

Thèse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE SORBONNE PARIS NORD

Discipline : Physique

Option : Physique des matériaux et composants

Présentée et soutenue publiquement

Par

Yara El Droubi

Conception et étude d'une diode laser organique à bas seuil en utilisant des cavités DFB d'ordres mixtes

Soutenue le 28 juin 2024 devant le jury composé de :

Pr. Georges Zissis	Université Toulouse III	Rapporteur
Dr. HDR Yam Navy	Université Paris Saclay	Rapporteur
Pr. Virginie Zeninari	Université de Reims Champagne-Ardenne	Examinatrice Présidente du jury
Dr. Hassina Derbal	Université de Picardie Jules Verne	Examinatrice
Pr. Azzedine Boudrioua	Université Sorbonne Paris Nord	Directeur de thèse
Dr. Mahmoud Chakaroun	Université Sorbonne Paris Nord	Co-directeur
Dr. Quentin Gaimard	Université Sorbonne Paris Nord	Invité

Remerciement

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail de thèse. Leur soutien, leurs conseils et leur encouragement ont été inestimables tout au long de cette aventure.

En premier lieu, je souhaite remercier le Professeur Anne Amy Klein, directrice du Laboratoire de Physique des Lasers de l'Université Sorbonne Paris Nord. Merci pour votre soutien constant et pour m'avoir accueillie au sein de votre laboratoire pour la réalisation de cette thèse. Votre leadership, votre vision et votre dévouement ont été une inspiration précieuse.

Mes remerciements vont ensuite à mon directeur de thèse, le Professeur Azzedine Boudrioua, pour tous les échanges scientifiques stimulants, le soutien psychologique constant et les moments de partage qui ont rythmé ces années de recherche. Votre encadrement et vos encouragements ont été une source de motivation continue.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers mon co-directeur de thèse, le Professeur Mahmoud Chakaroun. Merci pour votre soutien indéfectible, vos conseils avisés et votre disponibilité tout au long de ce parcours. Vos connaissances approfondies et votre rigueur scientifique ont grandement enrichi ce travail. Votre capacité à apporter des perspectives nouvelles et des solutions aux problèmes rencontrés a été d'une aide précieuse.

Un merci particulier à mon encadrant de thèse, le maître de conférence Quentin Gaimard. Merci pour votre accompagnement précieux et vos conseils techniques constants. Votre soutien a été essentiel pour surmonter les défis techniques et méthodologiques de cette recherche. Votre capacité à expliquer des concepts complexes de manière claire et accessible a grandement facilité ma compréhension et mon apprentissage. De plus, votre patience et votre disponibilité ont été d'un grand réconfort dans les moments difficiles.

Merci aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter et de juger mes travaux de thèse : M. Georges Zisis, Professeur à l'Université de Toulouse III, Mme Navy Yam, Docteur à l'Université Paris-Saclay, Mme Virginie Zeninari, Professeur à l'université de Reims Champagne-Ardenne, Mme Hassina Derbal, maître de conférence à l'IUT de l'Oise.

Je souhaite également remercier les membres de l'équipe du laboratoire : le Professeur Alexis Ficher, Dr Jeanne Solard (ancienne responsable adjoint de la salle blanche), M. Nixon Loganathan, Dr Amani Ouirimi, M. Dejan Kocic et Dr. Min Lee, pour leur aide, leur collaboration et leur soutien.

Mes amis doctorants, Amani Ouirimi, Sarah Hamdad, Lamine Colly, Ahmed Akarid, vous avez été des compagnons de route inestimables. Merci pour les discussions, les moments de partage et le soutien mutuel.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à ma famille : ma sœur Sarah, mon père, Noha, et à mes amis Maria, Alexandra, Karen, Elie, Ali... Merci pour votre amour, votre soutien et votre compréhension qui ont été essentiels tout au long de ce parcours.

Enfin, merci à ma mère qui me manque tellement, son amour et son souvenir m'ont accompagné chaque jour. Je sais que tu aurais été fière de moi.

À tous, un immense merci.

Table des matières

Introduction générale.....	16
1. Chapitre 1	19
Rappel sur la photonique organique	19
1.1. Introduction	19
1.2. Généralité sur les semi-conducteurs organiques	19
1.2.1. Structures moléculaires des semi-conducteurs organiques	19
1.2.2. Propriétés électroniques des semi-conducteurs organiques	21
1.2.3. Propriétés optiques des semi-conducteurs organiques	21
1.2.3.1. Transitions optiques dans les matériaux organiques.....	21
1.2.3.2. Interaction bimoléculaire : transfert d'énergie et pertes	24
1.2.3.2.1. Phénomènes de transfert d'énergie	25
1.2.3.2.1.1. Mécanisme de Förster	25
1.2.3.2.1.2. Mécanisme de Dexter.....	26
1.2.3.2.2. Pertes par interaction bimoléculaire.....	27
1.3. La diode électroluminescente organique	28
1.3.1. Hétérostructure OLED	28
1.3.2. Principe de fonctionnement.....	30
1.3.2.1. Injection des charges	31
1.3.2.2. Transport des charges	33
1.3.2.3. Recombinaison des charges	34
1.4. Laser organique – Principe du laser	37
1.4.1. Mécanismes de transitions	37
1.4.2. Structure du laser.....	40
1.4.2.1. Milieu à gain	40
1.4.2.2. Résonateurs optiques	42
1.4.2.3. Pompage.....	44
1.5. Vers la diode laser organique – Etat de l'art	45
1.6. Axe d'étude.....	54
1.7. Conclusion	57
2. Chapitre 2	59
Cavité à rétroaction distribuée DFB : modélisations et simulations numériques.....	59

2.1.	Introduction	59
2.2.	Cavité à rétroaction distribuée	60
2.2.1.	Guide d'onde plan	60
2.2.2.	Fonctionnement de la cavité à contre réaction répartie	63
2.3.	Optimisation de la cavité étudiée.....	68
2.3.1.	Description de la géométrie de la cavité DFB.....	68
2.3.2.	Méthode et démarche pour l'optimisation de la cavité	70
2.4.	Conception numérique.....	70
2.4.1.	Facteur de confinement	70
2.4.1.1.	Epaisseur ITO	72
2.4.1.2.	Epaisseur Organique	74
2.4.2.	Contraste d'indice	76
2.5.	Simulation numérique.....	81
2.5.1.	Méthode des différences finies dans le domaine temporel.....	81
2.5.2.	Etude des réponses optiques des cavités	85
2.5.2.1.	Paramètres géométriques de la cavité	85
2.5.2.2.	Paramètres de la simulation FDTD	86
2.5.3.	Facteur de qualité de la cavité	88
2.5.3.1.	Etude en fonction des épaisseurs des couches	89
2.5.3.1.1.	Epaisseur ITO	89
2.5.3.1.2.	Epaisseur SiO ₂	90
2.5.3.2.	Etude en fonction du nombre des périodes	91
2.5.3.2.1.	Nombre de périodes DFB1	92
2.5.3.2.2.	Nombre de périodes DFB2	93
2.5.3.3.	Etude en fonction du rapport cyclique	95
2.5.3.4.	Etude en fonction de l'angle des allures des flancs	98
2.6.	Conclusion	99
3.	Chapitre 3	102
	Fabrication et caractérisation des cavités DFB d'ordres mixtes	102
3.1.	Introduction	102
3.2.	Fabrication des cavités DFB d'ordres mixtes.....	102
3.2.1.	Etat de l'art sur les techniques de fabrication des cavités DFB	102

3.2.2.	Etapes de fabrication	103
3.2.3.	Lithographie électronique.....	105
3.2.3.1.	Principe de fonctionnement	105
3.2.3.2.	Caractéristiques et paramètres pour notre application	108
3.3.	Paramètres de fabrication	109
3.3.1.	Propriétés de la résine utilisée pour la lithographie électronique.....	110
3.3.2.	Optimisation du procédé de fabrication avec la résine négative HSQ (Fox-16)....	112
3.3.2.1.	Epaisseur de la résine	112
3.3.2.2.	Température et temps de recuit.....	113
3.3.2.3.	Temps de développement	117
3.3.2.4.	Dose optimale	120
3.4.	Dépôt des matériaux organiques.....	122
3.4.1.	Choix du matériau organique	123
3.4.2.	Choix de la technique de dépôt des matériaux organiques	124
3.4.2.1.	Technique d'évaporation sous vide.....	124
3.4.2.2.	Choix du pourcentage de dopage du DCM2 dans la matrice d'Alq3	125
3.4.2.3.	OLED à base d'Alq3:DCM2	126
3.5.	Etude de l'émission d'un matériau organique dans la cavité sous pompage optique....	132
3.5.1.	Présentation du banc de caractérisation active	132
3.5.2.	Présentation de l'échantillon à caractériser	134
3.5.3.	Résultats et interprétations	138
3.5.3.1.	Caractérisation des cavités épaisses	138
3.5.3.2.	Caractérisation des cavités minces.....	141
3.6.	Conclusion	143
	Conclusion générale et perspectives	145
	Bibliographie.....	149
	Annexe	157
	Production scientifique	162

Liste des figures

Figure 1.2.1 : Hybridation de l'atome de carbone dans une molécule d'éthylène avec la répartition des liaisons sigma et des liaisons π .	20
Figure 1.2.2 : Évolution du nombre de niveaux d'énergie en fonction de la longueur de liaisons. HOMO : <i>Highest Occupied Molecular Orbitales</i> . LUMO : <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbitales</i> .	20
Figure 1.2.3 : Diagramme énergétique d'une molécule, transitions électroniques avec les spectres d'absorption et de fluorescence correspondant.	23
Figure 1.2.4 : Diagramme de Jablonski d'une molécule organique montrant les différentes transitions électroniques entre état fondamental et états excités singulet et triplet [6].	23
Figure 1.2.5 : Schéma de principe du mécanisme de Förster.	26
Figure 1.2.6 : Illustration du chevauchement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.	26
Figure 1.2.7 : Schéma de principe du mécanisme de Dexter.	27
Figure 1.3.1 : Structure type d'une OLED multicouche avec l'ITO comme anode transparente.	29
Figure 1.3.2 : Différentes étapes du processus d'électroluminescence.	31
Figure 1.3.3 : Injection thermoélectronique.	32
Figure 1.3.4 : Injection Schottky.	33
Figure 1.3.5 : Injection par effet tunnel.	33
Figure 1.3.6 : Schéma des recombinaisons des charges et formation d'états singulet et triplets.	36
Figure 1.3.7: Spectres d'absorption (gris clair pointillée) et d'émission d'Alq3 (gris foncé pointillée), spectres d'absorption (vert pointillée) et d'émission (rouge complet) de DCM2 [17].	37
Figure 1.4.1 : Mécanismes de transitions dans un système à deux niveaux : (a) l'absorption, (b) l'émission spontanée et (c) l'émission stimulée.	38
Figure 1.4.2: Schéma du diagramme énergétique (a) d'un système à quatre niveaux conventionnels et (b) pour un matériau organique.	39
Figure 1.4.3 : Schéma formel d'un laser de type Fabry.	40
Figure 1.4.4 : Représentation de la méthode VSL « Variable Stripe Length ».	41
Figure 1.4.5 : Exemples de résonateurs lasers : (a) microcavité OVCSEL, (b) DBR, (c) DFB, (d) Cristaux photoniques 2D (d) micro-disc, et (e) micro-ring.	43
Figure 1.5.1 : (a) Structure moléculaire de la phtalocyanine de chloro-aluminium ; premier milieu à gain organique utilisé pour le premier laser organique à colorant et (b) Structure de la cavité du premier laser à colorant avec un miroir diélectrique [49].	46
Figure 1.5.2 : (a) Structures moléculaires du DCM et Alq3, et (b) Schéma de la structure laser [57].	48
Figure 1.5.3 : (a) Structure moléculaire du PDOPT, (b) Microcavité VSCEL [58].	48
Figure 1.5.4 : (a) Schéma du laser à base d'un polymère, (b) Spectres d'émission du laser DFB 2D au-dessous du seuil laser ligne en pointillée, et au-dessus du seuil laser ligne pleine [59].	49
Figure 1.5.5: Structure de la microcavité VSCEL avec une couche active d'Alq3:DCM [61].	50
Figure 1.5.6 : Différents types de microcavités présentés dans l'article [63].	50
Figure 1.5.7 : Cavité DFB d'ordre mixte [64].	51

Figure 1.5.8 : (a) Spectre d'émission de la microcavité organique à des énergies de pompes différentes, (b) Image MEB du cristal photonique 2D en vue supérieure et (c) en vue en coupe [6].	52
Figure 1.5.9 : (a) Spectres d'émission stimulée, d'absorption de la molécule BSBCz et spectre de l'OSL au-dessus du seuil (b) Cavité DFB d'ordre mixte avec BSBCz comme milieu à gain [69].	53
Figure 1.5.10: Structure du laser à semi-conducteurs organiques pompé électriquement. (a) Structure moléculaire de TSBF et BBEHP-PPV, (b) Schéma en coupe du laser pompé électriquement ; les flèches jaunes indiquent la rétroaction laser et la sortie, (c) Vue de dessus ; les flèches grises indiquent les trajectoires des charges injectées, (d) Image au microscope du laser [72].	54
Figure 2.2.1 : Schéma d'un guide d'ondes diélectrique à trois couches.	61
Figure 2.2.2 : Indice de réfraction effectif en fonction de l'épaisseur du film pour une longueur d'onde de 630 nm dans un film organique déposé sur un substrat en verre.	63
Figure 2.2.3 : Schéma d'un laser DFB avec une périodicité de pas Λ et une couche active d'épaisseur d	63
Figure 2.2.4 : Schéma de la propagation d'une onde dans un milieu périodique.	65
Figure 2.2.5 : Diffraction d'un faisceau par une structure périodique.	66
Figure 2.2.6 : Faisceaux diffractés par un réseau du second ordre, en incidence rasante.	67
Figure 2.2.7 : Schéma d'une cavité DFB avec rétroaction (a) du premier et (b) du deuxième ordre.	68
Figure 2.3.1 : Schéma de principe d'une cavité DFB d'ordre mixte avec une couche organique du système Guest-Host Alq3:DCM2 à 620 nm (a) en 3D et (b) en 2D ; (c) Structure de l'empilement 1 : Verre/ITO/Organique ; et (d) Structure de l'empilement 2 : Verre/ITO/SiO ₂ /Organique.	69
Figure 2.4.1: Structure du guide d'onde multicouche diélectrique (online mode server : computational-photonics.eu).	71
Figure 2.4.2 : Variation du facteur de confinement dans la couche organique $\Gamma(\text{Org})$ en fonction de l'épaisseur de l'ITO pour une longueur d'onde de $\lambda = 620$ nm. Les courbes représentent les modes TE ₀ , TM ₀ , TE ₁ et TM ₁ : les modes TM sont représentés par des lignes pointillées et les modes TE par des lignes pleines.	73
Figure 2.4.3 : Propagation des modes TE, TE ₀ (bleu) et TE ₁ (noir) à 620 nm pour une épaisseur d'organique fixe à 150 nm en fonction de l'épaisseur d'ITO : (a) 40 nm, (b) 140 nm et (c) 340 nm.	74
Figure 2.4.4 : Variation du facteur de confinement dans la couche organique $\Gamma(\text{Org})$ en fonction de l'épaisseur de l'organique pour trois épaisseur d'ITO : 40, 140 et 340 nm.	75
Figure 2.4.5: Variation du facteur de confinement dans la couche organique $\Gamma(\text{Org})$ en fonction de l'épaisseur de l'organique pour les différents modes TE et TM.	76
Figure 2.4.6 : Variation de l'indice effectif N_{eff} en fonction de l'épaisseur de l'organique pour trois épaisseur d'ITO : 40, 140 et 340 nm.	78
Figure 2.4.7 : Variation de l'indice effectif N_{eff} en fonction de l'épaisseur de SiO ₂ pour trois épaisseur d'ITO : 40 nm (courbes noires), 140 nm (courbes vertes) et 340 nm (courbes rouges) pour les épaisseurs d'organique de 100, 150 et 200 nm respectivement.	79
Figure 2.5.1 : Cellule de Yee. Discrétisation (a) spatiale et (b) temporelle.	83

Figure 2.5.2 : Schéma de la structure étudiée (Verre/ITO/Réseaux/Organique).	85
Figure 2.5.3 : Schéma descriptif de la structure simulée. La source est positionnée dans la couche d'ITO et le moniteur est placé au-dessus.	87
Figure 2.5.4 : Evolution du facteur de qualité en fonction de l'épaisseur d'ITO.	90
Figure 2.5.5 : Evolution du facteur de qualité en fonction de l'épaisseur du SiO ₂	91
Figure 2.5.6 : Evolution du facteur de qualité en fonction du nombre de période M des réseaux d'ordre 1	92
Figure 2.5.7 : Evolution du facteur de qualité en fonction du nombre de période D.	93
Figure 2.5.8 : Section transversale du schéma de la cavité DFB d'ordre mixte.	94
Figure 2.5.9 : En carré bleu : Evolution du facteur de qualité et en triangle noir : Longueur de résonance de la cavité, en fonction du rapport cyclique du DFB1.	96
Figure 2.5.10 : Evolution du facteur de qualité en fonction en fonction du rapport cyclique du DFB2	97
Figure 2.5.11 : Image MEB en coupe transversale de la diode laser à semi-conducteur organique réalisée dans [69].	98
Figure 2.5.12 : Evolution du facteur de qualité en fonction de l'angle des flancs de la cavité.	99
Figure 3.2.1: Etapes de fabrication des cavités DFB d'ordre mixte	104
Figure 3.2.2: Schéma explicatif des effets de proximité dans le cas d'une résine négative. La couche de résine est représentée en bleue et les zones insolées en rose. Le résultat de la lithographie est représenté sur le schéma du bas.	108
Figure 3.2.3 : Photographie du système de lithographie électronique à balayage RAITH de la Centrale de Proximité en Nanotechnologies de Paris Nord.	109
Figure 3.3.1 : Schéma représentant (a) les périodes d'ordre 1 et 2 de deux réseaux avec Λ_1 et Λ_2 les pas du réseau 1 et 2 respectivement, (b) la structure DFB d'ordre mixte sur l'échantillon.	110
Figure 3.3.2: Principe d'enrésinement	112
Figure 3.3.3 : Image MEB de la matrice de cavités après un recuit de 5 minutes à une température de 85 °C	116
Figure 3.3.4 : Image MEB des motifs insolés à une dose de 700 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour l'optimisation de l'étape de développement pour un temps de développement : (a) 2 minutes, (b) 5 minutes et (c) 8 minutes. La première colonne représente le réseau d'ordre 1 et la deuxième colonne le réseau d'ordre 2.	119
Figure 3.3.5 : Image MEB du test de dose pour l'identification de la dose optimale du réseau d'ordre 1 et 2 à une dose de : (a) 720 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, (b) 740 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, (c) 760 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et (d) 780 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	121
Figure 3.3.6 : Image MEB d'une structure avec une dose de 740 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ sur un porte échantillon rotatif à un grossissement de : (a) 13K X et (b) 40K X.	122
Figure 3.4.1 : Spectres d'émission et d'absorption de l'Alq ₃ et du DCM2 respectivement [17]. ..	124
Figure 3.4.2: Technique d'évaporation sous vide (a) Photographie du bâti d'évaporation sous vide des matériaux organiques (b) Schéma de principe d'un bâti d'évaporation.	125
Figure 3.4.3 : Spectre de photoluminescence de la couche d'Alq ₃ selon le pourcentage de dopage du DCM2 @X%.	126
Figure 3.4.4 : (a) Représentation en couche superposée de l'hétéro-structure. (b) Diagramme énergétique.	127

Figure 3.4.5 : a) Substrat verre/ ITO gravé. b) Dépôt des différentes couches organiques. c) Structure finale de l'échantillon après le dépôt de la cathode (six OLEDs sur le même échantillon)	130
Figure 3.4.6 : Caractéristique courant – Luminance / tension et de l'OLED en régime continu.	131
Figure 3.4.7 : Spectre d'électroluminescence de l'OLED : m-MTDATA(30 nm) / NPB(15 nm) / Alq3DCM2@2% (30 nm) / TPBi (5 nm)/ Alq3(30nm) / Lif(1 nm) / Al(100 nm).	132
Figure 3.5.1 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la réalisation du pompage optique des cavités DFB d'ordre mixte.	133
Figure 3.5.2 : Matrice des cavités avec différentes doses et différentes géométries pour une épaisseur de SiO ₂ de 300 nm.	135
Figure 3.5.3 : Matrice des cavités avec différentes doses et différentes géométries pour une épaisseur de SiO ₂ de 300 nm. Deux photos MEB correspondant à (gauche) réseau d'ordre 1 et (droite) réseau d'ordre 2 composant la cavité DFB mixte	137
Figure 3.5.4 : Spectres d'émission du DCM2 dans la cavité à une longueur d'onde nominale 550 nm et une dose de 1100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	139
Figure 3.5.5 : Energie de sortie en fonction de l'énergie de pompe pour la cavité centrée à une longueur d'onde nominale 550 nm et une dose de 1200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	140
Figure 3.5.6 : Spectres d'émission du DCM2 dans la cavité à une longueur d'onde nominale 624 nm et une dose de 1100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	141
Figure 3.5.7 : Spectres d'émission du DCM2 dans la cavité (d'épaisseur 60 nm) à une longueur d'onde nominale 604 nm et une dose de 800 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	142

Liste des tableaux

Tableau 1.2.1 : Mécanismes de pertes lors des réactions bimoléculaires avec k représentant le taux d'interaction suivant la configuration, S_I et T_I sont respectivement, les premiers états excités singulet et triplet, et n représente le polaron (porteur de charge).....	27
Tableau 1.6.1 : Etat de l'art sur les diodes laser organiques en utilisant de cavité à rétroaction répartie DFB.	56
Tableau 2.4.1 : Résultats des valeurs du contraste d'indice pour différentes configurations	80
Tableau 2.5.1 : Description des paramètres de la structure étudiée.	86
Tableau 2.5.2 : Tableau récapitulatif de l'optimisation des cavités DFB d'ordre mixte en fonction du nombre de périodes DFB2 en simulation FDTD 3D.....	94
Tableau 3.3.1: Paramètres des essais pour l'étape d'optimisation de l'épaisseur de la résine HSQ liquide (Fox -16) et valeurs des épaisseurs par profilomètre.	113
Tableau 3.3.2 : Paramètres des essais pour l'étape de recuit.	115
Tableau 3.3.3 : Valeurs des mesures profilomètre obtenues après recuit de la résine pour l'optimisation du temps et de la température de recuit.	116
Tableau 3.3.4 : Paramètres des procédés pour l'étape de développement.	117
Tableau 3.3.5 : Paramètres des essais pour l'étape de développement.	120
Tableau 3.4.1 : Matériaux et composés utilisés dans l'hétéro-structure organique.	129
Tableau 3.5.1 : Dimensions des fractions des deux empilements constituant la cavité DFB mixte.	136

Glossaire

ASE : Amplified spontaneous emission
CAO : Conception Assistée par Ordinateur
CI : Conversion interne
CNA : Digital analogic converter
CW : Continuous wave
DBR : Distributed Bragg reflector
DFB : Distributed Feedback
EBL : Electron blocking layer
EIL : Electron injection layer
EML : Emitting layer
ETL : Electron transport layer
FEG : Field Effect Emission
FDTD : Finite difference time domain
FRET : Fluorescence Resonance Energy Transfer
FWHM : Full Width at Half Maximum
HBL : Hole blocking layer
HIL : Hole injection layer
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbitales
HSQ : Hydrogène silsesquioxane
HTL : Hole transport layer
ITO : Oxyde d'indium et d'étain
IVL : Curent Voltage Luminance
LED : Light Emitting Diode
Laser : Light Amplification Stimulated Emission Radiation
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbitales
MEB : Microscope électronique à balayage
OLED : Organic Light Emitting Diode

OSC : Organic Semi-conductor

OSL : Organic Semiconductor laser

OVCSEL : Organic Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser

SSA : Annihilation singulet – singulet

STA : Annihilation Singulet – triplet

TE : Transverses électriques

TM : Transverses magnétiques

TTA : Annihilation triplet – triplet

VCSEL : Vertical-cavity Surface-Emitting Laser

Introduction générale

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre de la quête visant à démontrer la diode laser organique (*OLD, Organic laser diode*) ; une entreprise poursuivie à l'échelle mondiale depuis de nombreuses années par plusieurs équipes de recherche. L'objectif central de ces travaux est de parvenir à transformer une hétéro-structure de diode électroluminescente organique (OLED) en une diode laser organique (OLD) - tout comme cela a été réalisé dans le domaine des semi-conducteurs inorganiques pour la transformation d'une diode électroluminescente (LED) en une diode laser (LD). Pour ce faire, il est nécessaire de combiner une OLED avec une cavité laser à haut facteur de qualité et d'identifier les paramètres optimaux permettant d'augmenter le gain et d'assurer un pompage électrique efficace. Dans ce contexte, l'hétéro-structure organique est considérée comme le milieu de gain.

