$ : énergie de l'orbital moléculaire non-occupé le plus bas, $E_{HOMO}$ : énergie de l'orbital moléculaire occupé le plus élevé, $E_{CNL}$ : énergie du niveau de neutralité des charges, $\Phi_M$ : travail de sortie du métal, $\Phi_{ion}$ : énergie d'ionisation, $\Phi_{bn}$ : barrière d'injection d'électron, $\Phi_{bp}$ : barrière d'injection de trou, $\Delta$ : décalage du niveau de vide, $\chi$ : affinité électronique.....	24
Fig.1. 8 Structures moléculaires d'Alq3, TAZ et BCP.....	27
Fig.1. 9 (a) Représentation du transfert d'énergie par résonance de type Förster, (b) illustration du mécanisme de transfert d'électron de type Dexter .....	29
Fig.1. 10 Spectres d'absorption (violet) et d'émission (vert) d'Alq3 <sup>[1]</sup> , spectres d'absorption (bleu) et d'émission (rouge) de DCM <sup>[1]</sup> .....	30
Fig.1. 11 Exemples de résonateurs lasers. (a) micro-disc, (b) micro-ring, (c) microcavité à DBR, (d) DFB, (e) 2D Crystal photonique.....	34
Fig.1. 12 Deux types de résonateurs à petit seuil laser, (a) DBR VCSEL, $Q = 4500$ , $I_{th} = 20 \mu J/cm^2$ <sup>[51]</sup> , (b) DFB à mélange du 1 <sup>er</sup> ordre et 2 <sup>nd</sup> ordre, $Q$ inconnue, $I_{th} = 36 nJ/cm^2$ <sup>[54]</sup> .....	35
Fig.1. 13 Mécanisme de fonctionnement du « manageur de triplet » : les singulets (cercle) sont générés sur Alq3 et ADN, et transférés à DCMII par transfert de Förster (flèche solide). <sup>[58]</sup> .....	36
Fig.1. 14 Pompage électrique indirect : laser organique à résonateur DFB pompé par une LED inorganique à InGaN.....	37
Fig.1. 15 Représentation d'un OLEFET <sup>[1]</sup> .....	38
Fig.2. 1 Modèle électrique de l'OLED et circuit équivalent, une résistance de mesure $R_{mes}$ est connecté en série avec l'OLED pour mesurer le courant.....	42
Fig.2. 2 Modèle de diode quasi-idéale. (a) caractéristique courant-tension d'une diode idéale et d'une diode quasi-idéale (courbes rouges), (b) caractéristique I-V typique d'une $\mu$ -OLED avec correction de chute de tension sur l'ITO, (c) circuit équivalent de l'OLED + résistance de mesure .....	43
Fig.2. 3 Simulations numériques de la réponse de l'OLED avec un modèle électrique de diode quasi-idéale, (a) forme des signaux de tension et densité de courant, (b) comparaison de deux différentes tailles de l'OLED. ....	46

Fig.2. 4 simulations numériques de la caractéristique de l’OLED pour différentes tailles en prenant en compte la capacité externe : densité de courant en état stationnaire $J_{st}$ (étoiles bleues), délai de $J_{org}$ par rapport à $J_{mes}$ (cercles rouges) et temps de montée de $J_{org}$ (carrés noirs).....	47
Fig.2. 5 (a) L’évolution temporelle des signaux $V_g$ , $V_{mes}$ , $V_{org}$ et $I_r$ , avec le fitting du signal $I_r$ (carré rouge). (b) Les signaux $V_{mes}$ et $J_{org}$ pour différentes tailles de l’OLED. ....	49
Fig.2. 6 La densité de population de polarons en état stationnaire (blue) et le temps caractéristique de polaron (tirets rouges) en fonction de la mobilité de charge pour une densité de courant fixé à $1 \text{ kA/cm}^2$ .....	52
Fig.2. 7 Simulation de l’évolution temporelle des densités de population des états singulets, triplets et de polarons dans une couche de 30 nm d’Alq3:DCM soumise à une densité de courant d’ $1\text{kA/cm}^2$ . (a) l’impact de $\kappa SP$ sur le pic de singulet, (b) l’impact de $\kappa ST$ sur l’amplitude et la dynamique de singulet, (c) l’impact de $\kappa TP$ sur la dynamique de singulet et de triplet, (d) l’impact de $\kappa TT$ sur la dynamique de singulet et de triplet.....	55
Fig.2. 8 Simulation des densités de population de singulets, de triplets et de polarons avec une densité de courant en forme sigmoïde pour (a) différents temps de monter et (b) différentes densités du courant; (c) les courbes de (a) normalisés (d) courbes de (b) normalisés.....	57
Fig.2. 9 Simulation de l’évolution temporelle du rendement quantique. (a) Evolution de la densité de population de singulets et du rendement quantique instantané pour une densité de courant en forme sigmoïde à $1000 \text{ A/cm}^2$ ( $\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V/s}$ ), (b) rendement quantique interne $\eta_{int}$ en fonction de la mobilité .....	59
Fig.2. 10 Tableau à gauche : exemples de microcavité à haut facteur de qualité et petit volume modal. Rang en haut : micro-pille, micro-disque, crystal-photonique 2D ; rang en bas : Bulk cavité Fabry-Perot, micro-sphère et micro-tore. Figure à droite : études des microcavités VCSEL à Alq3:DCM effectuées par G. M. Akselrod <sup>[109]</sup> .....	61
Fig.2. 11 (a) Emission stimulée d’un émetteur à deux niveaux. $A_{21}$ (émission spontanée), $B_{21}$ (émission stimulée) et $B_{12}$ (absorption) sont les coefficients d’Einstein, $h\nu = E_2 - E_1$ . (b) Système à quatre niveaux, $E_0$ est l’état fondamental et la transition $E_2 \rightarrow E_1$ est émissive. ....	63
Fig.2. 12 Matrice de transfert pour un système de multicouches minces .....	65
Fig.2. 13 (a) Calcul numérique par matrice de transfert du spectre de réflexion d’un stack de couches minces SiO2 et TiO2 à $\lambda/4$ (b) Spectre de réflexion de DBR fabriqué par Kerdry. ....	71
Fig.2. 14 Structures simulées, (a) microcavité DBR-DBR, (b) microcavité DBR-DBR accordable avec espacement d’air, (c) microcavité DBR-Métal (sans le deuxième miroir DBR) ou microcavité niché DBR-Métal-DBR.....	72
Fig.2. 15 (a) La courbe de transmission d’une cavité DBR-Métal pour une cathode de 300 nm d’épaisseur en Al (courbe rouge point-tiret) et en Ag (courbe noire), (b) distribution de champ électrique pour la cavité DBR-Ag.....	74
Fig.2. 16 Simulations de microcavité DBR-Ag-DBR, (a) mode résonance pour la structure [40 30 40 5 38.6 2 15] (rouge) et pour [40 30 40 5 56.9 2 15] (bleue), la longueur totale de la cavité est $\lambda$ dans les deux cas, (b) les distributions de champ électrique .....	75
Fig.2. 17 (a) Structure VCSEL pour la diode laser organique (b) Laser organique à guide d’onde proposé par Chihaya Adachi.....	77
Fig.3. 1 Étapes du procédé de fabrication de $\mu$ -OLED dont les dimensions sont délimitée par une résine de photolithographie isolante.....	82
Fig.3. 2 (a) Images au microscope optique des zones actives localisées sur les anodes d’ITO (étape avant l’évaporation thermique de l’hétéro-structure organique). Les diamètres des trous sont respectivement (1) 225.7 $\mu\text{m}$ , (2) 56.4 $\mu\text{m}$ , (3) 564.2 $\mu\text{m}$ , (4) 112.8 $\mu\text{m}$ . (b) Représentation 3D et coupe longitudinale d’une $\mu$ -OLED délimitée par une résine de photolithographie isolante. ....	83

Fig.3. 3 (a) Structure des pistes et anodes d'ITO (en violet) et (b) le masque de la cathode. La largeur des pistes de « cathodes » sont 100 $\mu\text{m}$ , 200 $\mu\text{m}$ , 300 $\mu\text{m}$ ou 400 $\mu\text{m}$ . (c) Représentation 3D de quatre $\mu\text{-OLED}$ délimitées par croisement d'électrodes sur le même substrat. Pour une meilleure visualisation, les épaisseurs de différentes couches ne sont pas à l'échelle. ....	85
Fig.3. 4 Diagramme des bandes de l'hétéro-structure OLED .....	87
Fig.3. 5 Schéma du système de caractérisation électrique de l'OLED .....	89
Fig.3. 6 Porte échantillon et circuit d'injection électrique et de mesure .....	90
Fig.3. 7 Système de mesure optique utilisant un microscope confocal avec un objectif corrigé à l'infini pour la caractérisation des $\mu\text{-OLED}$ .....	92
Fig.3. 8 Une OLED observée par le microscope confocal. Le cercle jaune délimite la zone observée qui est la zone de collecte de lumière et de mesure. La collection de la lumière est maximum lorsque la $\mu\text{-OLED}$ (orange) est au milieu du cercle. ....	94
Fig.3. 9 Collection de lumière par un objectif de microscope.....	94
Fig.3. 10 Système global de la caractérisation impulsional .....	96
Fig.3. 11 Spectre de sensibilité de l'œil humain, de responsivité de la photodiode APD4302A et les spectres d'émission des émetteurs utilisés .....	98
Fig.3. 12 (a11-a24) Sur la première ligne ; Images de $\mu\text{-OLED}$ (taille 100x100 $\mu\text{m}^2$ , délimitées par une résine isolante), Sur la deuxième ligne $\mu\text{-OLED}$ (délimitées par l'intersection d'électrodes en deuxième ligne) (b) image d'une $\mu\text{-OLED}$ de 500x500 $\mu\text{m}^2$ , fabrication dans le même lot que la $\mu\text{-OLED}$ de 100x100 $\mu\text{m}^2$ sans tâches noires).....	100
Fig.4. 1 L'évolution temporelle du courant et de la luminance suite à l'injection des impulsions électrique d'amplitude identique (60V) mais de différentes largeurs. (a) $I_{\text{mes}}$ et EL pour une $\mu\text{-OLED}$ délimitée par résine, (b) $I_{\text{mes}}$ et EL pour une $\mu\text{-OLED}$ délimitée par l'intersection d'électrodes croisées .....	105
Fig.4. 2 Schéma des signaux $V_{\text{mes}}$ et EL montrant les décalages temporels et les constantes de temps. ....	105
Fig.4. 3 Schéma électrique et les grandeurs considérées .....	106
Fig.4. 4 Forme théorique des signaux $I_{\text{mes}}$ , $I_{\text{org}}$ , $I_{\text{cr}}$ , $V_{\text{g}}$ ( $V_{\text{mes}}$ est proportionnel à $I_{\text{mes}}$ ) .....	107