L'électronique organique a connu des progrès remarquables, présentant une bibliothèque de molécules organiques presque illimitée et se distinguant par des propriétés uniques telles que le coût abordable, le respect de l'environnement et, surtout, l'intégration hétérogène avec d'autres technologies. En effet, grâce à leurs propriétés amorphes, les semi-conducteurs organiques (OSCs) peuvent être déposés sur une grande variété de substrats rigides ou flexibles (PET, verre, saphir, wafers de différentes natures...). Ces caractéristiques en font des concurrents prometteurs aux sources visibles accordables existantes. La réalisation de diodes laser organiques (OLD) est prometteuse, avec des applications potentielles dans des domaines tels que la médecine (l'optogénétique, la luminothérapie, la spectroscopie), la photonique intégrée, notamment en nanophotonique quantique (OLD sur des substrats de diamant, etc.), les communications optiques (une modulation directe à 2,85 Gb/s a récemment été publiée pour une OLED) et les capteurs (détection de polluants...). Ainsi, la réalisation de la diode laser organique ouvrirait la voie au développement ultérieur d'une technologie laser simple, abordable, et permettrait la création d'une plateforme optique monolithique basée sur les semi-conducteurs organiques.

La plupart des recherches sur les lasers organiques ont initialement porté sur le pompage optique et l'optimisation de la cavité laser. Un grand nombre de résonateurs optiques ont été développés et une variété de molécules semi-conductrices organiques ont été synthétisées. Ces résultats sont généralement considérés comme des étapes préliminaires vers la réalisation de la diode laser organique, pour laquelle les défis à relever sont à la fois d'ordre fondamental et technologique. Bien que certains groupes aient affirmé avoir réussi à créer des diodes laser organiques pompées électriquement, ces déclarations n'ont pas encore été largement reconnues au sein de la communauté optoélectronique organique. La difficulté à trouver les matériaux semi-conducteurs organiques appropriés ainsi que la complexité de l'hétéro-structure OLED associée à la cavité laser peuvent expliquer la prudence entourant ces affirmations.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte scientifique visant particulièrement à étudier et développer une cavité laser DFB (*Distributed Feedback*) sur une couche mince d'ITO (oxyde d'indium-étain) compatible avec les OLEDs en pompages électrique. L'objectif est de réaliser, à terme, une diode laser organique pompée électriquement.

La méthodologie adoptée implique la conception d'une géométrie optimale pour la cavité, en utilisant des simulations numériques pour maximiser le facteur de qualité et ajuster sa longueur d'onde de résonance à la longueur d'onde d'émission du milieu à gain organique. Ensuite, nous procéderons à la fabrication de la cavité, incluant le milieu à gain sur un substrat verre/ITO. La cavité ainsi réalisée sera caractérisée optiquement sous pompage optique, afin de valider nos processus de fabrication et de caractérisation. Des ajustements des paramètres géométriques de la cavité et des procédés de fabrication ont été effectués pour optimiser les performances recherchées de la cavité.

Ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous aborderons la physique des matériaux organiques. Nous étudierons les propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs organiques et analyserons la structure d'une OLED dans l'optique de l'intégrer à une cavité. Un état de l'art des lasers organiques sous pompage optique et électrique sera présenté, offrant des éléments cruciaux pour affiner notre stratégie scientifique et choisir la cavité appropriée.

Le deuxième chapitre sera consacré à la modélisation des cavités basées sur l'utilisation de réseau de Bragg distribué. Une étude numérique basée sur la méthode FDTD (*Finite-Difference Time-Domain*) sera menée pour vérifier la possibilité de concevoir des cavités à haut facteur de qualité. Les simulations numériques doivent permettre de dimensionner la cavité et d'optimiser son facteur de qualité en fonction des différents paramètres. L'objectif est d'obtenir un fort confinement de la lumière dans la structure avec un contraste d'indice suffisant pour le couplage du mode propagatif avec le réseau.

Le troisième chapitre portera sur la réalisation expérimentale en salle blanche, la centrale de proximité en nanotechnologies (CPN)², en utilisant une résine électro-sensible négative spécifique. Nous étudierons ensuite la réponse spectrale de la cavité avec une couche organique sous pompage optique à l'aide d'un banc expérimental développé en interne dans le laboratoire. Nous examinons l'impact de la réponse de la cavité sur l'émission intrinsèque de cette couche déposée. Nous étudierons les phénomènes de résonance optique engendrés.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale et quelques perspectives qui pourraient découler de ce travail de thèse.

À travers ces chapitres, la thèse vise à apporter une contribution à la compréhension et au développement d'une diode laser organique.

1. Chapitre 1

Rappel sur la photonique organique

1.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux aspects fondamentaux de l'optoélectronique organique. Nous débutons en examinant les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs organiques (SCO). Nous explorons, ensuite, les diodes électroluminescentes organique, et détaillons les diverses approches pour la réalisation d'un laser organique. Les aspects généraux du laser seront discutés en abordant les différents principes d'absorption, d'émission spontanée et stimulée. Une présentation des différentes architectures des cavités optiques utilisées pour la conception d'un laser organique sera également rapportée. En conclusion, nous examinons les obstacles à surmonter pour parvenir au laser organique sous pompage électrique, tout en proposant une stratégie pour les surmonter.

1.2. Généralité sur les semi-conducteurs organiques

Ce paragraphe est dédié à l'étude des semi-conducteurs organiques, des molécules conjuguées, en mettant particulièrement l'accent sur la mobilité des charges dans les SCO et sa corrélation avec le courant électrique dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED). Pour ce faire, nous explorerons des concepts clés tels que la structure des bandes électroniques dans les semi-conducteurs organiques, en nous penchant sur leurs propriétés optiques et électriques fondamentales.

1.2.1. Structures moléculaires des semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques sont des matériaux constitués principalement de molécules comprenant du carbone, de l'hydrogène, de l'azote ou du soufre. Ils se distinguent par leur structure π -conjuguée, caractérisée par une alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone. Ils existent sous deux formes principales : les petites molécules et les polymères. La différence majeure entre ces matériaux réside dans leur dimension moléculaire, c'est-à-dire la longueur de la chaîne qui les compose.

Le carbone constitue l'élément fondamental des matériaux organiques. Sa configuration électronique dans l'état fondamental est de $1s^2 2s^2 2p^2$, se répartit entre l'orbitale $2s$ et les trois orbitales $2p$ (p_x , p_y , p_z). Dans les molécules organiques, les orbitales atomiques $2s$ et $2p$ du carbone peuvent s'hybrider de différentes manières selon les liaisons entre les atomes. L'hybridation sp^2 résulte de la combinaison de l'orbitales $2s$ et de deux des trois orbitales $2p$ formant trois orbitales hybrides sp^2 . Cela se produit, par exemple, dans la molécule d'éthylène, voir Figure 1.2.1. Le recouvrement de deux orbitales sp^2 des atomes de carbone crée des orbitales moléculaires liantes σ (de plus basse énergie) et anti-liante σ^* (de plus haute énergie). En revanche, le recouvrement linéaire des orbitales moléculaires $2p_z$ génère des orbitales moléculaires liantes π (de plus basse énergie) et anti-liantes π^* (de plus haute énergie).

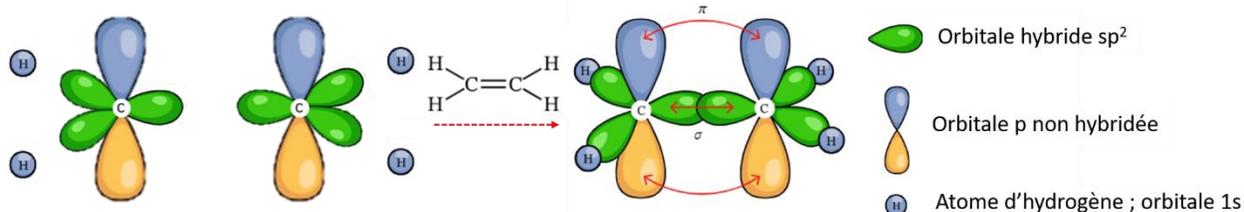


Figure 1.2.1 : Hybridation de l'atome de carbone dans une molécule d'éthylène avec la répartition des liaisons sigma et des liaisons π .

Lorsque le nombre de liaisons carbone hybrides sp^2 augmente, un système se forme avec une alternance de liaisons simples (C-C) et doubles (C=C). Dans un système conjugué de ce type, les électrons π , issus des orbitales p non-hybridées des atomes de carbone, ne peuvent plus être localisés sur une liaison C-C spécifique ; leur fonction d'onde se délocalise sur toute la molécule conjuguée. Cette délocalisation électronique est à l'origine de la conductivité intrinsèque observée dans les matériaux organiques électroluminescents. Lorsque les orbitales atomiques interagissent, elles créent un ensemble d'orbitales moléculaires avec des niveaux d'énergie distincts, formant ainsi des bandes d'énergie. Ces bandes d'énergie, issues de la délocalisation des électrons π le long de la structure conjuguée, contribuent à la conductivité électrique et aux propriétés électroluminescentes des matériaux organiques [1].

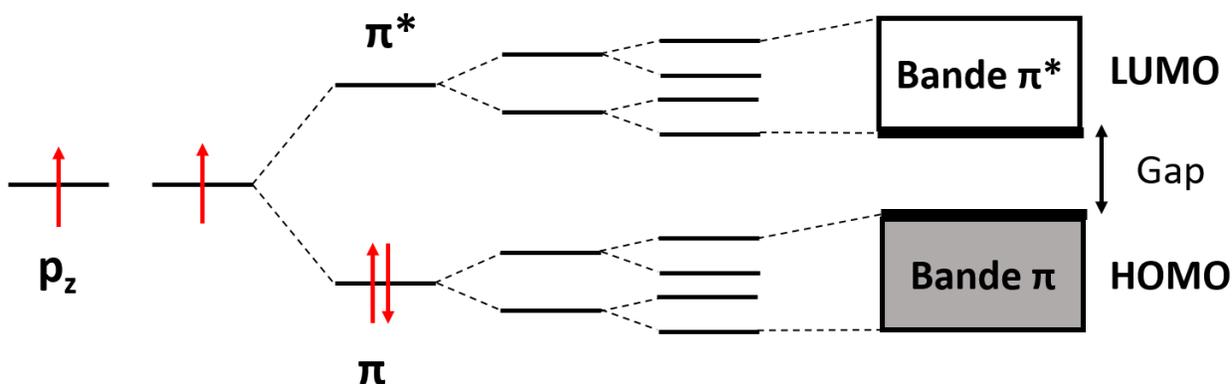


Figure 1.2.2 : Évolution du nombre de niveaux d'énergie en fonction de la longueur de liaisons. HOMO : *Highest Occupied Molecular Orbitales*. LUMO : *Lowest Unoccupied Molecular Orbitales*.

Les orbitales moléculaires les plus importantes pour décrire les composés organiques sont l'orbitale occupée de plus haute énergie, appelée HOMO pour « *Highest Occupied Molecular Orbital* », et l'orbitale inoccupée de plus basse énergie, appelée LUMO pour « *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* » représentées dans la figure 1.2.2. Le niveau d'énergie HOMO est équivalent à la bande de valence dans les semi-conducteurs inorganiques, tandis que le niveau LUMO équivaut à la bande de conduction de ces derniers. Typiquement, ces deux niveaux sont séparés par un gap énergétique, noté E_g .

qui est relativement faible. Cette faible valeur du gap énergétique favorise la création de porteurs de charges et est à l'origine des propriétés semi-conductrices des matériaux π -conjugués. Dans le cas des matériaux émetteurs de lumière, le gap énergétique est lié à la longueur d'onde d'émission par la relation :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

Où h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière dans le vide, λ est la longueur d'onde d'émission, et E_g est le gap énergétique.

Les valeurs typiques de ces gaps dans les semi-conducteurs organiques se situent entre 1,5 et 5 eV [2], [3], ce qui les rend adaptés à des applications dans la plage du spectre visible.

1.2.2. Propriétés électroniques des semi-conducteurs organiques

Dans une molécule organique conjuguée, les électrons π des orbitales p non-hybridées des atomes de carbone sont souvent impliqués dans la conductivité électronique. Lorsqu'un électron (un trou) est injecté dans cette molécule, il peut interagir avec d'autres molécules et modifier la distribution des charges et des états électroniques autour de lui. Cela entraîne la formation d'une "bulle" de charge délocalisée qui se déplace d'une molécule à l'autre avec l'électron (le trou), créant ainsi un polaron négatif (polaron positif). Cependant, ce mécanisme de déplacement par saut entraîne une mobilité des charges considérablement plus faible par rapport aux matériaux inorganiques, ce qui constitue l'une des principales limitations des lasers organiques.

La mobilité des charges est une grandeur caractérisant les propriétés électriques d'un matériau, définie par l'équation d'Einstein-Smoluchowski :

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

Avec e , la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann et D le coefficient de diffusion.

Du fait du transport par saut, les valeurs de la mobilité des matériaux organiques sont faibles, allant de 10^{-7} à $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en comparaison avec le silicium intrinsèque dont la mobilité est de $1400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

1.2.3. Propriétés optiques des semi-conducteurs organiques

1.2.3.1. Transitions optiques dans les matériaux organiques

En plus de leurs propriétés semi-conductrices précédemment abordées, certains matériaux organiques peuvent donner lieu à une électroluminescence ou une photoluminescence, c'est-à-dire qu'ils ont la capacité de générer de la lumière suite à une excitation électrique ou optiques, respectivement.

Lorsqu'un rayonnement lumineux interagit avec une molécule organique, cette dernière peut absorber un photon, faisant ainsi passer la molécule, qui se trouvait initialement dans son état d'énergie électronique fondamental, vers un état électronique d'énergie supérieur appelé état « excitée ». Cette absorption photonique engendre la création d'une paire électron-trou.

Ce mécanisme d'absorption photonique est efficace lorsque l'énergie du photon est étroitement alignée avec l'écart d'énergie entre les niveaux de l'état fondamental et de l'état excité. Cette forme particulière d'excitation correspond au transfert d'un électron depuis l'état fondamental (HOMO) vers une orbitale d'énergie supérieure (LUMO). L'entité résultante dans une molécule excitée, formée de cette manière, est l'exciton. L'interaction électrostatique entre un électron du niveau LUMO et un trou du niveau HOMO engendre la création d'excitons fortement liés.

Les diagrammes énergétiques représentés dans la figure 1.2.3 illustrent les transitions électroniques au sein d'une molécule suite à une excitation optique. Les transitions sont symbolisées par des traits verticaux ascendants pour l'absorption et descendant pour l'émission. Les notations S_0 et S_1 représentent respectivement l'état fondamental et le premier état singulet excité de la molécule. Chacun de ces états est subdivisé en une série de niveaux vibrationnels numérotés à partir de 0, 1, 2, ... en fonction de leur énergie croissante. De manière simplifiée, l'absorption d'un photon incident d'une énergie suffisante excite la molécule, la faisant passer du niveau vibrationnel 0 de l'état fondamental S_0 à un niveau vibrationnel quelconque de l'état singulet excité S_1 . L'énergie de la transition électronique, correspondant à la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels impliqués, est inversement proportionnelle à la longueur d'onde du photon absorbé. Après absorption, la molécule peut subir une relaxation vibrationnelle, la ramenant éventuellement au niveau vibrationnel 0 du même état excité.

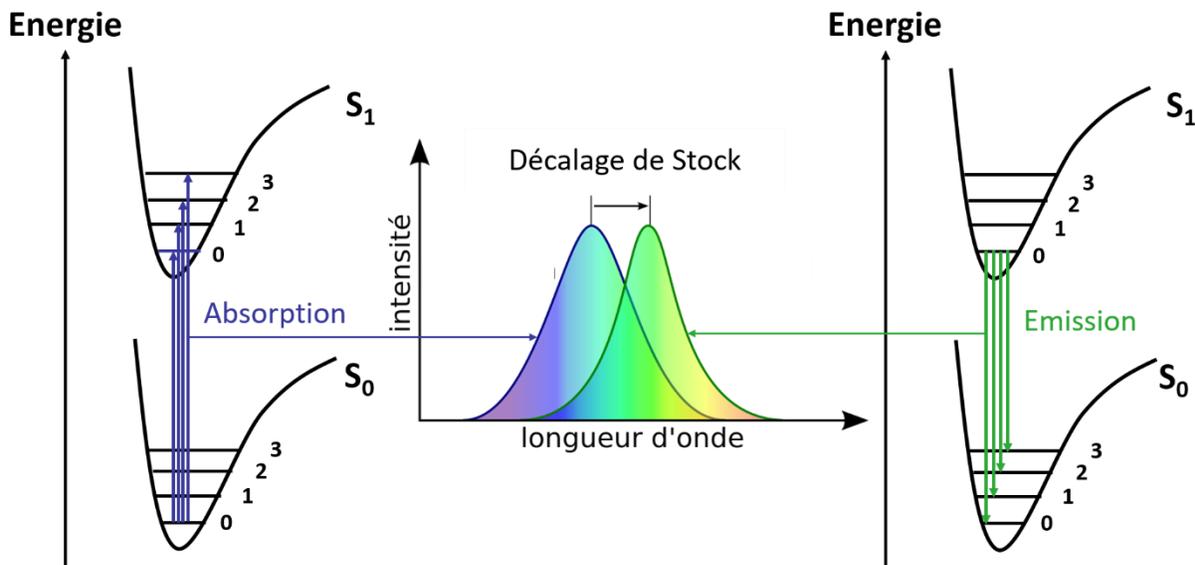


Figure 1.2.3 : Diagramme énergétique d'une molécule, transitions électroniques avec les spectres d'absorption et de fluorescence correspondant.

Le processus de désactivation radiative, ou fluorescence, survient à partir du niveau vibrationnel 0 de l'état excité S_1 , vers un niveau vibrationnel quelconque de l'état fondamental S_0 . La longueur d'onde d'émission est déterminée par l'énergie de cette transition. Les spectres d'absorption et d'émission sont présentés dans la figure 1.2.3 (au milieu). En conséquence, le spectre d'émission est décalé vers le rouge (vers les basses énergies) par rapport au spectre d'absorption. Ce décalage vers le rouge, connu sous le nom de décalage de Stock [4], [5], varie de 0,1 eV à quelques eV pour les matériaux organiques et s'explique par les pertes d'énergie associées aux processus de relaxation vibrationnelle. Dans une perspective plus réaliste, les mécanismes d'absorption et d'émission de lumière dans une molécule conjuguée sont beaucoup plus complexes. Les processus photophysiques susceptibles d'intervenir lors de l'excitation photonique sont résumés dans le diagramme de Jablonski, tel qu'illustré dans la figure 1.2.4.

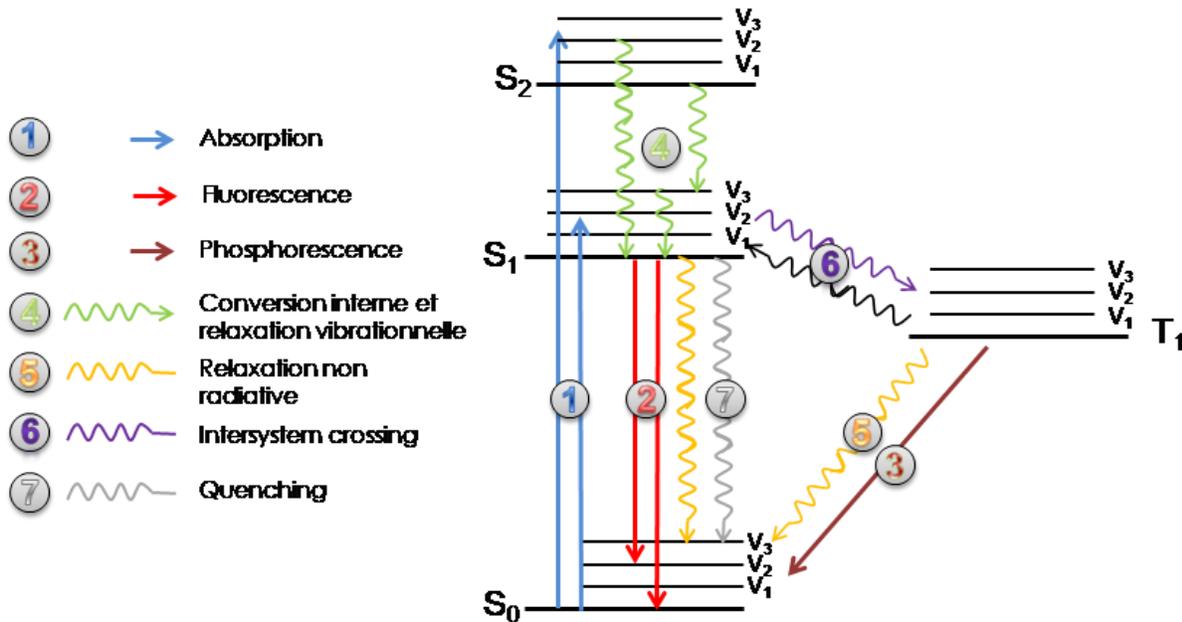


Figure 1.2.4 : Diagramme de Jablonski d'une molécule organique montrant les différentes transitions électroniques entre état fondamental et états excités singulet et triplet [6].

Dans ce diagramme, les états singulets sont désignés par S_i et les états triplets par T_i , où i indique le niveau d'énergie. L'état fondamental S_0 est indiqué par une ligne épaisse, et s'agit d'un état fondamental singulet. Les niveaux d'énergie vibrationnels sont représentés par des lignes fines. Les transitions radiatives sont symbolisées par des flèches droites, tandis que les transitions non radiatives sont indiquées par des flèches ondulées.

La molécule est initialement dans un état fondamental singulet S_0 , au niveau vibrationnel fondamental 0. Lorsqu'elle absorbe un photon, elle est élevée vers un état singulet S_1, S_2 ,

..., S_N , accompagné de son niveau vibrationnel correspondant. Ce processus, extrêmement rapide de l'ordre de la femtoseconde, fait passer la molécule vers un état excité supérieur.

Par conséquent, plusieurs mécanismes de désexcitation peuvent intervenir pour libérer l'excès d'énergie de la molécule excitée. La première implique l'émission de photons, conduisant à une transition radiative vers différents niveaux de l'état fondamental de même multiplicité (c'est-à-dire du singulet excité S_1 au singulet fondamental S_0). Ce processus est connu sous le nom de fluorescence et se traduit par l'émission de bandes de rayonnement, car les molécules excitées peuvent régresser vers n'importe quel niveau vibrationnel de l'état fondamental électronique S_0 . La durée de vie de l'état singulet S_1 est très brève, de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-7} s. Dans d'autres cas, l'état excité peut évoluer vers un état triplet lors d'une transition non radiative appelée Croisement Intersystème (*Inter System Crossing*). La luminescence résultante de transitions entre deux états de multiplicité différente (du triplet T au singulet fondamental S_0) est appelée phosphorescence [7]. Ce processus est nettement plus lent que la fluorescence, avec une durée de l'ordre 10^{-3} à 10^{-2} s. De plus, la transition de l'état triplet à l'état fondamental est généralement une relaxation non radiative en raison de sa longue durée de vie et des interactions possibles avec les autres molécules en contact.

D'autres niveaux d'états singulets peuvent également être atteints par la molécule lorsqu'elle est excitée. Lorsque la molécule passe d'un état excité supérieur à un état excité inférieur, l'excès d'énergie est généralement converti en chaleur. Ce processus est appelé conversion interne (CI) et se produit très rapidement, en l'ordre de 10^{-14} à 10^{-11} s, en particulier entre les niveaux S_2 et S_1 en raison de leur faible différence d'énergie. De plus, il est possible d'observer des relaxations vibrationnelles rapides dans un état excité, ramenant la molécule à son niveau vibratoire le plus bas V_0 . Ces processus sont très rapides, se déroulant en moins de 10^{-12} s, et sont principalement non radiatifs.

Le dernier processus de désexcitation (numéro 7 de la figure 1.2.4) correspond également à un mécanisme non radiatif, nommée extinction ou *quenching*. Dans ce cas, la désexcitation se produit lorsque deux molécules excitées entrent en collision. Cela constitue l'une des principales raisons de la diminution de la fluorescence dans les matériaux organiques, et nous examinerons cela plus en détail dans la section consacrée aux pertes optiques dans les semi-conducteurs organiques.

Ces divers mécanismes de désexcitation sont en compétition les uns avec les autres, mais seul le processus de désexcitation par fluorescence est amené à participer à l'effet laser. Les autres modes de désexcitations sont alors considérés comme des pertes d'énergie.

1.2.3.2. Interaction bimoléculaire : transfert d'énergie et pertes

Les réactions bimoléculaires sont associées à des interactions au sein de la matière. Les molécules organiques se trouvent souvent au milieu d'une variété d'autres composants tels que d'autres molécules, impuretés, eau, particules métalliques, etc. qui peuvent

entrer en interaction avec elles. Ces interactions peuvent être catégorisées en deux types : soit un transfert d'énergie entre les molécules chromophores, soit une perte d'énergie (*quenching*), où un émetteur perd son énergie dans un transfert non radiatif.

1.2.3.2.1. Phénomènes de transfert d'énergie

En plus de la photoluminescence observée dans les matériaux organiques, il convient de noter que les molécules organiques ont la capacité de transférer l'énergie d'une molécule excitée à une autre sur des distances de l'ordre de quelques nanomètres. Ce mécanisme d'échange est particulièrement intéressant sous forte excitation. Une molécule excitée (généralement appelée donneur D^*) a la capacité de transmettre son excitation énergétique à une molécule voisine (accepteur A) de manière non radiative, grâce au couplage entre les orbitales électroniques des deux molécules. Ce phénomène est connu sous le nom de transfert d'énergie par résonance et peut être décrit par le mécanisme suivant :



Ce processus peut être exploité pour améliorer les performances de l'émission lumineuse en créant des systèmes « *hôte-guest* » ou « *matrice-dopant* ». Lorsque le système est excité optiquement dans une couche organique dopée, l'énergie peut être transférée d'une molécule désignée comme matrice ou « *hôte* » (*host*) à une molécule appelée « *invité* ou *dopant* » (*guest*).

Ce phénomène se traduit par la réduction de la fluorescence du donneur et l'augmentation de l'émission fluorescente de l'accepteur. Dans les composés organiques, ce transfert d'énergie peut se produire grâce à divers mécanismes d'interaction, tels que les interactions de type coulombiennes à longue distance (interaction de Förster) ou chevauchement des orbitales électroniques du donneur et de l'accepteur à courte distance (interaction Dexter) [8].

1.2.3.2.1.1. Mécanisme de Förster

Le mécanisme de Förster décrit en 1948 [9], est une transition résonnante non radiative de type dipôle - dipôle entre des états excités singulets de deux molécules. Le mécanisme de FRET (*Fluorescence Resonance Energy Transfer*) est représenté dans la figure 1.2.5. Une molécule « *donneur* » excitée (D^*) transfère son énergie à une molécule « *accepteur* » voisine (A).

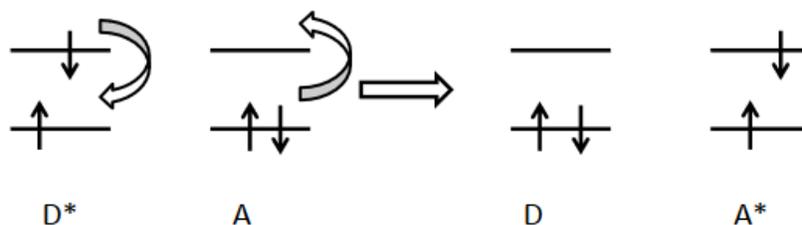


Figure 1.2.5 : Schéma de principe du mécanisme de Förster.

Par conséquent, une condition préalable pour le transfert de Förster est un chevauchement spectral du spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur (Figure 1.2.6). Pour les matériaux organiques, le transfert de Förster est un mécanisme à longue distance, il décroît en fonction de R^{-6} où R est la distance entre le donneur et l'accepteur. Il se produit sur des distances allant jusqu'à 10 nm.

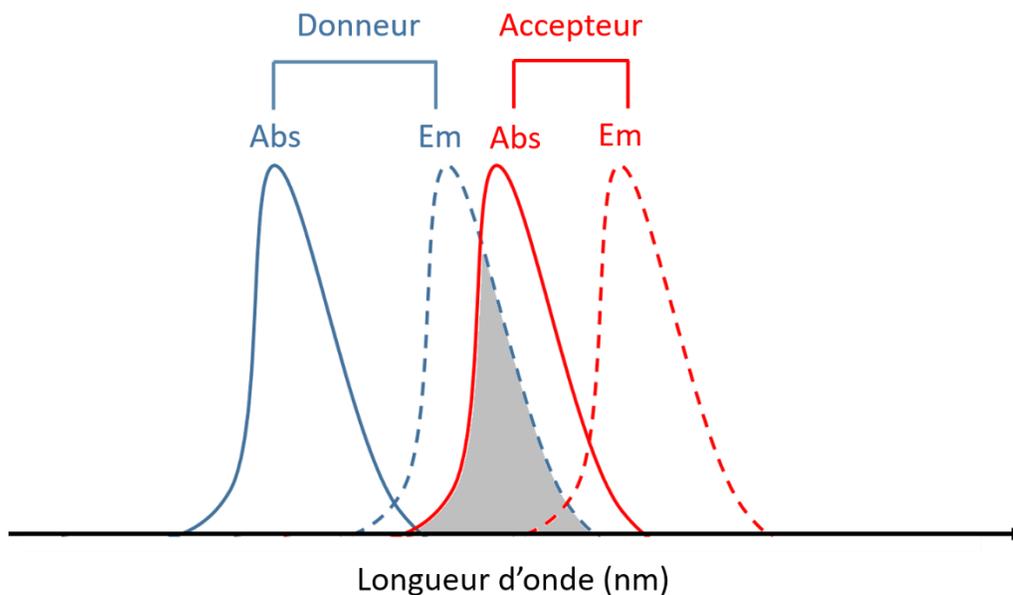


Figure 1.2.6 : Illustration du chevauchement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.

1.2.3.2.1.2. Mécanisme de Dexter

Le transfert de Dexter est un mécanisme où l'exciton diffuse d'un état donneur excité à un état accepteur [10]. Contrairement au transfert de Förster, où l'énergie est transférée par résonance, le transfert de Dexter est un transfert de charges entre le donneur et l'accepteur. Il résulte du transfert d'un électron excité de l'état LUMO du donneur vers l'accepteur et inversement, le transfert d'un électron non excité de l'état HOMO de l'accepteur vers le donneur par le recouvrement spatial des orbitales (Figure 1.2.7). Le même mécanisme peut être appliqué au transfert d'excitons triplets.

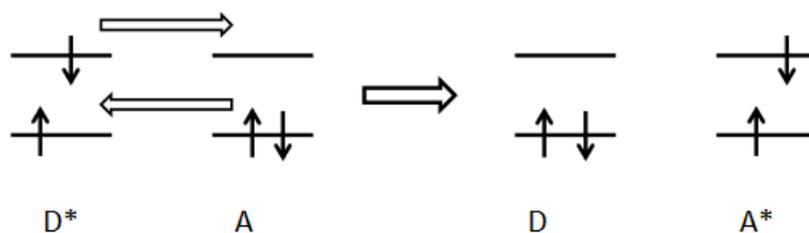


Figure 1.2.7 : Schéma de principe du mécanisme de Dexter.

Le taux de transfert de Dexter est proportionnel à e^{-2R} où R est la distance entre le donneur et l'accepteur. Puisque le taux de transfert de Dexter est une fonction exponentielle de la distance entre le donneur et l'accepteur, le mécanisme de Dexter dépend fortement de la distance de transfert. Ce mécanisme s'effectue à courte distance de l'ordre de 0,5 à 2 nm.

Pour résumer, l'énergie peut être transférée entre les excitons d'état singulet par transfert d'énergie suivant le mécanisme de Förster, tandis que le mécanisme de Dexter décrit un transfert de charge. Les deux mécanismes de transfert jouent un rôle important dans les lasers organiques, où les pertes par interaction bimoléculaire (décrites dans le paragraphe 1.2.3.2.2) deviennent significatives à des niveaux d'excitation élevés.

1.2.3.2.2. Pertes par interaction bimoléculaire

Les interactions bimoléculaires amènent aussi à des pertes (*quenching*) dans le sens où un émetteur perd son énergie dans un transfert non radiatif. Le tableau 1.2.1 récapitule les différents mécanismes de pertes par interactions bimoléculaires. Ces pertes sont particulièrement importantes à forte excitation, où les densités des particules chargées sont élevées. Ces pertes sont liées à des processus qui ont un impact négatif sur l'efficacité de fluorescence ce qui influe sur le seuil de la diode laser organique.

Tableau 1.2.1 : Mécanismes de pertes lors des réactions bimoléculaires avec k représentant le taux d'interaction suivant la configuration, S_1 et T_1 sont respectivement, les premiers états excités singulet et triplet, et n représente le polaron (porteur de charge)

Nature de perte	Equation de la réaction
Absorption polaronique	$S_1 + n \xrightarrow{k_{SPA}} S_0 + n$ $T_1 + n \xrightarrow{k_{SPA}} S_0 + n$
Annihilation singulet – singulet (SSA)	$S_1 + S_1 \xrightarrow{k_{SSA}} S_1 + S_0$
Annihilation triplet – triplet (TTA)	$T_1 + T_1 \xrightarrow{k_{TTA}} T_2 + S_0$
Annihilation Singulet – triplet (STA)	$S_1 + T_1 \rightarrow T_2 + S_0 \xrightarrow{k_{STA}} T_1 + S_0$
Croisement intersystème	$S_1 \xrightarrow{k_{ISC}} T_1$

En effet, après la formation d'un exciton, qu'il soit singulet ou triplet, différents phénomènes post-recombinaison peuvent se produire, entraînant des pertes non-radiatives. Ces phénomènes résultent d'interactions entre excitons, en particulier dans des conditions de haute excitation où le nombre de collisions entre excitons augmente. On observe alors des annulations bimoléculaires, dont les principales causes sont les suivantes :

- L'absorption polaronique aura lieu lors de la recombinaison d'un exciton avec un polaron, ramenant ainsi l'exciton à son état fondamental de manière non radiative ;
- Dans le cas de l'interaction singulet-singulet (SSA), deux excitons à l'état singulet entrent en collision, transférant l'énergie d'un des excitons au second, qui passe à un niveau d'énergie plus élevé. Pendant ce temps, l'exciton initial retourne à son état fondamental ;
- Lorsqu'un exciton à l'état singulet rencontre un exciton à l'état triplet (STA), le premier perd son état excité tandis que le second passe à un niveau d'énergie triplet supérieur, se relaxant ensuite de manière non radiative vers l'état T_1 ;
- Dans le cas de l'interaction triplet-triplet (TTA), deux excitons à l'état triplet se rencontrent, échangeant leur énergie. L'un des excitons retourne à son état fondamental tandis que l'autre passe à un niveau d'énergie T_2 . L'exciton triplet à l'état T_2 peut alors se désexciter pour former soit un état triplet, soit un état singulet, avec une probabilité plus élevée pour l'état triplet. En général, 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.

Ces divers processus d'annihilation contribuent aux pertes dans les matériaux semi-conducteurs organiques, réduisant significativement le rendement quantique. Puisque ces recombinaisons dépendent fortement de la proximité entre excitons, il est possible de les réduire en éloignant les excitons. C'est pourquoi l'utilisation de systèmes dopant-matrice « *guest-host* » est intéressante. Ces systèmes permettent de diminuer la proximité spatiale entre les excitons en dopant la molécule d'intérêt à quelques pourcents dans une matrice, minimisant ainsi les annihilations bimoléculaires.

1.3. La diode électroluminescente organique

1.3.1. Hétérostructure OLED

Bien que les premières observations d'électroluminescence dans les matériaux organiques datent des années 1950 [11], ces études initiales se produisaient à des tensions élevées (~400 V) en raison de l'épaisseur relativement importante des matériaux organiques et de leur faible conductivité. La première diode électroluminescente organique (OLED) opérationnelle, démontrée par C.W. Tang en 1987 [12], a marqué une avancée en réduisant l'épaisseur des couches organiques à quelques centaines de nanomètres, abaissant ainsi la tension de fonctionnement à 10 V tout en atteignant une luminosité de 1000 cd/m². Cette première OLED a été fabriquée à base de deux couches de semi-conducteurs organiques déposées sur une électrode transparente d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) par évaporation thermique sous vide.

Depuis lors, les OLEDs ont connu un développement rapide, stimulé par les investissements de grandes entreprises dans l'éclairage (Philips Lighting, Panasonic...) et l'affichage (Kodak, Samsung ; LG...). Les OLEDs présentent des avantages tels que la flexibilité mécanique, sa simplicité de fabrication, son grand angle d'émission (quasiment 180°) et une tension de fonctionnement faible (~ 3 V).

De nos jours, une OLED est composée d'un empilement de couches organiques disposées, en sandwich entre deux électrodes de nature chimique différente, et dont l'une est transparente pour laisser échapper la lumière, voir la figure 1.3.1.

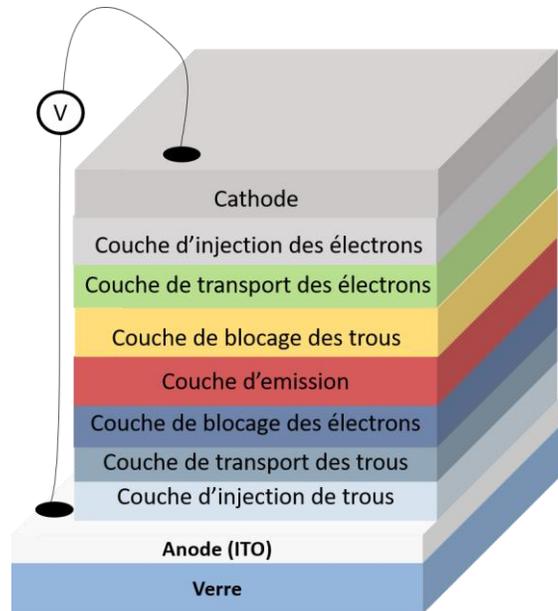


Figure 1.3.1 : Structure type d'une OLED multicouche avec l'ITO comme anode transparente

Le développement de la chimie a permis de constituer un vaste catalogue de semi-conducteurs organiques et de colorants émetteurs, couvrant la totalité du spectre visible, une partie de l'ultraviolet ainsi que du proche infrarouge. Les OLEDs blanches (WOLED, *White Organic Light Emitting Diode*) peuvent être produites par mélange de différents émetteurs ayant des couleurs différentes.

La structure des couches organiques au sein des OLEDs a évolué depuis les premières démonstrations, et des OLEDs modernes adoptent une hétéro-structures comprenant différentes couches organiques. Ces couches présentées dans la figure 1.3.1, remplissent divers rôles tels que, la couche d'émission (EML, *Emitting Layer*), la couche d'injection des trous (HIL, *Hole Injection Layer*), la couche de transport des trous (HTL, *Hole Transport Layer*), la couche de blocage de trous (HBL, *Hole Blocking Layer*), la couche de blocage d'électrons (EBL, *Electron Blocking Layer*), la couche de transport d'électron (ETL, *Electron Transport Layer*), et la couche d'injection d'électron (EIL, *Electron Injection Layer*). Ces notions 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.

En effet, pour que les charges puissent se recombiner loin des électrodes et pour que l'hétéro-structure soit raisonnablement conductrice, les matériaux organiques constituant l'hétéro-structure doit satisfaire deux critères : une mobilité de charge élevée dans les différentes couches organiques et un alignement des niveaux d'énergie HOMO et LUMO qui favorise l'acheminement des charges entre les différentes couches. En d'autres termes, l'hétéro-structure doit contenir des couches qui ont pour rôle de faciliter l'injection des charges depuis les électrodes, c'est le rôle des couches HIL et EIL. Et ensuite, le transport des charges vers la zone de recombinaison (ou d'émission EML) et c'est le rôle des couches HTL et ETL. En outre, pour forcer la recombinaison loin des électrodes, des couches de blocage de charges pourront être utilisées, ce sont les couches HBL et EBL.

1.3.2. Principe de fonctionnement

Une diode électroluminescente organique fonctionne, en première approximation de la même façon qu'une diode électroluminescente (LED) inorganique. Les électrons sont injectés par une cathode à faible travail de sortie alors que les trous sont injectés par une anode à fort travail de sortie. Ces porteurs se rencontrent ensuite dans la couche d'émission grâce au champ électrique appliqué entre les deux électrodes et leur recombinaison peut donner naissance au phénomène d'électroluminescence. La couleur d'émission peut être accordée en choisissant le polymère ou la petite molécule adaptée.

Le phénomène d'électroluminescence résulte d'un ensemble de processus décrit par les quatre mécanismes [13] illustrés sur la figure 1.3.2 :

- L'injection des porteurs de charges depuis les électrodes vers les bandes LUMO et HOMO des couches adjacentes sous l'effet d'une tension appliquée ;
- Le transport des porteurs de charges sous l'effet d'un champ électrique appliqué sous forme d'espèces chargées appelées polaron (ou porteur de charge) ;
- La recombinaison des porteurs de charge opposée en un état de quasi-particule excité appelé exciton et le transfert d'énergie des excitons ;
- La désexcitation radiative de l'exciton et l'émission de la lumière.

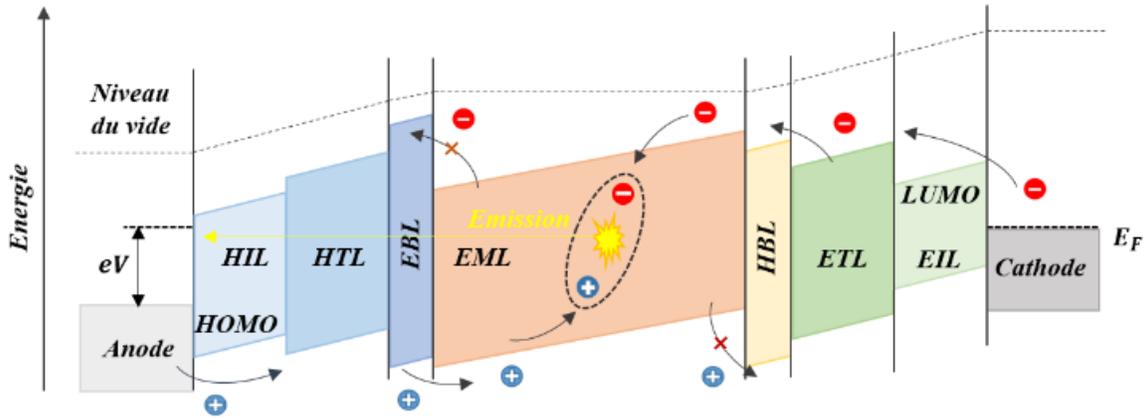


Figure 1.3.2 : Différentes étapes du processus d'électroluminescence.

Tous ces processus dépendent des propriétés électroniques, structurales et thermiques des milieux qui déterminent les caractéristiques de courant, luminance et rendements des dispositifs OLEDs. De plus, les niveaux d'énergie déterminent les hauteurs de barrières énergétiques à franchir par un porteur de charge d'un matériau à l'autre. Des petites barrières énergétiques entre couches adjacentes de l'hétéro-structure facilitent la circulation de courant électrique et réduisent la tension seuil. Par ailleurs, la largeur de la bande de gap du milieu émetteur détermine la longueur d'onde d'émission.

1.3.2.1. Injection des charges

La première partie du processus d'électroluminescence engendre l'injection des porteurs de charges dans le matériau organique depuis les électrodes. Ces charges peuvent être injectées directement du métal à la couche organique sous l'application d'une différence de potentiel. Les électrons et les trous sont injectés depuis la cathode et l'anode respectivement vers les bandes HOMO et LUMO des couches organiques adjacentes. Ils doivent alors franchir une barrière énergétique à l'interface métal/organique pour pénétrer dans le matériau organique. De façon générale, la hauteur de cette barrière dépend des positions relatives des niveaux d'énergie des bandes HOMO et LUMO du matériau organique, correspondant aux couches d'injection, ainsi qu'au travail de sortie des électrodes.

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

On distingue principalement 3 types d'injection à savoir, l'injection thermoélectronique, Schottky, et effet tunnel.

- Injection thermoélectrique :

On identifiera tout d'abord l'injection thermoélectronique, induit par l'agitation thermique, qui provoque une agitation vibrationnelle des molécules. Ce phénomène a été introduit par F. Guthrie en 1873. Occasionnellement, l'énergie thermique parvient à surpasser celle du travail de sortie de l'électrode, produisant un faible courant. En 1910, la formule de Richardson a permis d'introduire la densité de courant J lié à ce phénomène [14] :

$$J(W_B, T) = A_G T^2 e^{-\frac{W_B}{k_B T}} \quad (1.4)$$

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

A_G : Constante de Richardson

T : Température en kelvin

W_B : Travail de sortie de l'électrode

k_B : Constante de Boltzman

λ_R : Coefficient dépendant du matériau

e : Charge de l'électron

h : Constante de Planck

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

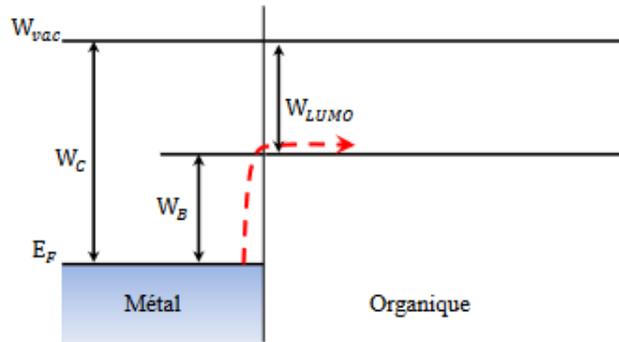


Figure 1.3.3 : Injection thermoélectronique.