Fig.4. 5 Courant $I_{\text{mes}}$ résolu en temps pour des impulsions dans des $\mu\text{-OLED}$ de différentes tailles délimitées par une résine isolante. (a) Signaux pour différentes largeurs d'impulsion qui montre l'existence d'un quasi plateau (b) Pentas du quasi plateau en fonction de la densité de courant moyenne mesurée sur la même période pour différentes tailles de $\mu\text{-OLED}$ (c) Courant résolu en temps $I_{\text{mes}}$ des quatre $\mu\text{-OLED}$ de différentes tailles 50x50 $\mu\text{m}^2$ , 100x100 $\mu\text{m}^2$ , 200x200 $\mu\text{m}^2$ et 500x500 $\mu\text{m}^2$ .pour différentes amplitudes d'impulsions électriques, l'augmentation est plus significative pour les grandes $\mu\text{-OLED}$ et est invisible pour la 50x50 $\mu\text{m}^2$ .....	109
Fig.4. 6 Les signaux $I_{\text{mes}}$ de $\mu\text{-OLED}$ délimitées par l'intersection d'électrodes croisées à base (a) d'Alq3 : DCMII et (b) d'Alq3 : DCM.....	111
Fig.4. 7 Comparaison de la pente des quasi plateaux de courant des $\mu\text{-OLED}$ à base de DCMII et celles à base de DCM. ....	112
Fig.4. 8 (a) Spectres d'émission normalisés des $\mu\text{-OLED}$ à base d'Alq3 : DCMII, (b) les corrélations croisées des spectres avec le spectre mesuré à 9 V continu. La corrélation croisée fournit le décalage des spectres en utilisant le spectre mesuré à 9 V en régime continu comme de référence.....	113
Fig.4. 9 L'évolution de la densité de courant moyenne en état « stationnaire » en fonction de la tension appliquée aux bornes de l'OLED à base d'Alq3 : DCMII .....	114
Fig.4. 10 Caractéristique de courant-tension des $\mu\text{-OLED}$ délimitées par électrodes à base d'Alq3 : DCM. La même caractéristique présentée en échelle logarithmique est insérée.....	117
Fig.4. 11 L'évolution temporelle de la luminance suite à l'injection des impulsions électriques d'amplitude identique (60V) mais de différentes largeurs. (a) $\mu\text{-OLED}$ délimitée par la résine isolante (b) $\mu\text{-OLED}$ délimitée par l'intersection d'électrodes croisées .....	118

Fig.4. 12 Réponses électriques et optiques (signaux d' $I_{mes}$ et d'EL) pour une $\mu$ -OLED de $100 \times 100 \mu m^2$ délimitées par l'intersection d'électrodes croisés utilisant le système hôte-dopant Alq3:DCM.....	120
Fig.4. 13 La valeur crête de l'émittance et de la luminance en fonction de la densité de courant dans une $\mu$ -OLED délimitée par l'intersection d'électrodes croisées à base d'Alq3 : DCM .....	121
Fig.4. 14 Mobilité de charges apparentes en fonction de la racine carrée du champ électrique. Insertion : délai d'émission en fonction de la tension .....	123
Fig.4. 15 Comparaisons entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulations pour une $\mu$ -OLED délimité par les électrodes à base d'Alq3 : DCM. (a) Les signaux du courant mesuré et les simulations électriques, (b) les signaux de l'électroluminescence et les simulations optiques .....	126
Fig.4. 16 Temps de montée de l'électroluminescence en fonction de la tension.....	128
Fig.4. 17 La fenêtre d'exploitation temporelle pour déclencher l'effet laser en pompage électrique. La densité de population de singulet est supérieure au seuil pendant moins de 5 ns (période la barre rosée) (a) excitation de 120 V ; (b) excitation de 60 V .....	130
Fig.4. 18 Efficacité quantique externe moyennée sur la totalité de l'impulsion.....	133
Fig.4. 19 (a) Les signaux normalisés de la densité de courant mesurée ( $J_{mes}$ ) et de la photodiode (EL). (b) Estimation de l'évolution d'EQE par les deux méthodes. La deuxième suit un modèle d'exponentiel.	135
Fig.4. 20 Gauche : banc expérimental de la microcavité Fabry-Pérot accordable. Droite : tâches de transmission de la cavité pour un laser d'alignement.....	136
Fig.4. 21 Spectre de transmission de la cavité. ....	137
Fig.4. 22 Spectres d'émission des OLED en microcavité DBR-Al. Photos d'OLED prises par-dessus des OLED (suivant la normale à la surface d'émission). La longueur d'onde centrale de l'OLED rouge est de 633 nm et celle de l'OLED jaune est de 604 nm.....	138
Fig.4. 23 Spectres d'émission relative d'une $\mu$ -OLED en microcavité en pompage électrique .....	139
Tab.2. 1 Les paramètres photophysiques du système émetteur organique .....	60
Tab.2. 2 Références des indices de réfraction et des coefficients d'extinction concernés dans les simulations numériques, les extractions de données des courbes trouvées en littérature sont réalisées par l'outil « WebPlotDigitizer » et les données aux longueurs d'ondes manquantes sont calculées par l'interpolation linéaire (interp1 en Matlab).....	68
Tab.3. 1 Liste des matériaux utilisés dans cette thèse .....	88
Tab.3. 2 Comparaison du système de mesure par microscope et de la boîte noire dédiée aux mesures en régime continue. Pour cette dernière, le pourcentage de transmission varie lorsque la distance entre le détecteur et la $\mu$ -OLED est modifiée (115 mm, 110 mm et 100 mm). L'unité de puissance optique est le nanowatt. ....	95



## Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'estimation de la possibilité d'atteindre le seuil laser dans un matériau organique par pompage électrique. Dans le but ultime de réaliser le laser organique à pompage électrique, un prérequis est d'injecter une haute densité de courant dans un dispositif électroluminescent fonctionnel. Dans un premier temps, le comportement de l'OLED soumise à haute densité de courant est simulé et un modèle d'estimation de seuil laser basé sur la matrice de transfert est proposé. Ces études théoriques indiquent l'existence d'une densité de population maximale d'excitons radiatives au début d'injection de courant et estime la nécessité de  $8.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  au seuil laser. Ensuite, la caractéristique résolue en temps des  $\mu$ -OLED à base d'Alq3 : DCM excitées par des impulsions électriques de courtes durées ( $< 100 \text{ ns}$ ) et à faible taux de répétition (10 Hz) sont étudiées à l'aide d'un système de microscope confocal calibré. Les caractéristiques de l'OLED sont en bon accord avec les simulations théoriques. Une densité de courant de  $3.6 \text{ kA/cm}^2$  et un pic de luminance de  $8.4 \times 10^6 \text{ cd/m}^2$  ont été obtenus en injectant des impulsions de 30 ns. Le pic de luminance correspond à une densité de population de  $3.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , soit supérieure au plus petit seuil laser en littérature. Il est donc possible de réaliser le laser dans cette fenêtre de temps de quelques nanosecondes.

## Abstract

This thesis focus on the estimation of the possibility to achieve the laser threshold in an organic material with electrical pumping. As the ultimate goal is to demonstrate an electrically pumped organic laser, attaining high current density in a working electroluminescent device is pre-required. At first, the response of OLED at high current injection condition is simulated with a theoretical model. And the laser threshold estimation is performed by transfer matrix method. These theoretical studies show that a peak of emissive exciton (singlet) population density should exist at pulse onset, while a population density of  $8.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  is necessary for lasing. Next, the time-resolved characteristics of  $\mu$ -OLED based on Alq3 : DCM excited by short ( $< 100 \text{ ns}$ ) electrical pulses with low repetition rate (10 Hz) have been studied on the calibrated confocal microscope. The response of  $\mu$ -OLED is in good agreement with the theoretical simulations. A current density of  $3.6 \text{ kA/cm}^2$  and a luminance peak of  $8.4 \times 10^6 \text{ cd/m}^2$  have been achieved with 30-ns pulses. This luminance peak corresponds to singlet population density of  $3.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , which is higher than the smallest laser threshold in literature. We suggest that it is possible to achieve laser effect in the time window of several nanoseconds at pulse onset.





## Références

- [1] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic Electroluminescent Diodes", *Appl. Phys. Lett.* 51, 913-915, (1987).
- [2] S. Riechel, U. Lemmer, J. Feldmann, S. Berleb, A. G. Muckl, W. Brütting, A. Gombert and V. Wittwer, "Very compact tunable solid-state laser utilizing a thin-film organic semiconductor", *Opt. Lett.* 26, 593-595 (2001).
- [3] N. TESSLER, G. J. DENTON & R. H. FRIEND, "Lasing from conjugated-polymer microcavities", *Nature* 382, 695 – 697, (1996).
- [4] S. V. Frolov, W. Gellermann, M. Ozaki, K. Yoshino, and Z. V. Vardeny, "Cooperative Emission in  $\pi$ -Conjugated Polymer Thin Films", *Phys. Rev. Lett.* 78, 729, (1997).
- [5] M.D. McGehee and A.J. Heeger, "Semiconducting (Conjugated) Polymers as Materials for Solid-State Lasers", *Adv. Mater.* 12, 22, (2000).
- [6] [www.orgworld.de](http://www.orgworld.de) , molécules organiques
- [7] V. Mikhnenko, "Singlet and triplet excitons in organic semiconductors", PhD thesis, University of Groningen, Netherlands, 2012
- [8] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson & S. R. Forrest, "Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices", *Nature* 395, 151-154, (1998).
- [9] Sébastien Chenais, Sébastien Forget, "Recent advances in solid-state organic lasers", *Polymer International*, 61, 390-406, (2012).
- [10] M. Pope and C. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers", Oxford University Press, New York, 2nd ed., (1999).
- [11] V. Arkhipov, I. Fishchuk, A. Kadashchuk, and H. Bässler, "Photophysics of molecular materials: from single molecules to single crystals", Chapter 6: Charge transport in disordered organic semiconductors, JohnWiley & Sons, (2006).