- Injection Schottky :

Afin de représenter l'impact du champ \vec{E} sur l'injection, Schottky a complété la formule (1.4) de la manière suivante :

$$J(W, T, E) = A_G T^2 \exp\left(\frac{-(W_B - \Delta W)}{k_B T}\right) \quad (1.5)$$

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

Suivant l'effet Schottky, le champ \vec{E} permet de diminuer la barrière de potentiel à franchir, facilitant ainsi l'injection des électrons. Néanmoins, la formule (1.5) devient imprécise lors de l'application d'un champ \vec{E} important, typiquement à 10^8 V/m. Effectivement, lors de l'application d'un champ \vec{E} important, des injections par effet tunnel interviennent.

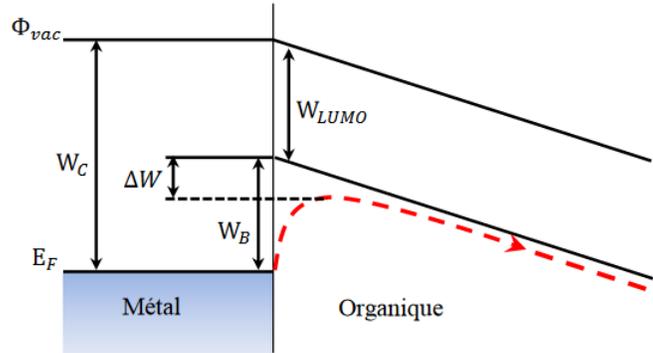


Figure 1.3.4 : Injection Schottky.

- Injection par effet tunnel :

La formule exprimant la densité de courant par injection tunnel est donc modifiée par R.H Fowler et L. Nordheim [15] telle que :

$$J_{FN} = \frac{A^* e^2 E^2}{W_B C^2 k_b^2} \exp\left(\frac{2CW_B^{1.5}}{3eE}\right) \quad (1.6)$$

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

m^* : masse effective du porteur

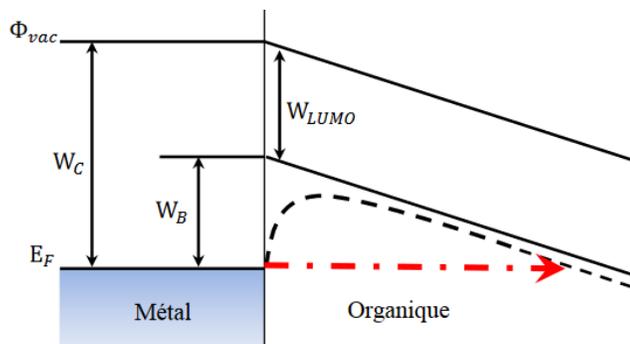


Figure 1.3.5 : Injection par effet tunnel.

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

1.3.2.2. Transport des charges

Les premières études sur l'électroluminescence des matériaux organiques ont impliqué des dispositifs comportant une seule couche organique entre les électrodes. Cependant,

cette configuration s'est avérée inefficace en raison de la barrière énergétique élevée existant entre les électrodes et le matériau organique, entraînant une élévation de la tension de fonctionnement et l'accumulation de charges aux interfaces. Cela fait augmenter ainsi le risque de recombinaison non radiative. La première OLED [12] qui a attiré l'attention de la communauté scientifique a réussi à réduire la tension de fonctionnement à 10 V. Cette réussite, qui a surmonté la faible efficacité observée dans les tentatives antérieures a été rendu possible grâce à l'utilisation des hétéro-structures composées des couches de transport de charges. L'avantage principal d'une telle hétéro-structure réside dans sa capacité à confiner et à faire recombiner les charges au sein d'une couche émettrice ayant une efficacité de fluorescence élevée. Les charges de polarité opposées, venant des deux électrodes, traversent les couches d'injection et de transport de charges pour ensuite se recombiner idéalement au centre de la structure OLED. Le terme « transporteur d'électrons » ou « transporteur de trous » ne dépend pas de la mobilité respective des électrons ou des trous. Il dépend plutôt de la capacité à injecter un type de charge spécifique depuis les électrodes conductrices actuellement disponibles (les métaux et les oxydes) et les transporter vers la couche émettrice.

Comme mentionné précédemment, une OLED performante se compose de plusieurs couches organiques et les décalages dans le niveau d'énergie entre ces couches agissent comme des barrières d'énergie contre le transport de charges vers la couche émettrice. Dans le cas d'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. De plus, d'autres critères sont aussi essentiels comme la stabilité chimique des couches HTL lors du fonctionnement de dispositif et une conductivité élevée pour garantir une faible tension de fonctionnement. Dans cette thèse, le α -NPB, un matériau bien connu, a été choisi pour ses caractéristiques de stabilité élevée, même à des densités de courant élevées, et sa mobilité relativement élevée des trous. Le α -NPB est un choix viable pour les OLEDs vertes et rouges.

La couche de transport d'électrons (ETL, *Electron Transport Layer*) doit simultanément répondre à plusieurs critères : un niveau d'énergie LUMO approprié pour faciliter l'injection des électrons depuis et vers cette couche, une mobilité élevée des électrons pour assurer leur transport, et un niveau HOMO élevé pour bloquer les trous et les excitons dans la couche émettrice. Pour les OLEDs vertes et rouges, les complexes métalliques, tels que l'Alq₃, sont largement utilisés comme matériaux potentiels pour l'ETL depuis le début de la recherche dans le domaine de l'OLED.

1.3.2.3. Recombinaison des charges

Les électrons injectés depuis la cathode et les trous provenant de l'anode sont dirigés vers la couche émettrice. La force Coulombienne favorise l'attraction entre ces porteurs de charge, conduisant à la formation de paires électron-trou, communément appelées

exciton, lorsqu'ils se trouvent à une distance inférieure au rayon de capture coulombienne r_c :

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 k_B T} \quad (1.7)$$

A la température ambiante ($T=300$ K) pour $\epsilon_0 = 3$ (valeur typique des matériaux organiques), le rayon de capture $r_c \approx 20$ nm. Le processus de recombinaison est expliqué par la théorie de Langevin [16] et le taux de recombinaison est :

$$\kappa_L = \frac{e(\mu_e + \mu_h)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (1.8)$$

Où μ_e représente la mobilité des électrons et μ_h la mobilité des trous.

Ce processus de recombinaison est indépendant des spins des porteurs de charge, conduisant à la formation de quatre états possibles :

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

La probabilité de créer un triplet par recombinaison électron-trou est de 75%, soit trois fois supérieur à celle de la création d'un singulet. Par conséquent, l'efficacité quantique interne maximale des dispositifs à base de matériaux fluorescents est théoriquement limitée à 25%.

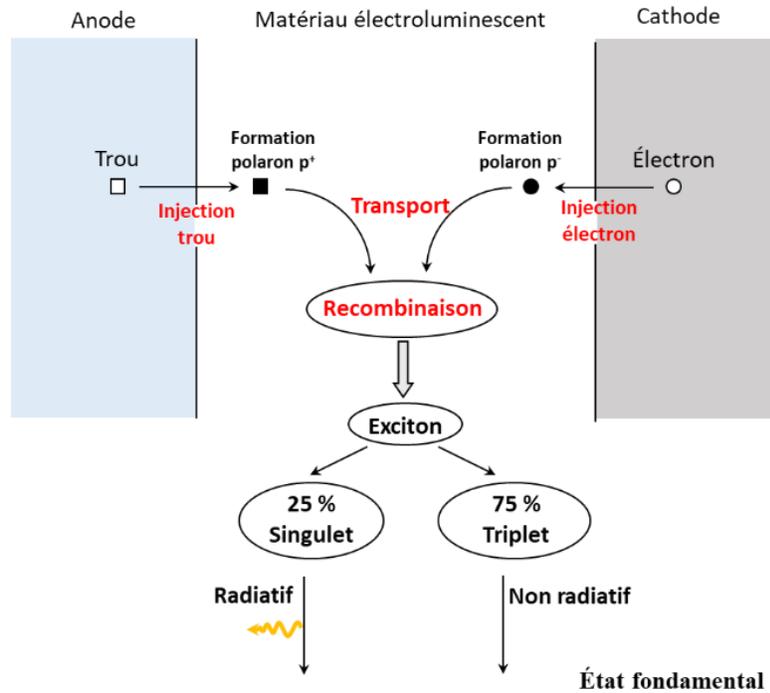


Figure 1.3.6 : Schéma des recombinaisons des charges et formation d'états singulet et triplets.

La figure 1.3.6 montre les différents processus de recombinaisons menant à l'électroluminescence. Les recombinaisons non radiatives dues aux états triplets sont également représentées. La probabilité d'émettre de manière radiative est donc de 25%. 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 détaillés dans le paragraphe 1.2.3.2.2 (*Pertes par interaction bimoléculaire*), des pertes supplémentaires sont produites faisant chuter la probabilité d'émission radiative.

Une des avancées les plus significatives dans le domaine des OLEDs a été l'introduction des systèmes « *Guest-Host* » mentionnés auparavant. Des OLEDs basées sur ce système ont atteint une efficacité interne de l'ordre de 25 % au maximum en pompage électrique. A titre d'exemple le système *guest-host* que nous avons utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse est l'Alq3:DCM2. Dans ces dispositifs, les excitons se forment au sein de la matrice (molécule donneur Alq3), puis l'énergie est transférée vers le dopant (molécule accepteur DCM2) via le processus de transfert d'énergie de type Förster. Le spectre d'émission d'Alq3 est parfaitement superposé avec le spectre d'absorption du DCM (voir Figure 1.3.7).

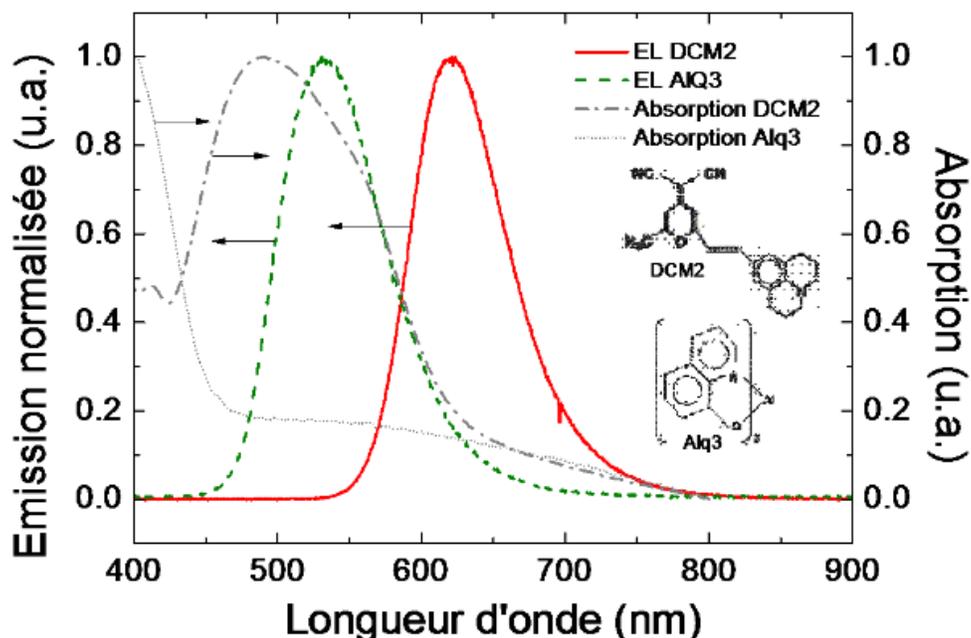


Figure 1.3.7: Spectres d'absorption (gris clair pointillée) et d'émission d'Alq3 (gris foncé pointillée), spectres d'absorption (vert pointillée) et d'émission (rouge complet) de DCM2 [17].

1.4. Laser organique – Principe du laser

Les lasers organiques représentent une fraction des technologies laser disponibles. L'intérêt renouvelé pour les lasers organiques s'explique par la flexibilité et le faible coût des matériaux semi-conducteurs. De plus, la disponibilité quasi illimitée de molécules organiques permet des émissions sur l'ensemble du spectre visible, voire une partie du proche infrarouge et du bleu profond. L'histoire des lasers organiques remonte à 1996, lorsque Sorokin et Lankard ont réalisé le premier laser utilisant un matériau organique [18]. Bien que ces lasers à colorants aient jeté les bases des lasers organiques, il est pertinent d'examiner les principes de base des lasers et de les croiser avec l'évolution des OLEDs pour mieux comprendre la possibilité de créer un laser organique, avec une OLED comme milieu à gain, alimenté par un courant électrique.

1.4.1. Mécanismes de transitions

Le laser, acronyme de « *Light Amplification Stimulated Emission Radiation* », est constitué d'un matériau, appelé milieu actif, introduit dans une cavité résonnante composée de plusieurs éléments. Ils permettent une amplification de l'émission stimulée. Cet effet a été postulé par A. Einstein dès 1917 et utilisé par T. Maiman en 1960 pour réaliser le premier laser à rubis.

Avant de parler du principe de fonctionnement d'un laser, il est important de décrire les phénomènes physiques décrivant l'interaction de la lumière avec la matière représentés dans la figure 1.4.1.

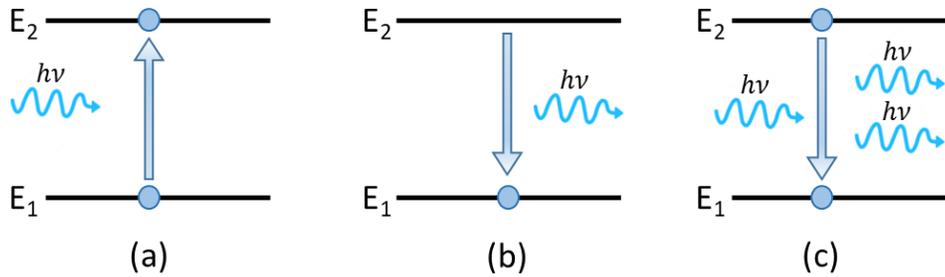


Figure 1.4.1 : Mécanismes de transitions dans un système à deux niveaux : (a) l'absorption, (b) l'émission spontanée et (c) l'émission stimulée.

Pour un système à deux niveaux 1 et 2 d'énergies E_1 et E_2 ($E_1 < E_2$), on peut distinguer trois diagrammes principaux d'interaction lumière-matière :

- (a) L'atome, initialement dans le niveau 1, est excité vers le niveau 2 par **absorption** d'un photon d'énergie $h\nu$, où la fréquence ν du rayonnement (ou photon) incident est très voisine de la fréquence de raisonnement ν_0 de la transition $2 \rightarrow 1$. Le processus, pourvu qu'il soit quasi-résonnant, est induit par le photon incident. A chaque processus, le rayonnement incident perd un photon : il est atténué (ou absorbé) après avoir subi de nombreux processus.
- (b) L'atome se désexcite du niveau 2 au niveau 1 par **émission spontanée** d'un photon d'énergie $h\nu_0 = E_2 - E_1$: cette émission à la fréquence de raisonnement ν_0 de la transition $2 \rightarrow 1$ rayonne dans tout l'espace. Les photons émis sont alors incohérents, ne présentant aucune relation de phase.
- (c) L'atome, initialement dans le niveau 2, est désexcité vers le niveau 1 par **émission stimulée (ou induite)** d'un photon d'énergie $h\nu$, où la fréquence de raisonnement ν_0 de la transition $2 \rightarrow 1$. Ce processus, qui est induit (ou stimulé) par le photon incident, est exactement le processus inverse de l'absorption. A chaque processus, le rayonnement incident gagne un photon qui a les mêmes caractéristiques que le photons incident (fréquence, direction...) : il est amplifié après avoir subi de nombreux processus.

Afin d'obtenir l'émission laser, il est crucial de pouvoir amplifier la lumière, ce qui nécessite impérativement la création d'une inversion de population. En d'autres termes, la population des états excités émissifs doit surpasser celle des états fondamentaux. Cependant, il faut noter qu'il est impossible de réaliser une inversion de population dans le cas d'un système à deux niveaux et donc on ne peut amplifier un rayonnement avec ce type de système.

La solution est de considérer un système à plusieurs niveaux – en particulier les systèmes à trois ou quatre niveaux. Le système à quatre niveaux s'avère être le plus efficace. En effet, il permet d'atteindre une inversion de population à un seuil plus bas, facilitant ainsi une amplification stimulée plus performante.

Comme mentionné précédemment, les matériaux organiques se distinguent par la présence de multiples niveaux vibrationnels tant dans leur état fondamental S_0 que dans leur état excité S_1 . La configuration des niveaux d'énergie de ces matériaux est représentée dans la figure 1.4.2 (b), où l'on peut observer à la fois l'état fondamental S_0 et le premier état excité S_1 , avec leurs niveaux vibrationnels respectifs. Il est intéressant de noter une analogie frappante avec les lasers conventionnels à quatre niveaux, comme illustré dans la figure 1.4.2 (a). En conséquence, ces caractéristiques des niveaux d'énergie des matériaux organiques justifient leur description plus pertinente au moyen d'un modèle à quatre niveaux [19].

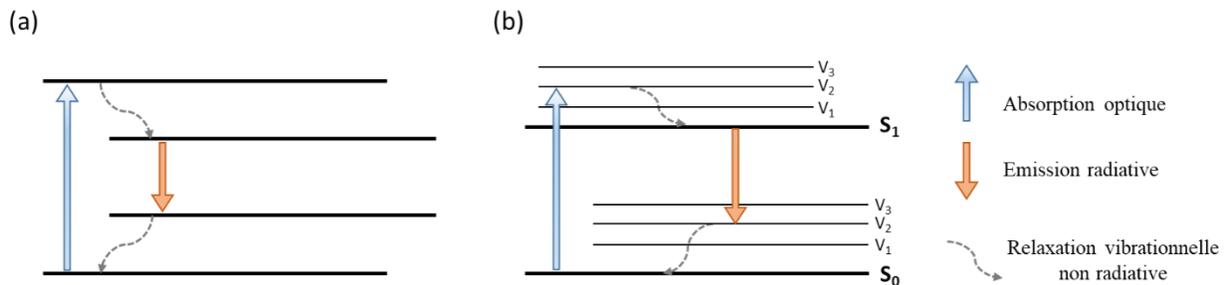


Figure 1.4.2: Schéma du diagramme énergétique (a) d'un système à quatre niveaux conventionnels et (b) pour un matériau organique.

En outre, les matériaux organiques offrent une large plage spectrale d'absorption, avec une émission qui se décale vers le rouge par rapport à la bande d'absorption. Ce décalage réduit considérablement les pertes dues à la réabsorption de la longueur d'onde d'émission. Les matériaux organiques se présentent également comme des candidats prometteurs pour servir de matériaux actifs, permettant une émission sur l'ensemble du spectre visible en fonction du composé organique choisi du milieu actif.

Concernant les cavités optiques, le laser Fabry Péro, schématisé dans la figure 1.4.3, représente le dispositif d'émission cohérente le plus classique. Il se compose de deux miroirs, dont au moins l'un est partiellement réfléchissant, entre lesquels est placé un milieu à gain. Ce milieu peut être composé de gaz, de liquide, de solide ou de plasma. Il est excité soit par pompage optique, qu'il s'agisse d'un autre laser ou d'une lampe flash, soit par pompage électrique, par l'application d'une différence de potentiel.

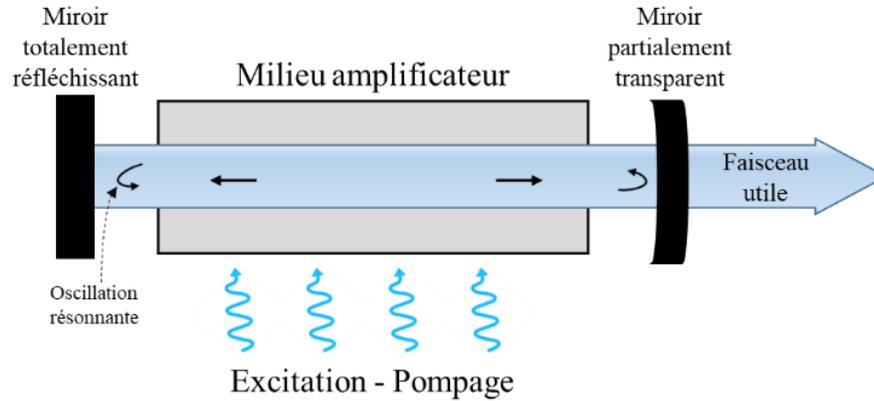


Figure 1.4.3 : Schéma formel d'un laser de type Fabry-Pérot.

En fonction de la cavité résonnante, l'oscillation laser est limitée seulement aux modes résonnants. Seuls les photons dont la direction de propagation est alignée avec l'axe de la cavité amplifient l'émission.

1.4.2. Structure du laser

Dans ce paragraphe, nous discuterons les trois éléments fondamentaux d'un laser : le milieu amplificateur, la cavité et la source d'excitation fournissant de l'énergie au système.

1.4.2.1. Milieu à gain

Pour obtenir l'effet laser, il est impératif de disposer une émission stimulée, qui est quantifiée par la section efficace d'émission stimulée $\sigma_{SE}(\lambda)$. Cette section efficace dépend de la longueur d'onde d'émission et présente une similitude avec le spectre de photoluminescence du matériau. Elle est donnée par :

$$\sigma_{SE}(\lambda) = \frac{\lambda^4 f(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_{rad}} \quad (1.9)$$

Où $f(\lambda)$ est la distribution de la photoluminescence normalisée, n est l'indice de réfraction du matériau, c est la vitesse de la lumière et τ_{rad} est le temps de vie radiatif.

Il est préférable d'utiliser un matériau laser avec un gain élevé, ce qui traduit par une grande section efficace d'émission stimulée. Les matériaux organiques illustrent cette caractéristique, avec une section efficace $\sigma_{SE}(\lambda)$ de l'ordre de grandeur de 10^{-16} cm² [20]. Ils présentent une forte émission stimulée pour la transition de l'état singulet S_1 à l'état fondamental S_0 .

Lorsque la lumière traverse un milieu présentant un gain, elle stimule l'émission de photons, entraînant une augmentation exponentielle de l'intensité du faisceau lumineux, selon l'équation :

$$I = I_0 e^{(g(\lambda) - \alpha)z} \quad (1.10)$$

Dans cette équation, g représente le gain du matériau, I_0 est l'intensité initiale, α est le coefficient de pertes, et z correspond à la longueur du milieu amplificateur.

Le gain est déterminé par :

$$g(\lambda) = \sigma_{SE}(\lambda)N \quad (1.11)$$

$\sigma_{SE}(\lambda)$ désigne la section efficace d'émission stimulée et N correspond à la densité d'états excités.

Ces paramètres sont cruciaux pour évaluer le gain global d'un matériau organique soumis à une excitation optique ou électrique.

Pour favoriser l'émission stimulée, il est important de choisir un matériau présentant un très faible chevauchement entre l'émission stimulée et l'absorption du matériau organique afin de limiter le coefficient de perte α . Par ailleurs, d'autres phénomènes, tels que le croisement intersystème et la population des états triplets, peuvent contribuer à l'absorption, notamment dans le cas d'un pompage continu, en raison de la durée de vie relativement longue des états triplets qui favorise leur accumulation à un niveau plusieurs ordres de grandeur supérieur à celui des singulets.

Pour déterminer le gain des matériaux organiques, on utilise couramment la méthode VSL pour « *Variable Stripe Length* » représentée dans la figure 1.4.4. Cette méthode consiste à analyser l'amplification de l'émission spontanée (ASE, *Amplified Spontaneous Emission*). L'ASE se réfère à l'interaction des photons émis avec les états singulets excités le long de la trajectoire optique au sein du matériau amplificateur. Pour mesurer le gain, une fine couche de matériau à caractériser est déposée sur un substrat (hors cavité) de faible indice, puis elle est soumise à une excitation optique par impulsions sur une petite zone proche du bord de l'échantillon. La mesure est effectuée par la tranche de l'échantillon. La lumière ainsi émise est guidée le long de l'échantillon. L'émission spontanée est guidée puis amplifiée jusqu'au bord de l'échantillon. L'intensité lumineuse du matériau est amplifiée, ce qui conduit à une émission spectrale rétrécie au-dessus d'une certaine intensité de pompe [21].

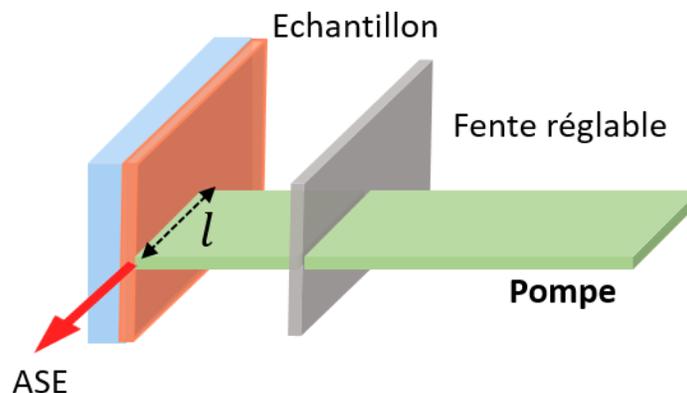


Figure 1.4.4 : Représentation de la méthode VSL « Variable Stripe Length ».

L'intensité de sortie, $I(\lambda)$, de l'ASE est donnée par la relation :

$$I(\lambda) = \frac{A(\lambda)I_p}{g(\lambda)} [\exp (g(\lambda)l - 1)] \quad (1.12)$$

Où $A(\lambda)$ est une constante liée à la section d'émission, I_p est l'intensité de pompe et l est la longueur de la zone de pompe.

De ce fait, par contrôle de l'intensité d'émission en fonction de la longueur de la zone de pompe, on peut calculer le gain $g(\lambda)$. Cette méthode a été initialement appliquée aux semi-conducteurs inorganiques [22] puis été adaptée aux matériaux organiques [23], [24]. De plus, il est possible de remonter à la mesure des pertes de propagation dans le guide d'onde, tout en déplaçant la fente en fonction du bord du guide. Les pertes dans les matériaux organiques sont typiquement de l'ordre de 3 à 50 cm^{-1} .

Cette analyse du gain du matériau organique est cruciale, car elle est directement liée au gain laser ξ_E par :

$$\xi_E(\lambda) = g(\lambda) \frac{c}{n} \frac{1}{N} \quad (1.13)$$

Où $g(\lambda)$ le gain du matériau organique, c la vitesse de lumière, n l'indice de réfraction du matériau et N la densité des états excités.

Ce gain laser est aussi calculé à partir de la section efficace en utilisant la relation :

$$\xi_E(\lambda) = \frac{\sigma_{SE}(\lambda)c}{n} \quad (1.14)$$

Prenons l'exemple du dopant DCM2 (2-methyl-6-[2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]quinolizin-9-yl) ethenyl] -4Hpyran-4-ylidene] propane-dinitrile) à 3% dans la matrice Alq3 (Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium) comme milieu à gain émettant à 626 nm [25]. Le calcul du gain à partir de l'équation (1.13) donne $g_{Alq3:DCM2 (3\%)} = 89 \text{ cm}^{-1}$, considérant le nombre de molécules excitées $N = 5 \cdot 10^{17}$, et une section efficace d'émission stimulée $\sigma_{SE} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$. De plus, on peut remonter au gain laser étant de $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Enfin, pour obtenir l'effet laser, un matériau organique doit donc avoir une faible réabsorption, une grande section efficace d'émission stimulée ainsi qu'un faible croisement intersystème. L'intérêt d'un gain laser important permet de réduire la taille du laser.

1.4.2.2. Résonateurs optiques

Depuis la première apparition en 1996 d'un laser à microcavité organique pompé optiquement [26], les lasers à semi-conducteurs organiques sous pompage optique ont été démontrés avec une grande variété de structures de résonateurs optiques. La figure 1.4.5 présente la plupart des géométries explorées au cours des années précédentes sous pompage optique.

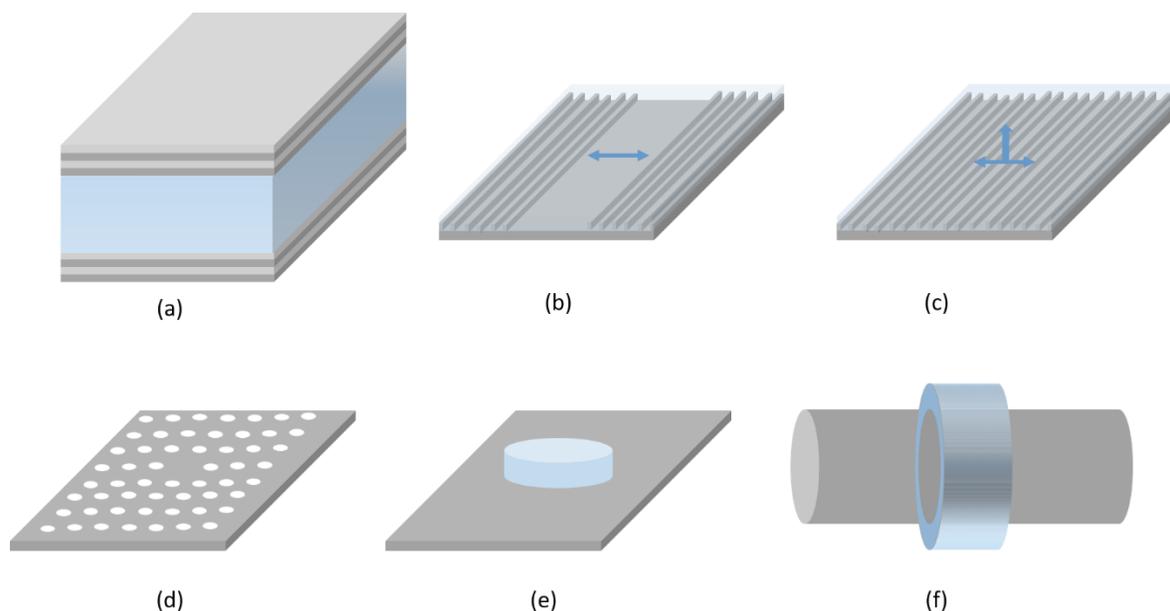


Figure 1.4.5 : Exemples de résonateurs lasers : (a) microcavité OVCSEL, (b) DBR, (c) DFB, (d) Cristaux photoniques 2D (e) micro-disc, et (f) micro-ring.

Contrairement aux cavités basées sur des milieux amplificateurs utilisés dans les lasers à colorant à l'état solide, tels que le laser Fabry-Pérot conventionnel, le résonateur pour les lasers à semi-conducteurs organiques sont généralement conçus selon un concept de film mince. Les semi-conducteurs organiques peuvent être facilement déposés sous forme de couche mince sur divers substrat ou surface de cavité. Les épaisseurs et les formes de couches minces peuvent être contrôlées de manière relativement simple grâce à des techniques de dépôt thermique ou en solution.

Les résonateurs utilisés pour les lasers à semi-conducteurs organiques se divisent en deux catégories majeures : les microcavités et les résonateurs à guide d'onde.

La géométrie la plus simple d'une microcavité est celle d'une microcavité plane, inspirée des empilements de couches organiques dans les OLEDs et du laser de type Fabry-Pérot verticale (VCSEL, *Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser*) [26]. Cette cavité est constituée par des miroirs multicouches planaires entre lesquels se trouve le milieu à gain, comme illustré dans la figure 1.4.5 (a). L'un des deux miroirs présente une réflectivité élevée dans la plage spectrale de l'émission laser, tandis que l'autre possède une transmission partielle qui laisse échapper la lumière de la structure. La microcavité plane a été utilisée pour la première fois dans un laser à base de polymère conjugué PPV [26] et a été ensuite appliquée avec succès à de nombreux autres matériaux [27], [28], [29], [30], [31]. Cette configuration est également connue sous le nom de OVCSEL pour « *Organic Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser* » [30], [31], [32], [33]. En raison du faible gain sur un trajet complet associé à la courte longueur de gain, le seuil laser de ces dispositifs est

relativement élevé [34]. Ce problème peut être résolu en utilisant des résonateurs optiques à guide d'onde.

L'approche des guides d'ondes présente un avantage majeur en termes de comptabilité avec l'architecture des OLED sous excitation électrique. Dans ces géométries, l'axe du résonateur est parallèle au plan du film organique. Une disposition simple est le laser de type DBR (*Distributed Bragg Reflector*). Le milieu est placé entre deux réseaux de Bragg, comme illustré dans la figure 1.4.5 (b). Le laser DBR fonctionne sur le principe de bandes interdites photoniques du réseau entourant le milieu actif. Ces cavités sont similaires aux cavités de type Fabry-Pérot, mais avec des avantages distincts. Premièrement, leur configuration planaire minimise les interactions de la lumière avec les électrodes des OLED, réduisant ainsi les pertes par absorption métallique. Deuxièmement, ces cavités profitent d'une longueur de gain plus étendue, ce qui est crucial pour garantir que le gain optique surpasse les pertes dues aux réflexions de chaque miroir, condition essentielle pour le maintien de l'émission laser.

Alors que les cavités DBR utilisent des réseaux de Bragg pour réfléchir la lumière, diverses cavités tels que les cavités DFB (*Distributed Feedback*) [35], [36], [37], [38], [39] (Figure 1.4.5 (c)) et les cristaux photoniques 2D ou 3D (Figure 1.4.5 (d)) intègrent une structure de rétroaction périodique directement dans le milieu actif du laser, induisant une modulation à l'échelle de la longueur d'onde de ses propriétés (l'indice de réfraction ou le gain). Dans le cas des lasers DFB, la modulation de l'indice de réfraction crée un réseau de Bragg, et la périodicité de cette structure est généralement ajustée pour correspondre à la longueur d'onde d'émission souhaitée, généralement à la longueur d'onde d'émission du matériau organique utilisé. 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 second ordre qui diffuse la lumière verticalement [40]. Par conséquent, les lasers DFB sont souvent préférés pour leur capacité à générer une émission laser monomode précise et se sont révélés particulièrement performants. Nous discuterons en détail la conception d'une cavité DFB dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

D'autres géométries intéressantes de microcavité laser compactes sur des substrats variés tels que les résonateurs micro-disc [41], [42], [43], et micro-ring [44], [45], [46], [47] (voir Figure 1.4.5 (e-f)) deviennent réalisables. Le résonateur micro-ring par exemple, peut être réalisé facilement par la technique « *dip-coating* » en trempant une fibre optique dans un solvant. Les modes lasers de ces types de résonateur sont un mélange de mode « *Whispering gallery* » et des modes guidés, présentant des seuils laser de l'ordre du $\mu\text{J}/\text{cm}^2$.

1.4.2.3. Pompage

Dans ce contexte, les recherches sur les lasers à semi-conducteurs organiques se basent sur deux principales sources d'excitation présentées dans la littérature : le pompage optique et l'excitation électrique. En effet, la plupart des travaux sous pompage optique avait comme but commun de proposer le milieu à gain et la cavité résonnante adéquats qui permettra d'avoir le seuil laser le plus faible pour aller vers la diode laser organique

(pompeé électriquement). Ces derniers ont suscité un grand intérêt depuis la démonstration des lasers organiques pompés optiquement il y a plus que 25 ans. De nombreux travaux ont été réalisés pour tenter de résoudre les problèmes existants, et quelques démonstrations ont été effectuées pour aller vers la réalisation d'un laser organique sous pompage électrique.

Plusieurs problèmes majeurs présentent des obstacles à cette avancée. Tout d'abord, contrairement aux états excités singulet générés sous pompage optique, l'excitation électrique implique l'injection des charges qui créent des polarons. Ces derniers sont des sources de pertes supplémentaires par absorption et peuvent réduire le nombre des excitons radiatifs singulet par des phénomènes d'annihilation des excitons (détaillés dans le paragraphe 2.3.2.2). Généralement, le spectre d'absorption polaronique est très large et couvre une grande partie du spectre d'émission. De plus, il existe d'autres sources de pertes non radiatives comme celle créée par les électrodes métalliques. Dans la configuration de la diode organique, le résonateur se trouve dans le plan avec les électrodes, qui absorbent la lumière. On peut supposer alors que la présence de l'électrode métallique augmente significativement la densité d'énergie au seuil laser. Cependant, en raison de la faible mobilité des porteurs de charge, les semi-conducteurs organiques ne peuvent pas atteindre de manière continue des densités de courant assez élevées, car ils risquent de surchauffer et d'être endommagés.

Afin de surmonter les différents obstacles pour aller vers la diode laser organique, une analyse fine des résultats dans la littérature concernant les lasers organiques en pompage optique permet d'avoir une idée de la densité de courant minimale nécessaire pour déclencher l'effet laser dans une OLED. En effet, il est possible de déterminer les densités de courant équivalentes J_{th} aux seuils lasers optiques I_{th} des différents lasers organiques pompés optiquement relevées à partir de la littérature, à partir de l'équation [48] :

$$J_{th} = \frac{q}{\chi h\nu\tau} I_{th} \quad (1.15)$$

Avec q la charge de l'électron, $h\nu$ l'énergie des photons du laser de pompe, τ la durée de vie des excitons (~ 2 ns pour le DCM), I_{th} l'intensité au seuil laser du pompage optique et χ le pourcentage d'excitons singulet radiatifs ($\chi = 0,25$).

1.5. Vers la diode laser organique – Etat de l'art

L'état de l'art sur les OLED en cavité et les études des phénomènes de résonance abordés dans ce paragraphe ont pour objectif de permettre d'aider à choisir un type de cavité compatible avec un pompage électrique. Par contre, la littérature ne mentionne que deux exemples de laser organique sous pompage électrique, alors qu'il existe plusieurs exemples de sources laser organiques sous pompage optique. Notre étude examine certains d'entre eux afin d'identifier les solutions les plus pertinentes pour nos objectifs.

L'histoire des lasers organiques remonte quasiment aux débuts de l'histoire des lasers. Alors que le premier laser a été inventé en 1960 par T. Maiman, le premier laser à colorant, utilisant un matériau organique comme milieu amplificateur, a été démontré en

1966. A cette année-là, P.P. Sorokin et J.R. Lankard des laboratoires de recherche IBM à Yorktown Height (NY) [49] d'un côté, et F.P. Schäffer, W. Schmidt et J. Wolze de l'université de Marburg [50] de l'autre, ont été les premiers à obtenir l'effet laser à partir d'un matériau organique comme milieu à gain. La première équipe de P.P. Sorokin a utilisé une phtalocyanine de chloro-aluminium (Figure 1.5.1 (a)) en solution dans l'alcool éthylique placé dans une cavité constituée de deux miroirs plats pompée par un laser rubis (voir figure 1.5.1 (b)). En revanche, la deuxième équipe de F.P. Schäffer a utilisé quatre familles des carbocyanines dans différents solvants.

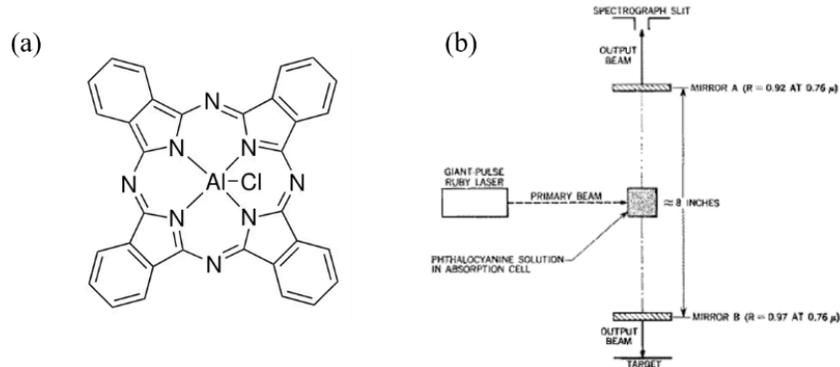


Figure 1.5.1 : (a) Structure moléculaire de la phtalocyanine de chloro-aluminium ; premier milieu à gain organique utilisé pour le premier laser organique à colorant et (b) Structure de la cavité du premier laser à colorant avec un miroir diélectrique [49].

Peu après, en 1967, B.H. Soffer et B.B. McFarland ont présenté des lasers organiques à base de rhodamine 6G en solution dans l'éthanol, mais aussi en matrice solide de polyméthylmethacrylate (PMMA). L'innovation la plus importante de cette époque du point de vue de la diode laser vient de la transparence des polymères comme le PMMA, HEMA, ORMOSIL et autres, qui permet de renouveler et d'améliorer les milieux à gain organiques. En effet, les molécules à colorants dans le milieu laser, peuvent, avec le temps et sous l'effet du faisceau de pompage subir une dégradation photochimique (photoblanchissement) ou thermique. Pour contrer cette dégradation, le milieu à colorant est fréquemment renouvelé ou régénéré. La solution de colorant circule à travers un système fermé où elle peut être refroidie et potentiellement filtrée ou traitée pour éliminer les impuretés et les molécules de colorant dégradées avant d'être réintroduite dans la cavité laser, ce qui maintient l'efficacité du laser. Il convient de mentionner également, que dès les premières avancées des lasers organiques, l'introduction de réseaux de diffraction dans la cavité a joué un rôle important dans l'obtention de facteurs de qualité élevés ainsi que dans la possibilité d'ajuster la longueur d'onde [51].

La nature des pertes dans les lasers à colorants a été détaillée dans la littérature par B.B. Snavely [52], F.P. Schäffer [51] et B.I. Stepanov et A.N. Rubinov [53]. Il a été démontré que l'accumulation des états triplets provoque des pertes limitant la durée de l'impulsion de 1 ps à 0,1 ms, empêchant ainsi le fonctionnement en courant continu (CW, *Continuous wave*). La première opération en CW d'un laser à solution de colorant organique a été démontrée par O.G. Peterson *et al.* en 1970, en utilisant la Rhodamine 6G dans de l'eau

comme milieu amplificateur, et à l'aide d'une cavité composée de deux miroirs diélectriques parallèles. Le seuil laser était de $3 \cdot 10^4$ W/cm² et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie spectrale était de 3 nm [54]. En effet, en mode continu, la gestion de la chaleur est critique. L'eau aide à absorber et à dissiper la chaleur générée par l'excitation du laser et par les réactions photochimiques du colorant, réduisant ainsi le risque de surchauffe qui pourrait dégrader la performance du laser.

En 1970, H. Kogelnik et C.V. Shank ont introduit pour la première fois un laser organique à l'état solide en utilisant un nouveau type de cavité constitué d'une structure périodique fournissant une rétroaction par diffusion de Bragg. Dans le laser à rétroaction distribuée ou DFB pour Distributed Feedback, le milieu à gain est formé de la Rhodamine 6G dissoute dans un film de gélatine [55]. A cette année-là, I.P. Kaminow a remplacé la gélatine par la PMMA [56].

Les milieux à gain organique à l'état solide constituent une avancée importante pour les lasers organiques, mais aussi comme étape vers la diode laser organique, pour au moins deux raisons. Tout d'abord, il est possible d'obtenir l'effet laser à l'état solide non seulement avec des matrices polymères, mais aussi avec des petites molécules, y compris des molécules π -conjuguées qui présentent des propriétés semi-conductrices intéressantes pour les OLED.

En 1997, l'article publié par V. Kozlov et l'équipe de S. Forrest de l'Université de Princeton dans la revue *Nature* a marqué un tournant historique pour les diodes laser à semi-conducteurs organiques (SCO). Cette publication a démontré pour la première fois l'émission laser à partir d'une couche mince organique de DCM (4-(Dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(4-diméthylaminostyryl-4H-pyran)) co-évacuée avec Alq3 (Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium), formant un système hôte-dopant (*Guest-Host*). Ces matériaux sont couramment utilisés comme couche d'émission dans les hétéro-structures OLED comme mentionné précédemment. Les cavités utilisées pour obtenir l'effet laser comprenaient des guides d'onde de type ruban ou des hétéro-structures, voire des résonateurs DFB (Distributed Feedback). La structure laser développée par V. Kozlov (voir Figure 1.5.2) est constituée de 50 nm d'Alq3:DCM déposés sur des substrats InP recouvert d'une couche de SiO₂, d'une épaisseur de 2 μ m, pompée par un laser à azote (337 nm) avec des impulsions de 500 ps. Le seuil laser semblait aussi bas que 1,2 μ J/cm². Cette étude a non seulement validé le potentiel des SCO en tant que milieu actif dans les lasers, mais elle a également établi un fondement solide pour les avancées futures dans le développement des diodes laser organiques, influençant de manière significative l'état de l'art dans ce domaine.

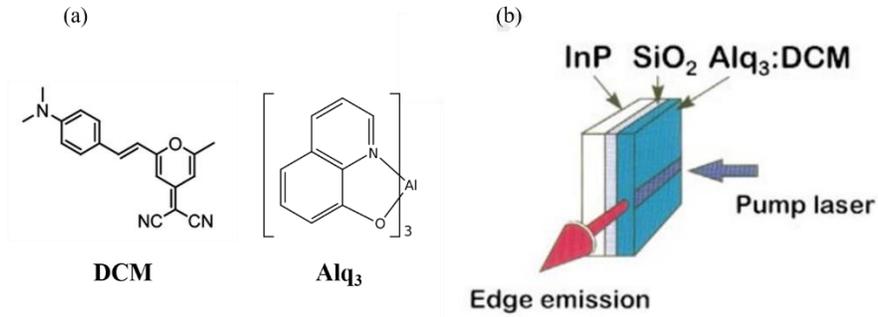


Figure 1.5.2 : (a) Structures moléculaires du DCM et Alq₃, et (b) Schéma de la structure laser [57].

Les microcavités Fabry-Pérot verticales réalisées avec des miroirs diélectriques multicouches (VCSEL, *Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser*) offrent quant à elle un confinement 1D selon un axe perpendiculaire au plan des couches qui permet également d'atteindre des hauts facteurs de qualité. Parmi les premiers résultats qui montrent une réduction du seuil, T. Granlund *et al.* en 1998 rapportent l'effet laser dans une telle microcavité caractérisée par un facteur de qualité d'environ 163 et un seuil laser de 120 nJ/cm², le plus bas à l'époque [58]. La structure laser constituée d'une couche de polymère polythiophène (voir Figure 1.5.3 (a)) prise en sandwich entre deux miroirs multicouches comme illustrée dans la figure 1.5.3 (b).

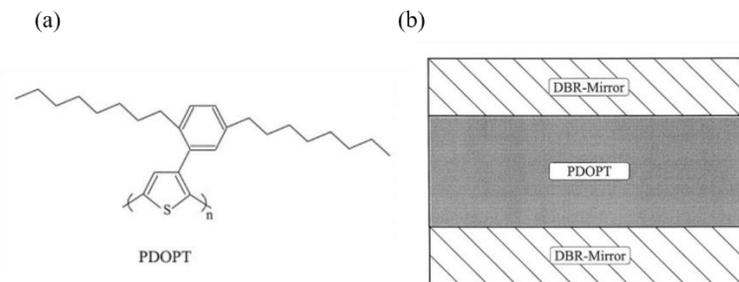


Figure 1.5.3 : (a) Structure moléculaire du PDOPT, (b) Microcavité VCSEL [58].