- [12] N. Karl et al, "Electron and hole mobilities in high purity anthracene single crystals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 355, 149–173, (2001).
- [13] V. Podzorov, et al, "Hall effect in the accumulation layers on the surface of organic semiconductors," *Phys. Rev. Lett.*, 95, 26601, (2005).
- [14] O. Ostroverkhova et al, "Ultrafast carrier dynamics in pentacene, functionalized pentacene, tetracene, and rubrene single crystals," *Appl. Phys. Lett.*, 88, 162101, (2006).
- [15] H. Bässler, G. Schönherr, M. Abkowitz, and D. M. Pai, "Hopping transport in prototypical organic glasses", *Phys. Rev. B*, 26, 3105, (1982).
- [16] Hoon Park, Dong-Sub Shin, Hee-Sung Yu, and Hee-Baik Chae, "Electron mobility in tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(Alq3) films by transient electroluminescence from single layer organic light emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.* 90, 202103, (2007).
- [17] Narain D.Arora, John R.Hausser, "Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature", *IEEE Transaction on Electron Devices*, 29, 2, (1982).

- [18] G. Horowitz, R. Hajlaoui, and P. Delannoy, "Temperature-dependence of the field-effect mobility of sexithiophene - determination of the density of traps," *Journal de Physique III, France*, 5, 355–371, 1995
- [19] L. Bozano, S. A. Carter, J. C. Scott, G. G. Malliaras, and P. J. Brock, "Temperature- and Field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, N° 8, (1999).
- [20] W. D. Gill, "Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorenone and poly-n-vinylcarbazole", *J. Appl. Phys.*, 43, (1972).
- [21] Veaceslav Coropceanu, Jérôme Cornil, Demetrio A. da Silva Filho, Yoann Olivier, Robert Silbey, and Jean-Luc Brédas, "charge transport in Organic Semiconductors", *Chem. Rev.* 107, 926-952, (2007).
- [22] Sanjay Tiwari, N.C. Green, "Charge mobility measurement techniques in organic semiconductors", *Opt Quant. Electron*, 41 : 69-89, (2009)
- [23] A. Bernanose, "Electroluminescence of organic compounds", *British J. Appl. Phys.* 6, S54-S55 (1955).
- [24] <http://www.idtechex.com>, estimation du marché de l'OLED
- [25] Livre de Vivian W.W. Yam, "WOLED and Organic Photovoltaics, Recent Advances and Applications", ISBN: 978-3-624-14934-4 (print), 978-3-642-14935-1 (Online), (2010).
- [26] H. H. Fong et S. K. Sob, "Hole transporting properties of Alq<sub>3</sub>", *J. Appl. Phys.* 100, 094502, (2006).
- [27] Antoine Kahn, Norbert Koch, Weiyang GAO, "Electronic Structure and Electrical Properties of Interfaces between Metals and pi-Conjugated Molecular Films", *J. Polym. Sci. B* 41, 2529, (2003).
- [28] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, "Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces", *Adv. Mater.* 11, 605, (1999).
- [29] C Tejedor, F Flores and E Louis, "The metal-semiconductor interface: Si (1 11) and zincblende (110) junctions", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 10, (1977).
- [30] Jaehyung Hwang, Alan Wan, Antoine Kahn, "Energetics of metal-organic interfaces: New experiments and assessment of the field", *Materials Science and Engineering R* 64, 1–31, (2009).
- [31] S. Meloni, A. Palma, J. Schwartz, A. Kahn, R. Car, "Chemistry between Magnesium and Multiple Molecules in Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminum Films", *J. Am. Chem. Soc.* 125, 7808, (2003).
- [32] Vishal Shrotriya, Gang Li, Yan Yao, Chih-Wei Chu and Yang Yang, "Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells", *Appl. Phys. Lett.* 88, 073508, (2006).
- [33] L. S. Hung, C. W. Tang and M. G. Mason, "Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode", *Appl. Phys. Lett.* 70, 152, (1997).
- [34] Benjamin F. Bory, Paulo R. F. Rocha, Rene A. J. Janssen, Henrique L. Gomes, Dago M. De Leeuw, and Stefan C. J. Meskers, "Lithium fluoride injection layers can form quasi-Ohmic contacts for both holes and electrons", *Appl. Phys. Lett.* 105, 123302, (2014).
- [35] S.K. So and S.C. Tse, "Demonstration of the bipolar transport properties of NPB", *Appl. Phys. Lett.* 89, 262102, (2006).
- [36] Toshihiko Hoshi, Kenichi Kumagai, Keita Inoue, Shigendo Enomoto, Yoko Nobe, Michio Kobayashi, "Electronic Absorption And Emission Spectra Of Alq<sub>3</sub> In Solution With Special Attention To A Delayed Fluorescence", *Journal Of Luminescence*, (2008).
- [37] P.R. Hammond, "Self-absorption of molecular fluorescence, the design of equipment for measurement of fluorescence decay, and the decay times of some laser dyes", *Chem. Phys.* 70, 3884, (1979).
- [38] D. Kasemann, R. Brückner, H. Fröb, and K. Leo, "Organic light-emitting diodes under high currents explored by transient electroluminescence on the nanosecond scale", *Phys. Rev. B* 84, 115208, (2011).