En l'an 2000, plusieurs expériences utilisant des cavités DFB ont été rapportées. S. Riechel *et al.*, ont développé un laser à base de polymère avec un substrat modulé périodiquement en 1D et 2D, recouvert de LPPP comme milieu à gain (voir Figure 1.5.4 (a)) [59]. Il a présenté une émission laser à largeur de raie de 0,25 nm ($Q \sim 1920$), avec un seuil de 1,8 nJ correspondant à 10 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$. Comme illustré dans la figure 1.5.4 (b), la cavité DFB 2D offre un seuil laser inférieur à celui obtenu avec la cavité DFB 1D.

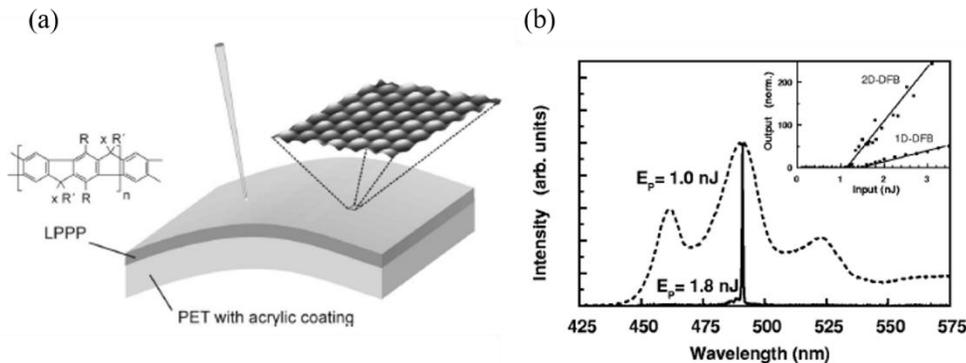


Figure 1.5.4 : (a) Schéma du laser à base d'un polymère, (b) Spectres d'émission du laser DFB 2D au-dessous du seuil laser ligne en pointillée, et au-dessus du seuil laser ligne pleine [59].

V.G. Kozlov, dans le groupe de S. Forrest, s'est intéressé au système Alq3:DCM comme milieu à gain dans une cavité DFB du premier ordre. Sous pompage optique, il a obtenu un seuil laser de $0,2 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Ce niveau de seuil obtenu dans ces laser à semi-conducteurs organiques (OSL) sont significativement plus bas que ceux obtenus par les cavités Fabry-Pérot ($1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) [57]. Au seuil laser, la densité d'excitons est estimée à $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et la densité de courant équivalente est de $J = 80 \text{ A}/\text{cm}^2$, calculée à partir de l'équation (1.15), avec la durée de vie des excitons radiatives du DCM est de 5 ns, le pourcentage d'excitons singulet radiatifs est de 0,25. Ce seuil équivalent semble très faible, probablement à cause de l'équation utilisant où les pertes ne sont pas prises en considération.

En 2005, le groupe d'I. Samuel de l'université de St. Andrews a travaillé sur des lasers organiques de type DFB [60]. Ils ont rapporté un laser à rétroaction distribuée à faible seuil émettant sur le bord en utilisant le polymère MEH-PPV comme milieu à gain. La largeur de raie est estimée à 0,74 nm et la densité de seuil laser à $136 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

En utilisant les microcavités de type VSCEL et l'Alq3:DCM comme milieu à gain (voir Figure 1.5.5), M. Koschorreck en 2005, a rapporté en pompage optique un facteur de qualité de 4 500, avec un seuil de $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ [61] au lieu de $300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ dans une expérience précédente où le miroir supérieur était une couche d'aluminium [32]. Ce résultat met en évidence les pertes liées à la présence de la cathode métallique dans une OLED.

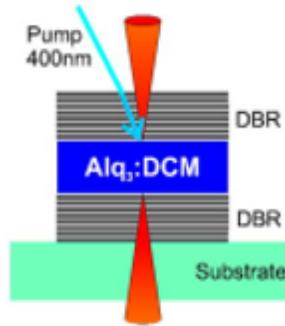


Figure 1.5.5: Structure de la microcavité VSCEL avec une couche active d'Alq3:DCM [61].

En 2005, D. Pisignano *et al.*, ont étudié les propriétés d'émission du résonateur à rétroaction distribuée DFB du 1^{er} et 2nd ordre basés sur un semi-conducteur organique, atteignant un seuil laser de 27 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ et 37 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ avec une largeur de raie de 1,1 nm [62], [63].

Toujours en 2005, A. Rose *et al.*, ont rapporté dans la revue *Nature* un effet laser dans des polymères organiques dans différents types de cavités (illustrées dans la figure 1.5.6), notamment la cavité DFB, les micro-ring autour d'une fibre, utilisant un polymère de diphénylanthracène comme milieu à gain, avec une largeur de raie élevée de presque 8 nm, tandis que le seuil laser parmi les plus faibles de 40 nJ/cm^2 pour les cavités DFB adaptée pour les OLED [63].

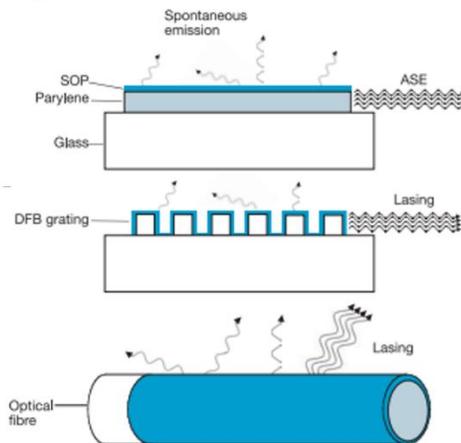


Figure 1.5.6 : Différents types de microcavités présentés dans l'article [63].

A ce jour, l'un des seuils laser les plus bas est celui atteint par la structure DFB mixte proposée par C. Karnutsch *et al.* en 2007, qui ont amélioré les architectures précédemment utilisées par D. Pisignano en combinant les réseaux de premier et de second ordre, réduisant ainsi le seuil 36 nJ/cm^2 [64]. En effet, le résonateur étudié est un réseau DFB d'ordres mixtes, où un réseau DFB de deuxième ordre fournissant un

couplage vertical du rayonnement laser est entourée par deux réseaux DFB de premier ordre donnant naissance à une rétroaction forte comme illustré dans la figure 1.5.7. Le seuil laser équivalent en pompage électrique d'une telle cavité est de l'ordre de 310 A/cm^2 .

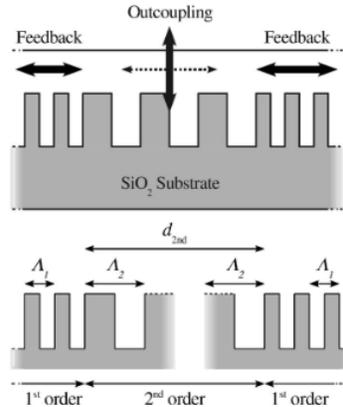


Figure 1.5.7 : Cavité DFB d'ordres mixtes [64].

En 2009, E.B. Namdas *et al.*, ont proposé des cavités DFB imprimées en 1D et 2D sur du quartz, de l'ITO et d'un substrat de Silicium avec le SuperYellow comme milieu à gain, ce qui a donné un seuil laser de $3,6 \mu\text{J/cm}^2$ [65]. En supposant l'absence des pertes optiques, une estimation de la densité de courant équivalente pourrait atteindre jusqu'à $1,2 \text{ kA/cm}^2$.

Toujours en 2009, M. Hirade du groupe d'Adachi a démontré une émission laser sous pompage optique d'une couche de semi-conducteur organique de 2,7-bis[4-(N-carbazole)phenylvinyl]-9,9'-spirobifluorene (Spiro-SBCz) comme milieu à gain avec un résonateur de rétroaction distribuée DFB du premier ordre. Le seuil d'émission laser est de $0,72 \pm 0,7 \mu\text{J/cm}$ [66].

En 2012, F. Gourdon *et al.*, parviennent à réaliser un laser à cristal photonique 2D en microcavité avec Alq3:DCJTb comme milieu à gain, avec un seuil laser de $9,7 \mu\text{J/cm}^2$ en pompage optique [67], [68] (voir Figure 1.5.8).

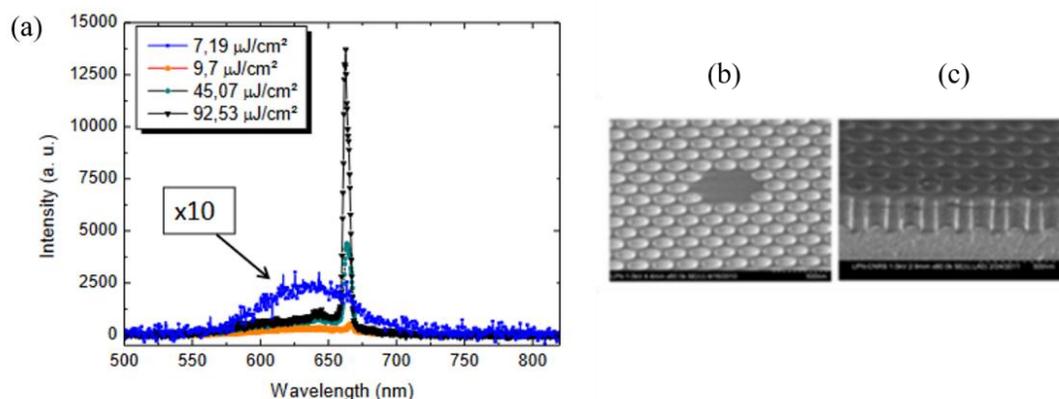


Figure 1.5.8 : (a) Spectre d'émission de la microcavité organique à des énergies de pompes différentes, (b) Image MEB du cristal photonique 2D en vue supérieure et (c) en vue en coupe [6].

Ce n'est qu'en 2019 que l'équipe de C. Adachi de l'université de Kyushu au Japon a rapporté une indication d'une émission stimulée sous pompage électrique d'une OLED en cavité [69]. L'étude rapporte un pic d'émission représentée dans la figure 1.5.9 (a) ayant une largeur spectrale à mi-hauteur (FWHM) de l'ordre de 0,2 nm pour une densité de courant seuil de 0,5 kA/cm² [64]. Contrairement aux structures OLED conventionnelles, qui utilisent généralement des hétéro-structures multicouches pour optimiser l'injection et le transport des charges et leur recombinaison loin des électrodes métalliques, cette étude a opté pour une approche simplifiée avec une seule couche organique (Figure 1.5.9 (b)). Cette stratégie visait à prévenir l'accumulation de porteurs de charge aux interfaces entre les différentes couches organiques, principale source de pertes par absorption optique ou par annihilation bimoléculaire dans une OLED. Pour faciliter l'injection et le transport des charges vers la zone de recombinaison, la couche organique a été dopée avec du césium (Cs) pour favoriser le transport des électrons depuis la cathode. De plus, une couche d'oxyde de molybdène (MoO₃) a été intercalée entre la couche organique et l'anode pour faciliter le transport des trous. Le matériau organique à gain utilisé était le 4,4'-bis[(N-carbazole)styril]biphényl (BSBCz), choisi principalement pour son gain laser élevé et sa séparation spectrale entre le spectre d'absorption des états triplets et le spectre de gain des états singulets. La cavité utilisée était de type DFB 1D mixte, qui avait déjà été optimisée lors des études précédentes en pompage optique utilisant également le même matériau à gain, le BSBCz [70].

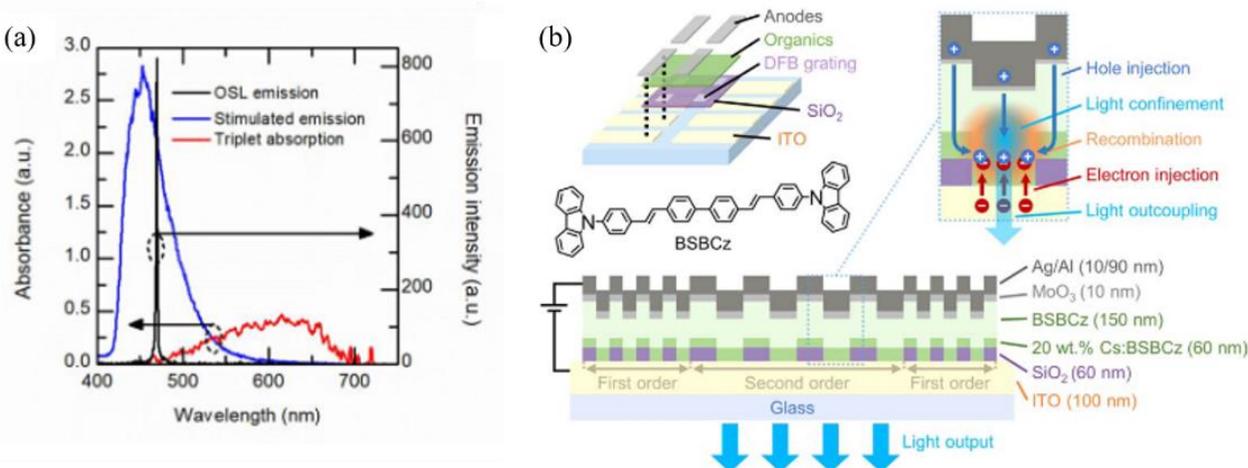


Figure 1.5.9 : (a) Spectres d'émission stimulée, d'absorption de la molécule BSBCz et spectre de l'OSL au-dessus du seuil (b) Cavité DFB d'ordres mixtes avec BSBCz comme milieu à gain [69].

L'état de l'art des diodes lasers organiques a été récemment enrichi par l'étude innovante de I. Samuel *et al.*, publiée en 2023. Dans cette étude, il a été une fois de plus fait appel au pompage électrique indirect pour obtenir son laser organique, comme celui publié en 2008 [71], mais cette fois-ci en utilisant une OLED à la place d'une LED pour pomper son milieu à gain laser. Son milieu à gain organique a été déposé sur une cavité DFB 1D d'ordres mixtes, similaire à celle utilisée par Adachi. Ce milieu à gain a été pompé optiquement par une OLED qui a été déposée sur la cavité. Cette méthode de pompage indirect est particulièrement intéressante car elle permet de séparer le milieu à gain de celui où s'effectue le pompage électrique, réduisant ainsi substantiellement les pertes par annihilation et par absorptions optiques dues à la présence des porteurs de charges et des triplets dans un milieu à gain pompé électriquement. Le seuil laser atteint était de 2,8 kA/cm², avec une largeur de raie extrêmement étroite de 0,09 nm. Ils ont utilisé le poly(2,5-bis(2',5'-bis(2''-éthylhexyloxy)phényl)-p-phénylènevinylène) (BBEHP-PPV) comme matériau à gain (Figure 1.5.10 (a)). Cette séparation stratégique confère une originalité à cette approche de la diode laser organique sous pompage électrique. Malgré un seuil laser plus élevé obtenu avec le pompage indirect, il est à ce stade difficile de dire que le pompage direct permet un seuil laser plus faible que le pompage indirect car les deux études n'utilisaient pas les mêmes impulsions électriques ni le même matériau organique à gain et leur cavité n'a pas été fabriquée de la même manière. Cependant, la méthode proposée par I. Samuel *et al.* permettra de faire des lasers en pompage électrique à partir des matériaux organiques à gain qui présentent des absorptions polaroniques et excitoniques (triplets) importantes, ce qui était improbable dans le cas du pompage électrique direct.

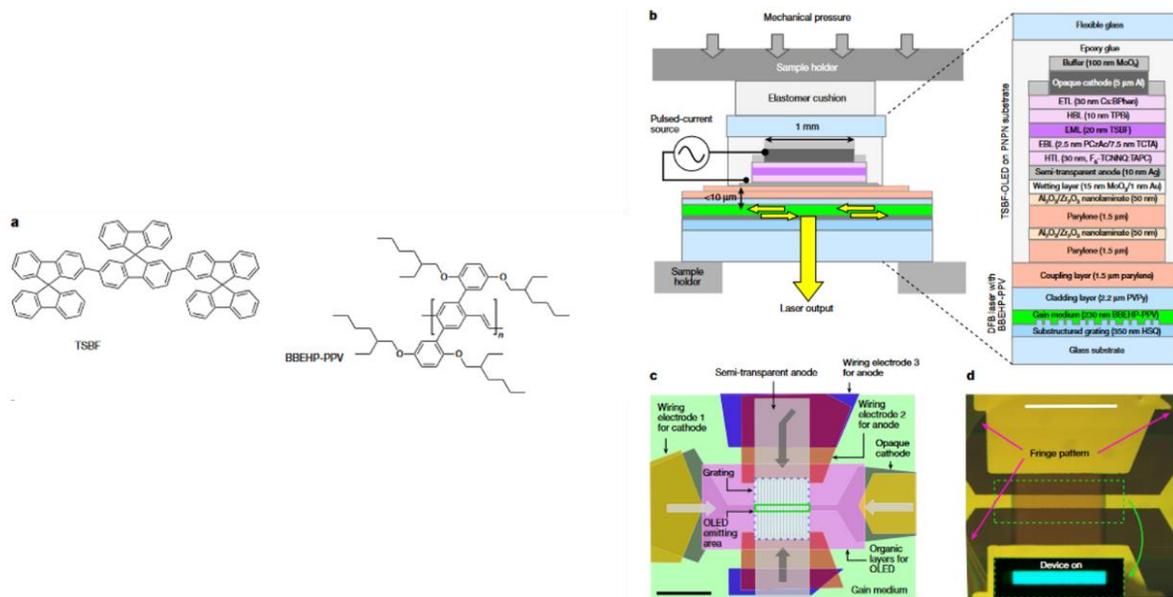


Figure 1.5.10: Structure du laser à semi-conducteurs organiques pompé électriquement. (a) Structure moléculaire de TSBF et BBEHP-PPV, (b) Schéma en coupe du laser pompé électriquement ; les flèches jaunes indiquent la rétroaction laser et la sortie, (c) Vue de dessus ; les flèches grises indiquent les trajectoires des charges injectées, (d) Image au microscope du laser [72].

Malgré les doutes qui persistent au sein de la communauté des lasers organiques, ces deux démonstrations ont remotivé les études menant à la diode laser organique. Cependant, plusieurs questions restent sans vraie réponse et plusieurs paramètres restent à améliorer. En somme, malgré ces avancées significatives, la problématique du laser organique sous pompage électrique reste posée.

1.6. Axe d'étude

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

➤ Le milieu à gain organique

D'après l'état de l'art détaillé précédemment, pour parvenir à un effet laser, le milieu à gain doit impérativement respecter certaines caractéristiques clés : une absorption minimale des triplets, une séparation spectrale entre le gain et les absorptions polaroniques, ainsi qu'une forte section efficace pour l'émission stimulée. Le système Guest-Host Alq3:DCM2 est particulièrement pertinent car il offre un faible seuil laser et est fréquemment utilisé dans les lasers à pompage optique. Toutefois, il est important de noter que les triplets formés dans l'Alq3 présentent une absorption optique non négligeable dans le rouge (à la longueur d'onde d'émission de DCM2), ce qui pourrait poser problème en pompage électrique. Cependant, dans le cadre de cette thèse, où

l'accent est mis sur le pompage optique avec un faible taux de triplets, ce phénomène ne devrait pas entraver la validation de la cavité optique sous pompage optique.

Dans ces travaux de thèse, nous les choisissons comme matériaux de références.

➤ La cavité optique :

Les contraintes principales pesant sur la cavité sont la nécessité d'adapter l'architecture d'une cavité à haut facteur de qualité avec l'excitation électrique. En évaluant l'impact du type de cavité sur la densité d'énergie seuil du laser vu dans la littérature, nous distinguons cinq types de cavités : les cavités DFB, Fabry-Pérot, à cristal photonique et VSCSEL. Les résultats montrent que les seuils laser les plus faibles sont obtenus avec des cavités DFB d'ordres mixtes. Ce type de cavité est adaptable à l'hétéro-structure OLED d'un côté, et compatible avec une excitation électrique, de l'autre côté. Dans ce contexte, les optimisations du facteur de qualité peuvent porter sur le choix de la géométrie de la cavité, ainsi que sur l'épaisseur de la structure. Nous aborderons la conception et l'optimisation de la cavité au chapitre 2, avant d'aborder la fabrication et la caractérisation de ces dispositifs au chapitre 3.

Le Tableau 1.6.1 résume les différentes expériences d'effet laser en utilisant les cavités DFB.

Tableau 1.6.1 : Etat de l'art sur les diodes laser organiques en utilisant de cavité à rétroaction répartie DFB.

Ref	Groupe/Année	Type d' excitation	Cavité optique	Milieu à gain	Seuil laser	$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	$\lambda_{\text{excitation}}$ (nm)	Durée de pulsation
[73]	Kogelnik et Shank 1970	Optique	DFB	Rhodamine 6G		630		
[57]	Kozlov 1997	Optique	DFB	Alq3:DCM ou DCM2	200 nJ/cm ²	644	337	1 ns
[59]	Riechel 2000	Optique	DFB 1D et 2D	LPPP	10 µJ/cm ²	491	400	150 fs
[60]	Samuel 2005	Optique	DFB 2D	MEH-PPV	136 µJ/cm ²	630	532	1 ns
[62]	Pisignano 2005	Optique	DFB	Thiophene	37 µJ/cm ²	580-660	355	3 ns
[74]	Pisignano 2005	Optique	DFB	Oligotiophen	27 µJ/cm ²	636	355	3 ns
[63]	Rose 2005	Optique	DFB	Polymère	40 nJ/cm ²	535	337	4 ns
[75]	Yamamoto 2006	Optique	DFB	PVCz:Coumarin 6 Ps-Alq3:Coumarin6	300 µJ/cm ²	516-546	355	30 ps
[64]	Karnutsch 2007	Optique	DFB mixte	Polymère	36 nJ/cm ²	452-460	390	10 ns
[65]	Namdas 2009	Optique	DFB 1 ^{er} ordre	super yellow	3.6 µJ/cm ²	582	400	100 fs
[66]	Hirade (Adachi) 2009	Optique	DFB mixte	Spiro-SPCz	720 nJ/cm ²	474	337	0.5 ns
[69]	Adachi 2019	Electrique	DFB mixte	BsB-Cz	0.5 kA/cm ²	480		400 ns
[76]	Adachi 2021	Optique	DFB 2D (mixed-order circular DFB, second-order 2D cross double and square lattice DFB)	BsB-Cz	0.015 µJ/cm ²	478	337	10 ms
[72]	Ifor 2023	Electrique	DFB mixte	BBEHP-PPV	92 W/cm ²	541	450	1 ns

➤ Le pompage :

A partir des valeurs seuil des expériences citées dans l'état de l'art, et en utilisant l'équation (1.15), il est possible d'estimer la valeur seuil de la densité de courant équivalente J_{th} nécessaire pour atteindre le même niveau d'excitation que celui fourni par le pompage optique. Il est important de noter que cette équation suppose un rendement quantique d'excitons radiative de 25%, alors qu'à des densités de courant élevées, le pourcentage des excitons radiatives dans les OLED diminue jusqu'à 0,1% [77], [78].

Les seuils laser les plus bas avec des cavités DFB sont obtenus par A. Rose [63] et C. Karnutsch [64] de 40 et 36 nJ/cm², respectivement ce qui est équivalent à 17 et 18 A/cm² avec des facteurs de qualité très faible de 67 et 250 respectivement. Avec un rendement quantique plus réaliste de 0,1%, nous estimons des valeurs au seuil laser qui augmentent de 250 fois pour atteindre 4,2 et 4,5 kA/cm². L'excitation électrique dans les lasers organiques présente deux défis majeurs : premièrement, il est nécessaire d'atteindre des densités de courant très élevées dans les OLED, environ 10 kA/cm², ce qui pourrait endommager le matériau organique à cause de l'effet Joule. Une solution envisageable est l'utilisation d'impulsions courtes pour minimiser cet effet. Deuxièmement, le pompage électrique nécessite la présence des électrodes métalliques qui peuvent réduire le facteur de qualité de la cavité en raison de leurs propriétés d'absorption. Ce double défi constitue l'un des principaux obstacles à l'efficacité du pompage électrique des lasers organiques.

1.7. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons rappelé ce que sont les semi-conducteurs organiques, ainsi que les principes de fonctionnement des OLEDs. Nous avons rapporté les mécanismes physiques mis en jeu portant sur l'injection, le transport et les différents types de recombinaison.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons abordé les principes de base du laser. Les différents mécanismes de transition ainsi les trois briques essentielles du laser : le milieu à gain, la cavité et le pompage ont été détaillés. Nous avons abordé plus précisément les résonateurs optiques basé sur les guides d'onde tel que les lasers à rétroaction distribuée.

Nous avons dressé un état de l'art sur les différentes cavités lasers organiques sous pompage optique et électrique, ainsi qu'un état de l'art sur l'OLED en cavité. Par exemple, les plus bas seuils rapportés dans la littérature sous pompage optique sont de l'ordre de 36 nJ/cm², ce qui est équivalent en excitation électrique à 18 A/cm². Ce faible niveau de seuil a été obtenu pour des cavités DFB d'ordre mixtes constituées d'un réseau DFB de deuxième ordre entouré de deux réseaux de DFB du premier ordre.

Dans ce contexte, nous avons arrêté nos objectifs notamment en retenant la cavité DFB, qui permet d'envisager à la fois de haut facteur de qualité et une architecture adaptable à l'excitation électrique.

2. Chapitre 2

Cavité à rétroaction distribuée DFB : modélisations et simulations numériques

2.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre consiste à concevoir des cavités à rétroaction distribuée (DFB, *Distributed Feedback*) sur une couche mince d'ITO (correspondant à l'anode d'une OLED). Une attention particulière sera portée à l'obtention d'une cavité à haut facteur de qualité compatible avec l'excitation électrique des semi-conducteurs organiques.

Deux problématiques doivent être abordées pour atteindre nos objectifs :

- Premièrement, concevoir une cavité laser permettant un fort confinement vertical de l'onde dans la structure combinant l'OLED au résonateur optique ;
- Deuxièmement, fabriquer une cavité à haut facteur de qualité, permettant une exaltation de l'émission spontanée du matériau organique émetteur aux longueurs d'onde qui correspondent au mode résonnant de la cavité.

Dans le but d'atteindre nos objectifs, des simulations numériques ont été réalisées et seront présentées dans ce chapitre. Nous étudions d'abord la géométrie du guide d'onde OLED/Cavité dans l'axe d'empilement des couches en faisant varier les épaisseurs de chaque matériau. Nous optimisons ensuite la géométrie de la cavité, en maximisant le facteur de qualité du mode guidé.

Ce chapitre est divisé en trois parties :

- Dans la première partie (2.2. *Cavité à rétroaction distribuée*) nous présenterons le principe de fonctionnement des lasers à rétroaction distribué. Nous traitons la théorie des guides d'onde plans, ensuite nous abordons la théorie des modes couplés qui permet une étude approfondie du fonctionnement de ces cavités ;
- La deuxième partie (2.3 *Conception numérique*) est consacrée à l'optimisation de la géométrie du guide d'onde. Le but est d'obtenir un fort confinement de la lumière dans la direction d'empilement des couches et de définir deux empilements (en ajoutant une couche de SiO₂) avec un contraste d'indice effectif suffisant pour avoir un couplage du mode propagatif avec le réseau ;
- La dernière partie (2.4 *Simulation numérique*) présente des simulations obtenues par la méthode des différences finies dans le domaine spatio-temporel. Elles concernent l'optimisation de la géométrie de la cavité elle-même. Ces simulations

ont pour but de maximiser le facteur de qualité de la cavité afin de diminuer le seuil laser.

2.2. Cavité à rétroaction distribuée

Depuis sa découverte au début des années 1970 [79], la cavité à rétroaction répartie, souvent désigné sous le nom de laser DFB pour « *Distributed Feedback* », a suscité un intérêt soutenu au sein de la communauté scientifique et industrielle. Dans ce paragraphe, nous commencerons par explorer le principe des guides d'onde afin de comprendre le mécanisme de guidage de la lumière. Ensuite, nous présenterons une première approche permettant de décrire le fonctionnement des lasers DFB basées sur la théorie des modes couplés constituant un pilier théorique indispensable pour appréhender le fonctionnement de ces lasers.

2.2.1. Guide d'onde plan

Dans le cadre de la conception des cavités DFB pour la réalisation des diodes lasers organiques, il est essentiel de comprendre les mécanismes fondamentaux du guidage de l'onde lumineuse au sein de ces structures. Les guides d'onde plans constituent un élément central de cette compréhension, car ils permettent de modéliser et d'analyser le comportement des ondes électromagnétiques dans des matériaux à gain, tels que les matériaux organiques utilisés dans nos dispositifs.

Cette partie ne se contente pas seulement de poser les bases théoriques nécessaires, mais nous aidera à identifier les paramètres à optimiser pour les simulations que nous mènerons par la suite (section 2.4).

Les guides d'ondes optiques sont des structures en trois couches qui permettent de confiner et de propager la lumière dans une direction spécifique au sein de la couche centrale. Le confinement de l'onde optique est assuré par des réflexions totales successives aux interfaces entre le guide et le substrat, ainsi qu'entre le guide et le superstrat.

La figure 2.2.1 présente un guide d'onde plan diélectrique, composé d'un film mince pris en sandwich entre un substrat et un superstrat. La propagation de la lumière dans un milieu diélectrique homogène isotrope peut être décrite par l'équation de Helmholtz. Un mode du guide est une solution de l'équation d'onde :

$$\nabla^2 E(r) + k_0^2 n^2(r) E(r) = 0 \quad (2.1)$$

Où $k_0 = 2\pi/\lambda$ est l'amplitude du vecteur d'onde k et n est l'indice de réfraction.

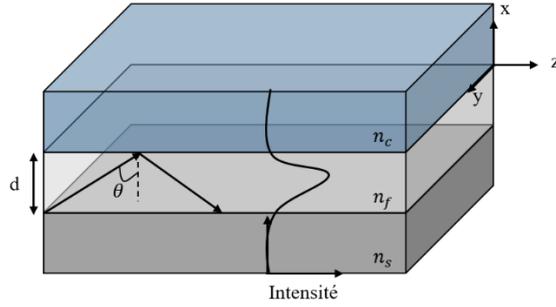


Figure 2.2.1 : Schéma d'un guide d'ondes diélectrique à trois couches.

La solution de l'équation s'écrit sous la forme de :

$$E(r, t) = E(x, y)e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (2.2)$$

Où β est la constante de propagation donnée par : $\beta = kn_{eff}$, avec n_{eff} l'indice effectif vu par l'onde dans le guide.

L'équation (2.1) devient alors :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) E(x, y) + [k_0^2 n^2(x, y) - \beta^2] E(x, y) = 0 \quad (2.3)$$

Les modes confinés dans une couche mince ne sont possibles que lorsque $k_0 n_s < \beta < k_0 n_f$, c'est-à-dire que la couche au milieu possède l'indice de réfraction le plus élevé ($n_f > n_c, n_s$), en d'autres termes, lorsque $n_c, n_s < n_{eff} < n_f$.

La résolution de $E(x)$ s'effectue en fonction des conditions aux limites. $E(x)$ décroît exponentiellement dans le superstrat et le substrat [80].

On définit les deux axes de polarisation dans un guide d'ondes :

- Polarisation TE (transverses électriques), où le vecteur de champ électrique E est perpendiculaire au plan d'incidence ;
- Polarisation TM (transverses magnétiques), où le vecteur de champ magnétique H est perpendiculaire au plan d'incidence.

Dans cette étude on ne considère que les modes TE, plus fortement confinés. Ils présentent un meilleur recouvrement avec la zone de gain, et donc une amplification plus importante [80], [81]. Le traitement des modes TM aurait été analogue.

Les solutions des modes TE pour un guide d'onde plan asymétrique avec une épaisseur de film d peuvent être exprimées comme étant :

$$E_y(x) = A \begin{cases} \exp(-qx), & 0 \leq x < \infty \\ \cos hx - \frac{q}{h} \sin hx, & -d \leq x \leq 0 \\ (\cos hx + \frac{q}{h} \sin hx) \exp[p(x+d)], & -\infty < x \leq -d \end{cases} \quad (2.4)$$

Avec,

$$h = \sqrt{n_f^2 k_0^2 - \beta^2} \quad (2.5)$$

$$q = \sqrt{\beta^2 - n_c^2 k_0^2} \quad (2.6)$$

$$p = \sqrt{\beta^2 - n_s^2 k_0^2} \quad (2.7)$$

Ce système d'équation permet de déterminer le profil du champ électrique de chaque mode se propageant dans la structure. Cependant, il faut déterminer les constantes A et β . Pour déterminer β , on utilise la continuité de la dérivée du champ électromagnétique dans le guide. En effet, les coefficients h, q et p sont déterminés en prenant en considération que $E_y(x)$ et $\frac{\partial E_y(x)}{\partial x}$ sont continus aux interfaces $x = 0$ et $x = -d$. On obtient ainsi une équation simplifiée :

$$\tan(hd) = \frac{p + q}{h \left(1 - \frac{pq}{h^2}\right)} \quad (2.8)$$

Pour la constante A, on utilise la condition de normalisation [82].

La constante de propagation $\beta = kn_{eff}$ et, donc, n_{eff} caractérisent les modes guidés des différents ordres.

L'indice effectif est un paramètre primordial dans la caractérisation des guides d'ondes planaires du fait qu'il constitue le paramètre directement mesurable. Il définit les propriétés guidantes de la structure.

En ce qui concerne l'épaisseur de la couche guidante (épaisseur du film), il est également un paramètre clé du fait qu'il détermine les propriétés optiques du guide, notamment le nombre de modes guidés. A titre d'exemple, le graphe de la figure 2.2.2 présente l'indice effectif vu par les différents modes TE et TM en fonction de l'épaisseur du film pour une longueur d'onde donnée de 630 nm dans un film organique ($n_f = 1.7$) déposé sur un substrat de verre ($n_s = 1.5$). On constate que le nombre de modes varie d'une manière proportionnelle en fonction de l'épaisseur du film.

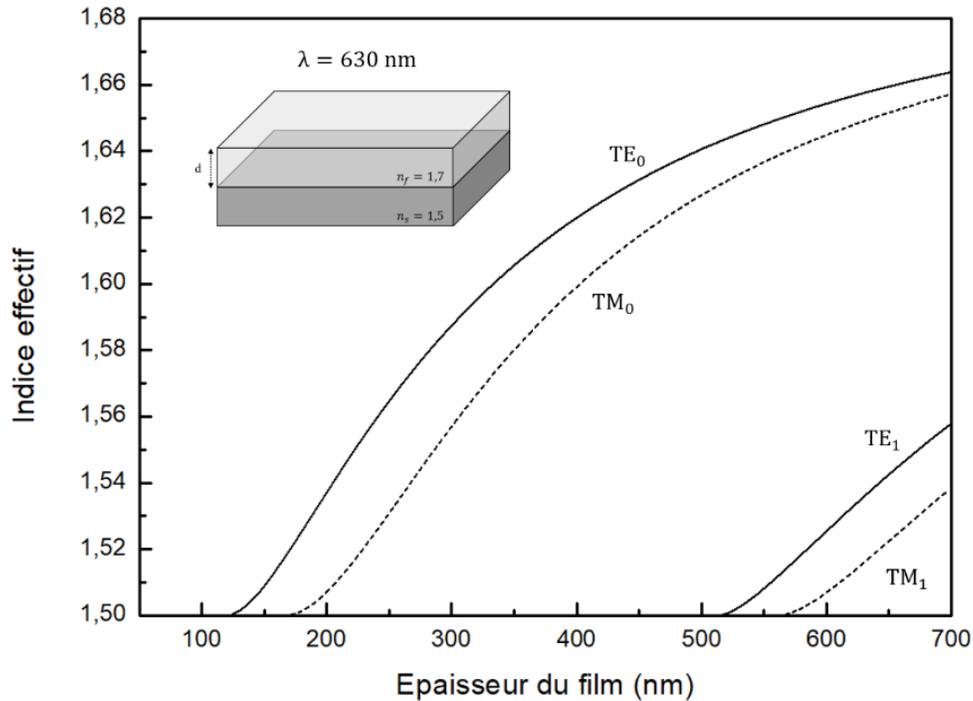


Figure 2.2.2 : Indice de réfraction effectif en fonction de l'épaisseur du film pour une longueur d'onde de 630 nm dans un film organique déposé sur un substrat en verre.

2.2.2. Fonctionnement de la cavité à contre réaction répartie

Après avoir exploré la théorie des guides d'onde plans, nous allons maintenant nous intéresser au principe de fonctionnement des cavités à rétroaction répartie (DFB). Pour cela, nous allons traiter le cas du même guide présenté précédemment, mais avec l'intégration d'un réseau de Bragg.

La figure 2.2.3 présente la structure de base d'un laser DFB (*Distributed Feedback*), où une couche de matériau actif d'indice n_f est déposée sur un réseau de Bragg.

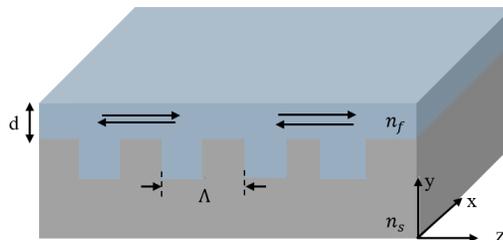


Figure 2.2.3 : Schéma d'un laser DFB avec une périodicité de pas Λ et une couche active d'épaisseur d .

Le principe de contre réaction répartie réside dans l'introduction d'une modulation périodique de l'indice de réfraction induisant des réflexions partielles à chaque interface. Au lieu d'utiliser des miroirs pour former une cavité laser classique, dans le DFB, un

réseau constitue la cavité et permet de rétrodiffuser la lumière. La modulation périodique de l'indice, le long du guide d'onde, sélectionne le mode optique de même périodicité. Cette structuration périodique pourra impacter l'indice effectif ou/et le gain du mode guidé.

Les propriétés du milieu à gain du laser, telles que son indice de réfraction n et son gain g , subissent une modulation spatiale suivant la direction de propagation z (voir figure 2.2.3). En suivant une perturbation périodique sinusoïdale, on peut écrire ces paramètres comme suit [83]:

$$\begin{aligned} n(z) &= n + \Delta n \cos 2\beta_0 z \\ g(z) &= g + \Delta g \cos 2\beta_0 z \end{aligned} \quad (2.9)$$

Où n et g sont les valeurs moyennes de l'indice de réfraction et du gain dans le milieu étudié. Et β_0 , la constante de propagation à la condition de Bragg : $\beta_0 = \frac{n\omega_0}{c} = \frac{2\pi n}{\lambda_0}$. Avec, λ est la longueur d'onde dans le milieu et λ_0 est la longueur d'onde correspondante à la fréquence de Bragg ω_0 .

On distingue alors trois cas de modulations qui conduisent à des propriétés laser significativement différentes : le couplage par l'indice, pour $\Delta n \neq 0$; $\Delta g = 0$, le couplage de gain où $\Delta n = 0$; $\Delta g \neq 0$, et le couplage complexe, mélange des deux autres cas avec $\Delta n \neq 0$ et $\Delta g \neq 0$.

Dans notre configuration, le réseau est constitué d'un matériau isolant (SiO_2) déposé sur l'électrode d'ITO. Ce réseau bloque ainsi périodiquement l'injection électrique, ce qui entraîne une modulation du gain. De plus, la surépaisseur de SiO_2 provoque une variation de l'indice effectif du mode guidé. Nous observons donc un couplage complexe, résultant à la fois d'un couplage par le gain et par l'indice.

(a) Théorie des modes couplés

Considérons maintenant la lumière guidée se propageant le long de cette structure périodique. Les réflexions aux interfaces divisent le champ \vec{E} en deux parties : une partie propagative T et une autre contre-propagative R qui se superposent.

La théorie des modes couplés élaboré par Kogelnik et Shank [84] permet de quantifier couplage entre ces deux ondes.

Nous considérons le milieu périodique, d'une longueur L et d'un pas Λ , illustré dans la figure 2.2.4. En raison des réflexions partielles, deux ondes $R(z)$ et $T(z)$, se propagent en sens opposé à l'intérieur de la structure et se couplent pour former le champ.

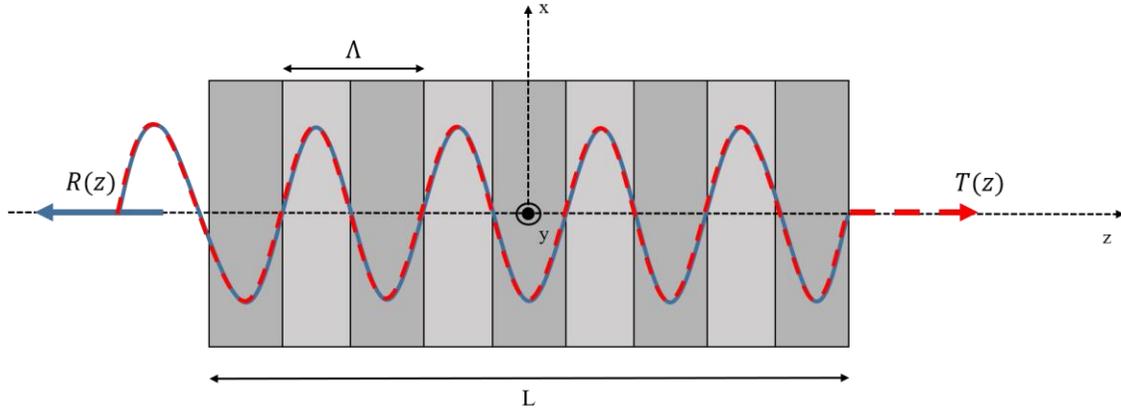


Figure 2.2.4 : Schéma de la propagation d'une onde dans un milieu périodique.

Le champ électrique de l'onde stationnaire dans le milieu peut être exprimé par :

$$E(z) = R(z)e^{-i\beta_0 z} + T(z)e^{i\beta_0 z} \quad (2.10)$$

En appliquant cette expression du champ dans l'équation d'onde scalaire (Equation 2.2) on obtient un système d'équation d'onde couplés de la forme :

$$\begin{cases} -\frac{\partial R}{\partial z} + (g - i\delta)T = i\kappa T \\ \frac{\partial T}{\partial z} + (g - i\delta)R = i\kappa R \end{cases} \quad (2.11)$$

Où g est le gain en amplitude, δ le *détuning* (écart entre le mode propagatif et la longueur d'onde de Bragg).

L'intensité du couplage est définie par κ . Elle mesure le couplage entre R et T et est appelée coefficient de couplage du réseau et peut s'écrire sous la forme :

$$\kappa = \frac{\pi\Delta n}{\lambda_0} + \frac{1}{2}i\Delta g \quad (2.12)$$

Où Δn et Δg les amplitudes de la modulation spatiale.

(b) Ordre du réseau

On peut également identifier un autre paramètre caractéristique liant les deux champs R et T entre eux, qui est le déphasage $\Delta\phi$ exprimé par :

$$\Delta\phi = \beta \times 2\Lambda = \frac{4\pi n_{eff}\Lambda}{\lambda} \quad (2.13)$$

Où β est la constante de propagation, n_{eff} est l'indice effectif vu par le mode du guide d'onde et λ est la longueur d'onde du champ dans un réseau d'ordre m.

Les deux ondes R et T sont couplées lorsque $\Delta\phi = 2m\pi$ où m est un entier qui représente l'ordre de diffraction, inférieur ou égal à l'ordre du réseau. D'où la condition de Bragg, qui est la condition de résonance du réseau et peut s'écrire [85] :

$$2n_{eff}\Lambda = m\lambda \quad (2.14)$$

Les ondes se propageant le long de ce réseau qui ne correspondent pas à la longueur d'onde conforme à cette condition de Bragg ne subissent aucune réflexion aux interfaces du réseau et ne vont, par conséquent, pas être amplifiées.

Dans le contexte de l'émission laser DFB, la longueur d'onde d'émission du laser peut être estimée comme étant :

$$\lambda_{Laser} = \lambda_{Bragg} = \frac{2n_{eff}\Lambda}{m} \quad (2.15)$$

Une onde électromagnétique rencontrant un réseau d'ordre m donne naissance à un ou plusieurs faisceaux diffractés. Comme le montre la figure 2.2.5, la direction de propagation d'un faisceau diffracté par un réseau dépend de l'angle d'incidence θ , du pas Λ et de l'ordre m du réseau. Les directions de diffraction sont définies par les angles θ' vérifiant la relation de Bragg généralisée écrite sous la forme :

$$n_{eff}\Lambda(\sin\theta - \sin\theta') = m\lambda_{Bragg} \quad (2.16)$$

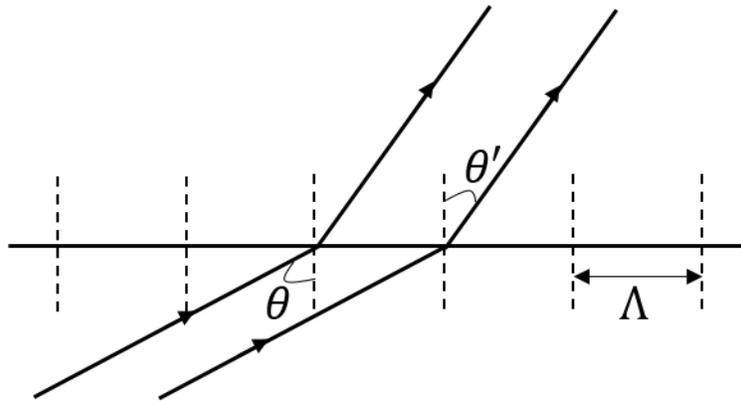


Figure 2.2.5 : Diffraction d'un faisceau par une structure périodique.

Pour un réseau d'ordre 1, de pas Λ , si on prend le cas d'un mode propagatif à la résonance : **angle de propagation θ nul**. Pour l'ordre de diffraction $m = 0$, l'angle de diffraction est de $\theta' = 0$. Pour l'ordre de diffraction $m = -1$ ou 1 , l'angle de diffraction est $\theta' = \pi$. Ce qui implique qu'une partie du faisceau va continuer à être guidé dans la direction propagative ($m = 0$), et une autre partie dans la direction contrapropagative ($m = -1$ ou 1).

Pour un réseau d'ordre 2 (généralisable aux ordre supérieurs), dont le pas égal à 2Λ , l'équation (2.16) admet plusieurs ordres de diffraction : $m = -1, 0, 1, 2$.