- [39] I. Sokolik, R. Priestley, A. Walser, R. Dorsinville and C. Tang, "Bimolecular reactions of singlet excitons in tris(8-hydroxyquinoline) aluminum", *Appl. Phys. Lett.*, 69, 27, 4168-4171, (1996).

- [40] F. P. Schäfer, W. Schmidt, and J. Volze, “Organic dye solution laser”, *Appl. Phys. Lett.* 9, 306-309, (1966).
- [41] J. A. Valdmanis et al., “Generation of optical pulses as short as 27 femtoseconds directly from a laser balancing self-phase modulation, group-velocity dispersion, saturable absorption, and saturable gain”, *Opt. Lett.* 10 (3), 131, (1985).
- [42] S. V. Frolov, A. Fujii, D. Chinn, Z. V. Vardeny, K. Yoshino and R. V. Gregory, “Cylindrical microlasers and light emitting devices from conducting polymers”, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2811-2813, (1998).
- [43] S.V.Frolov et al., “Plastic microring lasers on fibers and wires”, *Appl. Phys. Lett.* 72, Num. 15, (1998).
- [44] Thomas Granlund, Mathias Theander, Magnus Berggren, Mats Andersson, Arvydas Ruzeckas, Villy Sundström, Gunnar Björk, Magnus Granström, Olle Inganäs, “A polythiophene microcavity laser”, *Chem. Phys. Lett.*, 288, 879–884, (1998).
- [45] W. Holzer, A. Penzkofer, T. Pertsch, N. Danz, A. Brauer, E. B. Kley, H. Tillmann, C. Bader and H. Horhold, “Corrugated neat thin-film conjugated polymer distributed-feedback lasers”, *Applied Physics B- Lasers And Optics*, 74, 333-342 (2002).
- [46] G. Heliotis, R. Xia, D. D. C. Bradley, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, P. Andrew and W. L. Barnes, “Blue, surface-emitting, distributed feedback polyfluorene lasers”, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2118-2120 (2003).
- [47] A. E. Vasdekis, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, P. Andrew and W. L. Barnes, "Low threshold edge emitting polymer distributed feedback laser based on a square lattice", *Appl. Phys. Lett.* 86, 161102 (2005).
- [48] K. Baumann, T. Stoferle, N. Moll, R. F. Mahrt, T. Wahlbrink, J. Bolten, T. Mollenhauer, C. Moormann and U. Scherf, “Organic mixed-order photonic crystal lasers with ultrasmall footprint”, *Appl. Phys. Lett.* 91, (2007).
- [49] F. Gourdon et al., “optically pumped lasing from organic two-dimensional planar photonic crystal microcavity”, *Appl. Phys. Lett.*, 100, 213304 (2012).
- [50] Xiang Wu et al. “high quality direct photo-patterned microdisk lasers with organic-inorganic hybrid materials”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 44, 75-80, (2008).
- [51] M. Koschorreck, a R. Gehlhaar, V. G. Lyssenko, M. Swoboda, M. Hoffmann, and K. Leo, “Dynamics of a high-Q vertical-cavity organic laser”, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 181108, (2005).
- [52] Christian Karnutsch, “Low threshold organic thin film laser devices”, book page 37, (2007).
- [53] H. Kogelnik and C. V. Shank, “Coupled-Wave Theory of Distributed Feedback Lasers”, Bell Telephone Laboratories, Holmdel, New Jersey 07733, (1971).
- [54] C. Karnutsch, C. Pflumm, G. Heliotis, J. C. deMello, D. D. C. Bradley, J. Wang, T. Weimann, V. Haug, C. Gärtner and U. Lemmer, “Improved organic semiconductor lasers based on a mixed-order distributed feedback resonator design”, *Appl. Phys. Lett.* 90, 131104, (2007).
- [55] N.C.Giebink and S.R.Forrest, “temporal response of optically pumped organic semiconductor lasers and its implication for reaching threshold under electrical excitation”, *Phys. Rev. B*, Vol.79, 073302, (2009).
- [56] 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, 9211-9216, (2006).
- [57] T. Riedl, T. Rabe, H. H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, B. Nehls, T. Farrell and U. Scherf, “Tunable organic thin-film laser pumped by an inorganic violet diode laser”, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 241116 (2006).
- [58] Yifan Zhang and Stephen R. Forrest, « Existence of continuous-wave threshold for organic semiconductor lasers », *Phys. Rev. B*, 84, 241301(R), (2011).
- [59] Kianoosh Poorkazem, Amelia V. Hesketh , and Timothy L. Kelly, “Plasmon-Enhanced Triplet–Triplet Annihilation Using Silver Nanoplates”, *J. Phys. Chem. C*, 118 (12), 6398–6404, (2014).

- [60] Zhuang Zhao, Oussama Mhibik, Tatiana Leang, Sébastien Forget, and Sébastien Chénais, “Thermal effects in thin-film organic solid-state lasers”, *Optics Express*, 22, 30092-30107, (2014).
- [61] J.H.Schön, C.Klc, A.Dodabapur and B.Batlogg, “An organic solid state injection laser”, *Science*, 289, 599-601, 2000
- [62] Z.Bao, B.Batlogg, S.Berg, A.Dodabalapur, R.C.Haddon, H.Hwang, C.Kloc, H.Meng and J.H.Schön, “retraction”, *Science* 298, 961, 2002
- [63] Y. Yang, G. A. Turnbull and I. D. W. Samuel, “Hybrid optoelectronics: A polymer laser pumped by a nitride light-emitting diode”, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 163306, (2008).
- [64] B. Wei, N. Kobayashi, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi, and T. Fukuda, “Organic solid laser pumped by an organic light-emitting diode”, *Optics Express*, 14, 9436-9443, (2006).
- [65] P. Andrew, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel and W. L. Barnes, “Photonic band structure and emission characteristics of a metal-backed polymeric distributed feedback laser”, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 954-956 (2002).
- [66] M. Muccini, “A bright future for organic field-effect transistors”, *Nature Materials* 5, 605-613 (2006).
- [67] Sarah Schols, Lucas Van Willigenburg, Soeren Steudel, Member, IEEE, Jan Genoe, and Paul Heremans, “Pulsed Excitation of OLED With a Remote Metallic Cathode”, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 46, 1, (2010).
- [68] Sarah Schol, “Device architecture and materials for organic light-emitting devices”, PhD thesis, KATHOLIEKE UNIVERSITEIT LEUVEN, 2009
- [69] M.A.Baldo, R.J.Holmes and S.R.Forrest, “Prospects for electrically pumped organic lasers”, *Phys. Rev. B* 66, 035321, (2002).
- [70] T. Rabe, P. Görrn, M. Lehnhardt, M. Tilgner, T. Riedl, and W. Kowalsky, “Highly Sensitive Determination of the Polaron-Induced Optical Absorption of Organic Charge-Transport Materials”, *Phys. Rev. Lett.* 102, 137401 (2009).
- [71] J. Wang, R. G. Sun, G. Yu, and A. J. Heeger, “Fast pulsed electroluminescence from polymer light-emitting diodes”, *J. Appl. Phys.*, 91, 4, (2002)
- [72] Bin Wei, Kenji Furukawa, Junko Amagai, Musubu Ichikawa, Toshiki Koyama et Yoshio Taniguchi, “A dynamic model for injection and transport of charge carriers in pulsed organic light-emitting diodes”, *Semicond. Sci. Technol.* 19, L56-L59, (2004).
- [73] Germà Garcia-Belmonte, Henk J. Bolink, and Juan Bisquert, “Capacitance-voltage characteristics of organic light-emitting diodes varying the cathode metal: Implications for interfacial states”, *Phys. Rev. B*, 75, 085316, (2007).
- [74] Hajime NAKANOTANI, Takahito OYAMADA, Yuichiro KAWAMURA, Hiroyuki SASABE and Chihaya ADACHI, “Injection and Transport of High Current Density over 1000 A/cm<sup>2</sup> in Organic Light Emitting Diodes under Pulse Excitation”, *Japanese J. Appl. Phys.*, 44, 6A, 3659–3662, (2005).
- [75] Zheng Gong, Shirong Jin, Yujie Chen, Jonathan McKendry, David Massoubre, Ian. M. Watson, Erdan Gu, and Martin D. Dawson, “Size-dependent light output, spectral shift, and self-heating of 400 nm InGaN light-emitting diodes”, *J. Appl. Phys.*, 107, 013103, (2010)
- [76] Yifan Zhang, Matthew Whited, Mark E. Thompson, Stephen R. Forrest, “Singlet–triplet quenching in high intensity fluorescent organic light emitting diodes”, *Chem. Phys. Lett.* 495, 161–165, (2010).
- [77] 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*, 36, 1, (2000).
- [78] M. Lehnhardt, T. Riedl, T. Rabe, and W. Kowalsky, “Room temperature lifetime of triplet excitons in fluorescent host/guest systems”, *Organic Electronics* 12, 486-491, (2011).

- [79] D. F. O'Brien and M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices", *Appl. Phys. Lett.*, 74, 3, (1999).
- [80] John E. Knox, Mathew D. Halls, Hrant P. Hratchian and H. Bernhard Schlegel, "Chemical failure modes of AlQ<sub>3</sub>-based OLED: AlQ<sub>3</sub> hydrolysis", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 1371-1377, (2006).
- [81] Livre de Christian Gärtner, "Organic Laser Diodes, Modelling and Simulation", (2002).
- [82] A. Uddin and C.B. Lee, "Exciton behaviours in doped tris(8 hydroxyquinoline) aluminium (Alq<sub>3</sub>) films", *Phys. Status Solidi C*, 8, 80-83, (2011).
- [83] Sadayuki Watanabe, Akihiro Furube, and Ryuzi Katoh, "Generation and Decay Dynamics of Triplet Excitons in Alq<sub>3</sub> Thin Films under High-Density Excitation Conditions", *J. Phys. Chem. A*, 110, 10173-10178, (2006).
- [84] Alastair Buckley, "Organic light-emitting diodes (OLED), materials, devices and applications", book, page 133, (2013).
- [85] Stefan Straud and Frank Jahnke, "Single quantum dot nanolaser", *Laser Photonics Rev.*, 5, 607-633, (2011).
- [86] Matthew Pelton, Jelena Vuckovic, Glenn S. Solomon, Axel Scherer, and Yoshihisa Yamamoto, "Three-Dimensionally Confined Modes in Micropost Microcavities: Quality Factors and Purcell Factors", *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 38, 2, (2002).
- [87] S. Kako, T. Someya and Y. Arakawa, "Observation of enhanced spontaneous emission coupling factor in nitride-based vertical-cavity surface-emitting laser", *Appl. Phys. Lett.* 80, 722, (2002).
- [88] Toshihiko Baba and Daisuke Sano, "Low-threshold lasing and Purcell effect in microdisk lasers at room temperature", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 9, 5, (2003).
- [89] S. Kumar and Qing Hu, "Investigation of possible microcavity effect on lasing threshold of nonradiative-scattering-dominated semiconductor lasers", *Appl. Phys. Lett.*, 100, 041105 (2012).
- [90] C.Z. Ning, "What is laser threshold", *IEEE of Selected Topics in Quantum Electronics*, 19, 4, (2013).
- [91] Ifor D. W. Samuel, Ebinazar B. Namdas & Graham A. Turnbull, "How to recognize lasing", *Nature Photonics* 3, 546-549, (2009).
- [92] V. Bulovic, V.G. Kozlov, P.E. Burrows, and S.R. Forrest, "Organic semiconductor Lasers: From Infra-Red to Blue on a Plastic Chip", <http://photonicsociety.org/newsletters/oct97/html/organic.htm>, Newsletters of Princeton University
- [93] Larry A. Coldren, Scott W. Corzine, Milan L. Mašanović, livre "Diode Lasers and Photonic Integrated Circuits, Second Edition", book, John Wiley & Sons, Inc., (2012).
- [94] K.J. Ebeling and L.A. Coldren, "Analysis of multielement semiconductor lasers", *J. Appl. Phys.* 54, 2962, (1983).
- [95] Rainer Michalzik and Karl Joachim Ebeling, "Operating Principles of VCSELs", Springer Series in Photonics, 53-98, (2003).
- [96] A. Coens, "Diode électroluminescente organique en microcavité verticale à miroirs diélectriques multicouche", PhD thesis, Université Paris 13, 2013.
- [97] R. Capelli, S. Toffanin, G. Generali, H. Usta, A. Facchetti and M. Muccini, "Organic light-emitting transistors with an efficiency that outperforms the equivalent light-emitting diodes", *Nature Materials* 9, 496, (2010).
- [98] Ching-Lin Fan, Hui-Lung Lai and Yan-Wei Liu, "An AMLOED AC-Biased pixel design compensating the threshold voltage and I-R drop", *International Journal of Photoenergy*, ID 543273, (2011).
- [99] C. H. Chen, J. Shi, and C. W. Tang, "Recent developments in molecular organic electroluminescent materials", *Macromol. Symp.* 125, 1-48, (1997).

- [100] T.M. Brown, F. Cacialli, “Energy level line-up in polymer light-emitting diodes via electroabsorption spectroscopy”, *IEEE Proceedings - optoelectronics*, 148, 1, (2001).
- [101] Vitesse de propagation d’impulsions électriques dans les câbles coaxiaux.  
<https://www.picotech.com/library/experiment/pulse-coaxial-cable>
- [102] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, and M. E. Thompson, “Reliability and degradation of organic light emitting devices”, *Appl. Phys. Lett.* 65, 2922 (1994).
- [103] J. McElvain, H. Antoniadis, M. R. Hueschen, J. N. Miller, D. M. Roitman et al., “formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes”, *J. Appl. Phys.* 80, 6002 (1996).
- [104] Masamichi Fujihira, Lee-Mi Do, Amane Koike, and Eun-Mi Han, “Growth of dark spots by interdiffusion across organic layers in organic electroluminescent devices”, *Appl. Phys. Lett.* 68, 13, (1996).
- [105] Kyohei Hayashi, Hajime Nakanotani, Munetomo Inoue, Kou Yoshida, Oleksandr Mikhnenko, Thuc-Quyen Nguyen, and Chihaya Adachi, “Suppression of roll-off characteristics of organic light-emitting diodes by narrowing current injection/transport area to 50 nm”, *Appl. Phys. Lett.* 106, 093301, (2015).
- [106] Kou Yoshida, Toshinori Matsushima, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, “Quantification of temperature rise in unipolar organic conductors during short voltage-pulse using electrical testing methods”, *Organic Electronics*, 31, 191-197, (2016).
- [107] G. Wantz, L. Hirsch, and O. J. Dautel, “Temperature-dependent electroluminescence spectra of organic light emitting diodes based on thermally evaporated bis-imido-phenylene vinylene derivative”, *Appl. Phys. Lett.* 90, 162104, (2007).
- [108] S. Guha, J. D. Rice, Y. T. Yau, C. M. Martin, M. Chandrasekhar, H.R. Chandrasekhar, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, and U. Scherf, “Temperature-dependent photoluminescence of organic semiconductors with varying backbone conformation”, *Phys. Rev. B* 67, 125204, (2003).
- [109] G. M. Akselrod, E. R. Young, K. W. Stone, A. Palatnik, V. Bulovic, and Y. R. Tischler, “Reduced lasing threshold from organic dye microcavities”, *Phys. Rev. B* 90, 035209, (2014).
- [110] Kou Yoshida, Toshinori Matsushima, Hajime Nakanotani, Chihaya Adachi, “Quantification of temperature rise in unipolar organic conductors during short voltage-pulse excitation using electrical testing methods”, *Organic Electronics*, 31, 191-197, (2016).