Si $m = 0$, le faisceau reste dans la direction de propagation sans déviation.

$$m = 0 \Rightarrow \cos \theta' = 1 \Rightarrow \theta' = 0$$

Si $m = -1$ ou 1 , le faisceau émet par la surface du réseau orthogonalement à la direction de propagation de l'onde.

$$m = 1; -1 \Rightarrow \cos \theta' = 0 \Rightarrow \theta' = \pm \frac{\pi}{2}$$

Si $m = 2$, le faisceau est diffracté dans le plan de la structure avec une direction opposée à celle de l'onde propagative.

$$m = 2 \Rightarrow \cos \theta' = -1 \Rightarrow \theta' = \pi$$

Les différentes directions de diffraction sont représentées dans la figure 2.2.6. Une partie des faisceaux diffractés restent guidés dans le plan des couches, tandis qu'une partie se propage hors de la structure orthogonalement au plan des couches.

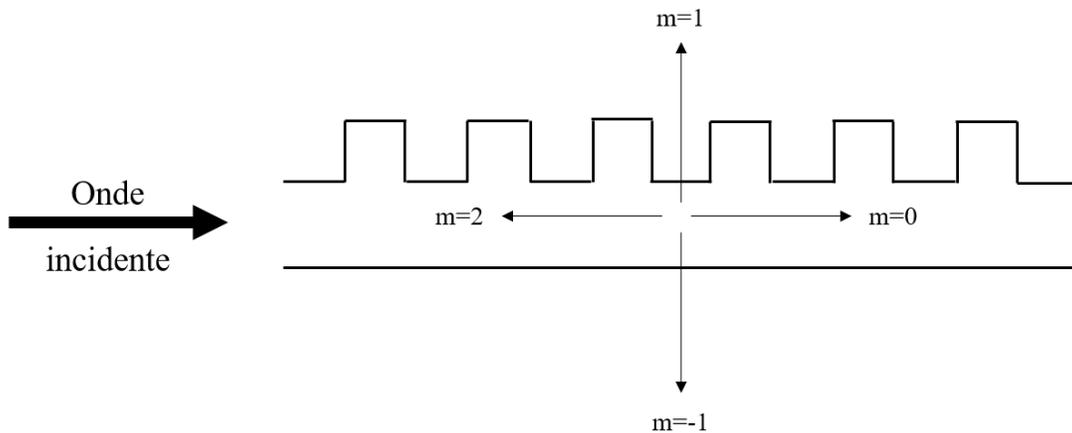


Figure 2.2.6 : Faisceaux diffractés par un réseau du second ordre, en incidence rasante.

Un mode guidé dans le plan des couches dans une structure avec un réseau d'ordre 1 restera confiné dans ce plan (voir Figure 2.2.7 (a)). Un résonateur optique constitué uniquement d'un réseau d'ordre 1 aura une émission par la tranche. Dans le cas du laser DFB organique, l'aspect amorphe des matériaux rend cette configuration difficilement réalisable puisqu'ils ne sont pas clivables. Il existe tout de même quelques occurrences de tels composants dans la littérature : réseau implémenté en bord de plaque [86] ou découpé de la plaque au milieu du réseau après dépôt d'organique [87]. Pour résoudre cette problématique, nous avons étudié une nouvelle géométrie à réseaux d'ordres mixtes décrite dans la partie 2.3.1, où nous insérons un réseau d'ordre 2 permettant l'extraction de la lumière au centre de notre cavité.

Dans le cas de structures de périodicité du deuxième ordre $m=2$ illustrés à la figure 2.2.7 (b), la longueur d'onde d'émission du laser est $\lambda_{Laser} = n_{eff}\Lambda$. De telles structures permettent une extraction de la lumière par la surface.

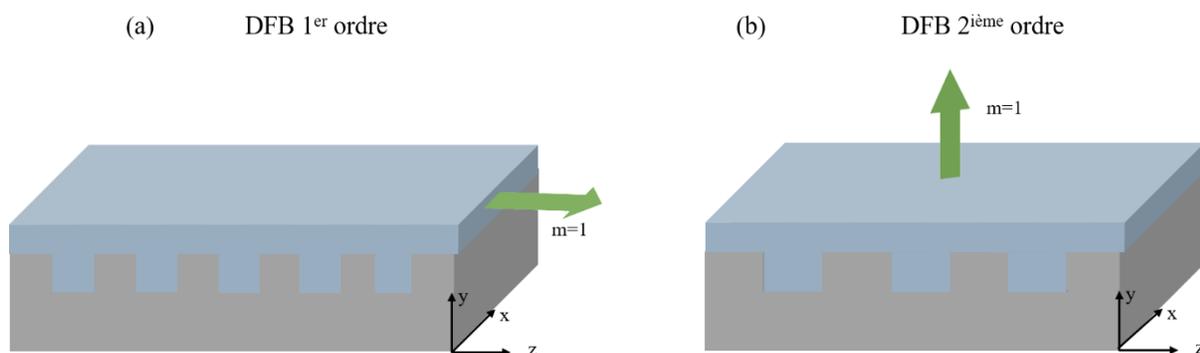


Figure 2.2.7 : Schéma d'une cavité DFB avec rétroaction (a) du premier et (b) du deuxième ordre.

Un compromis optimal entre la forte extraction de la lumière et le faible seuil a été réalisé en optimisant les largeurs des réseaux et les paramètres de leurs géométries. Cette étude sera détaillée dans la partie 2.3 de ce chapitre.

2.3. Optimisation de la cavité étudiée

2.3.1. Description de la géométrie de la cavité DFB

La cavité à haut facteur de qualité offrant le plus bas seuil en littérature que nous envisageons d'étudier est la cavité DFB d'ordres mixtes [88] composée de trois sections, deux réseaux de Bragg de premier ordre séparés par un réseau de deuxième ordre. Les réseaux du premier ordre fournissent une rétroaction de la lumière émise par le milieu à gain assurant son confinement et son amplification. Le réseau de deuxième ordre permet le couplage de la lumière vers l'extérieur du dispositif perpendiculairement à la cavité.

La structure générale à modéliser est schématisée dans la figure 2.3.1, (a) en 3D, et (b) en 2D. Elle consiste en un substrat de verre d'épaisseur $e_{verre} = 0,7 \text{ mm}$ dont l'indice est $n_{verre} = 1,45$, sur lequel une couche d'ITO d'indice $n_{ITO} = 1,8$ est déposée. La cavité DFB constituée des trois réseaux est fabriquée sur l'ITO avec un matériau isolant, le SiO_2 , à faible indice de réfraction $n_{\text{SiO}_2} = 1,45$. Ensuite, une couche de matériau organique d'indice $n_{org} = 1,7$ est déposée sur toute la surface de l'échantillon. Cette couche permettra la caractérisation active sous pompage optique de la cavité. Dans le cas du pompage électrique, c'est une OLED complète incluant la couche d'ITO qui sera déposée.

Plus particulièrement, la cavité est constituée de la manière suivante :

- Les deux réseaux d'ordre 1 sont constitués d'une alternance périodique de M périodes de bas indice de réfraction n_2 de largeur $d_{\text{SiO}_2} = \frac{\lambda}{4n_2}$ et haut indice de réfraction n_1 et de largeur $d_{org} = \frac{\lambda}{4n_1}$, où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction effectifs des différents empilements représentés dans la figure 2.3.1 (c) et (d) respectivement. Le pas des réseaux du premier ordre est alors $\Lambda_1 = d_{\text{SiO}_2} + d_{org}$.

- Le réseau de deuxième ordre se compose d'une alternance périodique de D périodes de bas indice de largeur $2d_{SiO_2}$ et de haut indice de largeur $2d_{Org}$, avec un pas total $\Lambda_2 = 2\Lambda_1$.
- La longueur d'onde de référence est le maximum d'émission du système « Guest-Host » Alq3:DCM2 à 620 nm.

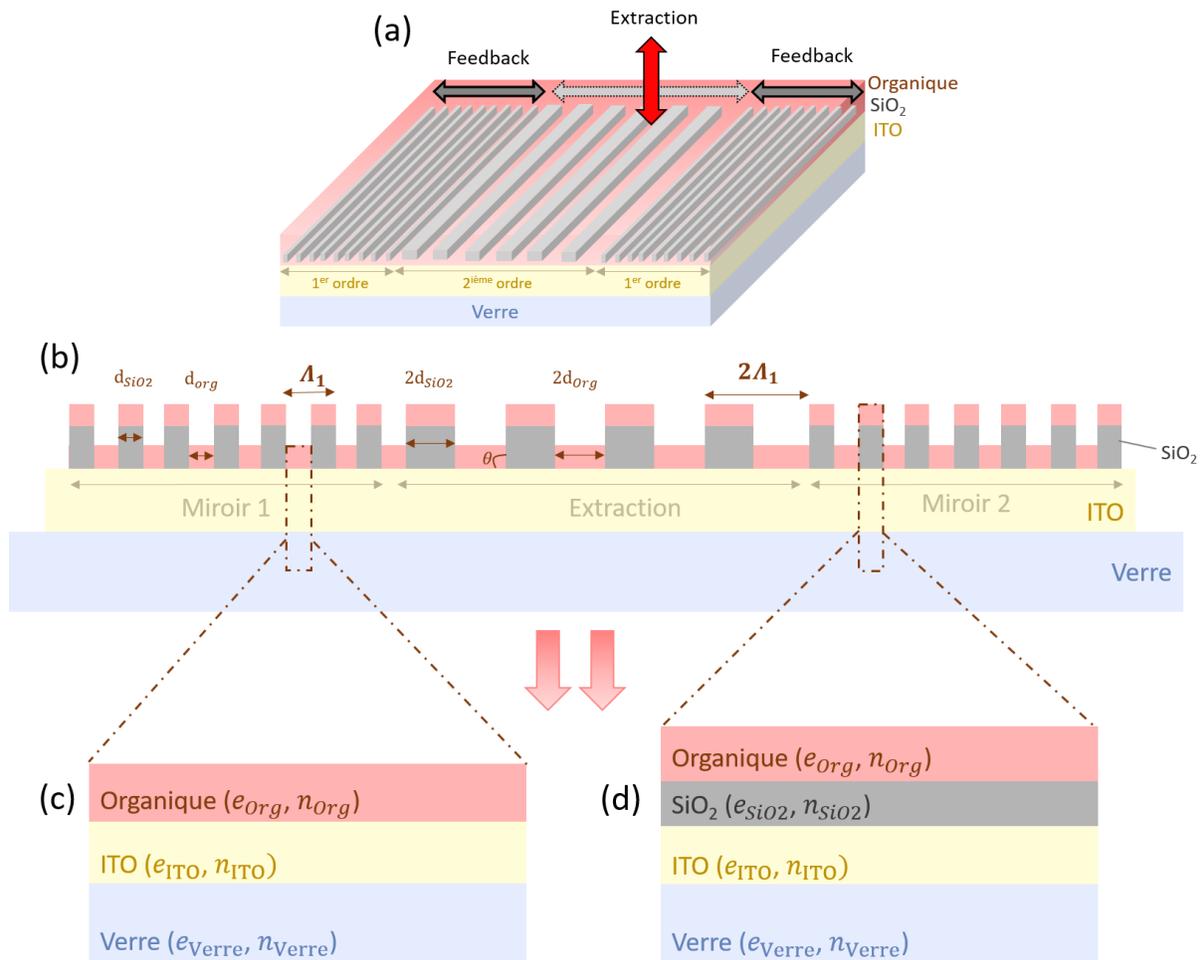


Figure 2.3.1 : Schéma de principe d'une cavité DFB d'ordres mixtes avec une couche organique du système Guest-Host Alq3:DCM2 à 620 nm (a) en 3D et (b) en 2D ; (c) Structure de l'empilement 1 : Verre/ITO/Organique ; et (d) Structure de l'empilement 2 : Verre/ITO/SiO₂/Organique.

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

- Les épaisseurs des trois couches constituant le dispositif complet : e_{ITO} , e_{Org} , et e_{SiO_2} ;
- L'indice effectif des couches de bas et haut indice ainsi que le contraste d'indice du milieu : n_1 et n_2 ;
- Le nombre de périodes M constituant les deux miroirs (DFB ordre 1) ainsi que le nombre de périodes D du réseau de diffraction orthogonale (DFB ordre 2) ;

- Le rapport cyclique (Duty Cycle) des réseaux d'ordre 1 et 2 de la cavité dont nous définissons la largeur de la couche avec le bas indice d_{SiO_2} et celle du haut indice d_{Org} ;
- L'allure des flancs de la cavité DFB d'ordres mixtes que nous définissons avec l'angle θ .

2.3.2. Méthode et démarche pour l'optimisation de la cavité

L'optimisation de la géométrie de la cavité repose sur l'ensemble des paramètres $\{e_{ITO}, e_{Org}, e_{SiO_2}, M, D, d_{SiO_2}, d_{Org}, \theta\}$. La démarche scientifique à suivre pour déterminer ces différents paramètres se décompose en deux principales étapes.

Dans un premier temps, nous nous concentrons sur la conception du guide d'onde en étudiant deux paramètres clés : le facteur de confinement et le contraste d'indice. Les épaisseurs des couches ITO et organique seront déterminées en se basant sur l'optimisation du facteur de confinement Γ comme critère principal. Ensuite, l'épaisseur de la couche SiO_2 (e_{SiO_2}) sera déterminée en se basant sur l'amélioration du contraste d'indice de réfraction $\Delta n = n_1 - n_2$ nécessaire pour maximiser le facteur de qualité de la cavité.

La seconde partie de cette étude sera axée sur la simulation numérique, avec une optimisation du facteur de qualité de la cavité. Une fois que les valeurs des différentes épaisseurs des couches auront été établies, les indices effectifs seront fixés, le calcul des largeurs des périodes définissant le rapport cyclique entre les couches de bas et haut indice sera optimisé pour un facteur de qualité élevé. Ensuite, le nombre de périodes M et D sera déterminé de manière à garantir un facteur de qualité d'environ 1000.

Enfin, une analyse sera menée pour étudier l'impact de l'allure des flancs (l'angle θ) sur la dégradation du facteur de qualité de la cavité.

2.4. Conception numérique

2.4.1. Facteur de confinement

Cette partie se concentre sur la conception de l'empilement OLED, y compris la couche d'ITO (Empilement 1 représenté dans la figure 2.3.1 (c)). Plus précisément, l'objectif est d'estimer la valeur optimale de l'épaisseur de la couche d'ITO et de l'hétéro-structure de la couche organique afin de maximiser le facteur de confinement Γ .

Ce facteur de confinement, noté Γ , quantifie la proportion de l'énergie du champ électromagnétique confinée dans les couches actives du guide d'ondes par rapport à l'énergie totale du mode guidé. Plus Γ est élevé, plus l'interaction entre le mode optique et les couches actives est efficace.

Dans le cadre de cette étude, le facteur de confinement Γ est calculé à l'aide d'un logiciel libre OMS 1D (Online mode solver : computational-photonics.eu) pour les guides d'ondes multicouches diélectriques. Les paramètres d'entrée du script définissent une structure à N couches, avec des spécifications telles que la longueur d'onde du vide, la polarisation,

les indices de réfraction (n_s pour le substrat, n_1 à n_N pour les couches internes et n_c pour le superstrat), et les épaisseurs correspondantes (t_1 à t_N). La géométrie du guide d'onde plan est caractérisée par la propagation de la lumière le long de l'axe z , avec des profils d'indice de réfraction et des champs supposés constants le long de l'axe y , tandis que la direction x est perpendiculaire au plan du film comme illustré dans la figure 2.4.1.

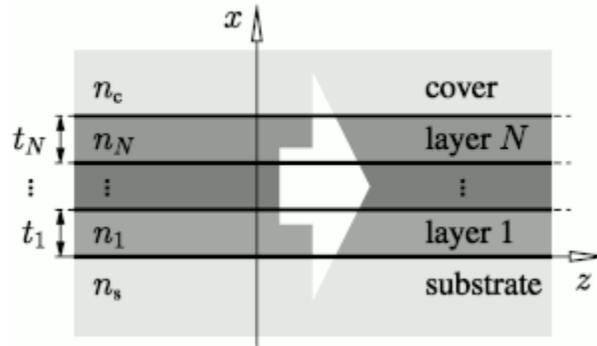


Figure 2.4.1: Structure du guide d'onde multicouche diélectrique (online mode server : computational-photonics.eu).

L'identification des modes s'effectue en fonction du nombre de nœuds dans les composantes électriques E_y pour les modes TE et magnétiques H_y pour les modes TM. Le rapport B , représentant une permittivité effective normalisée, est calculé pour évaluer la répartition des indices de réfraction entre les différentes couches. Il est exprimé par :

$$B = \frac{n_{eff}^2 - n_{min}^2}{n_{max}^2 - n_{min}^2} \quad (2.17)$$

Où, n_{eff} est l'indice effectif vu par le mode TE ou TM dans le guide d'onde, n_{max} est le maximum des indices de réfraction de toutes les couches, et n_{min} représente le plus grand des indices de réfraction du substrat et du superstrat.

Cependant, le facteur de confinement Γ est souvent calculé en évaluant les intégrales des profils de modes normalisés le long de l'axe x . Il peut être ainsi maximisé en ajustant les paramètres clés tels que les épaisseurs des couches, les indices de réfraction, et la longueur d'onde du vide. En manipulant ces paramètres, une optimisation du facteur de confinement peut être réalisée.

La structure générale à modéliser consiste en un substrat de verre commercialisé par Lumtec de taille 17 mm x 25 mm d'épaisseur $e_{verre} = 0,7 \text{ mm}$ dont l'indice est de $n_{verre} = 1,45$ sur lequel une couche d'ITO d'indice $n_{ITO} = 1,8$ est déposée. Une fois la structure DFB définie sur la couche mince d'ITO grâce aux techniques de fabrication décrites dans le chapitre 3, une couche de matériau organique d'indice $n_{org} = 1,7$ sera déposée par évaporation sous vide sur toute la surface de l'échantillon. Cette couche permettra la caractérisation active sous pompage optique de la cavité. Dans le cas du pompage

électrique, c'est une OLED complète incluant la couche d'ITO qui sera déposée sur le substrat de verre.

Nous nous intéressons dans cette étude au premier empilement (sans cavité) représenté dans la figure 2.3.1 (c). Il s'agit d'un guide d'onde multicouche se composant du substrat de verre recouvert d'une couche d'ITO qui se termine par une couche organique.

La démarche adoptée pour maximiser le facteur de confinement dans notre guide d'onde multicouche consiste en plusieurs étapes. Dans un premier temps, nous étudions le facteur de confinement pour les deux modes TE et TM, et procédons à l'optimisation de l'épaisseur de la couche d'ITO en fixant l'épaisseur de la couche organique. Une fois l'épaisseur de la couche d'ITO optimale identifiée, nous la maintenons constante et explorons les épaisseurs de la couche organique pour obtenir le meilleur facteur de confinement possible.

2.4.1.1. Epaisseur ITO

L'ITO (Indium Tin Oxide en terminologie anglaise) est souvent utilisé dans les composants optoélectroniques en raison de sa conductivité et transparence élevées. Il sert notamment dans les OLED pour former une anode conductrice transparente. De plus, grâce à son indice de réfraction légèrement supérieur ($n_{ITO} = 1.8$) aux matériaux organiques ($n_{org} = 1.7$) et une absorption dans le visible relativement faible, l'ITO permet de guider la lumière. Pour cette raison, nous étudions l'effet de son épaisseur sur le facteur de confinement. L'épaisseur de la couche organique sera fixée arbitrairement dans un premier temps à 150 nm, valeur proche de celle typiquement observée dans une hétérostructure OLED. En effet, cette problématique doit être confirmée par de nouveaux calculs avec des épaisseurs de couche organique différentes afin de maximiser le facteur de confinement dans notre structure.

Nous avons alors étudié l'impact de la couche d'ITO sur le facteur de confinement dans la couche organique pour des épaisseurs d'ITO allant de 10 nm à 600 nm et pour différents modes de polarisation TE et TM (voir figure 2.4.2). Sachant que dans le commerce, on trouve des couches d'ITO avec des épaisseurs allant jusqu'à 400 nm.

Comme le montre le graphique, le nombre de modes augmente avec l'épaisseur de l'ITO. Un constat important est qu'avec une épaisseur d'ITO allant jusqu'à 300 nm, il n'existe qu'un seul mode TE et un seul mode TM. Ainsi, pour concevoir un laser monomode (avec un seul mode TE et TM), il est nécessaire de maintenir l'épaisseur de l'ITO en dessous de 300 nm. Cela exclut *a priori* les substrats commercialisés avec des couches d'ITO de 340 nm d'épaisseur.

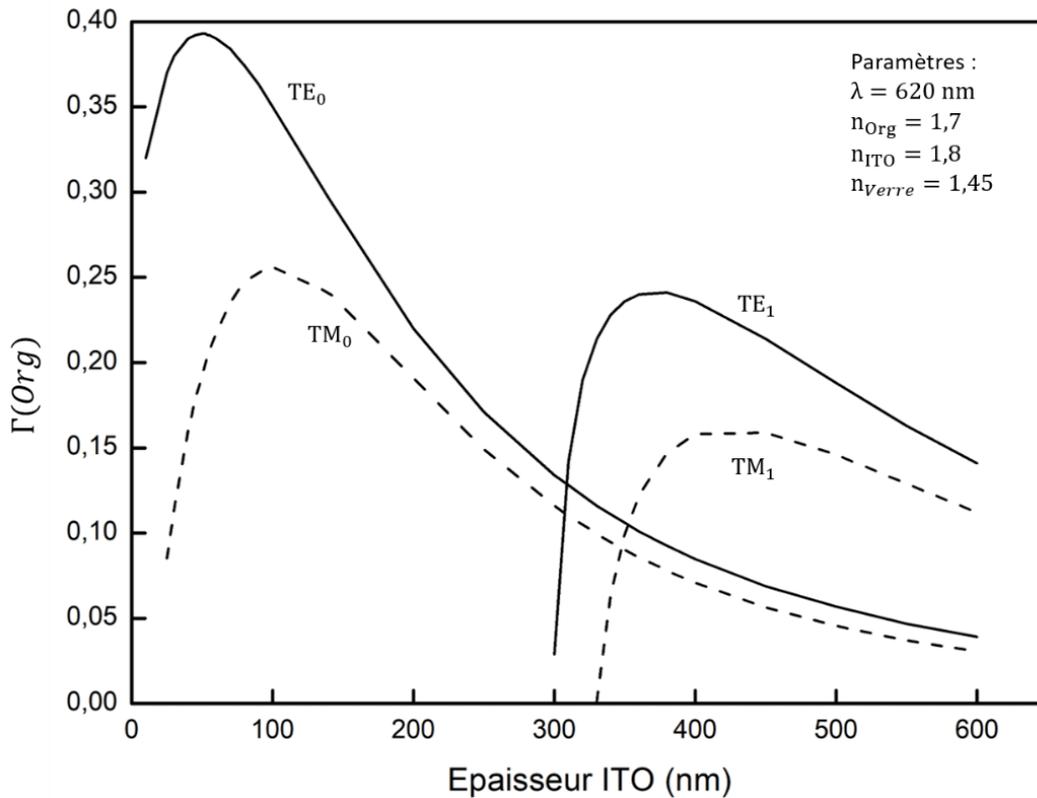


Figure 2.4.2 : Variation du facteur de confinement dans la couche organique $\Gamma(Org)$ en fonction de l'épaisseur de l'ITO pour une longueur d'onde de $\lambda = 620 \text{ nm}$. Les courbes représentent les modes TE_0 , TM_0 , TE_1 et TM_1 : les modes TM sont représentés par des lignes pointillées et les modes TE par des lignes pleines.

La figure 2.4.2 montre qu'avec le mode TE_0 , un facteur de confinement atteint un maximum de 0,39 pour une épaisseur de la couche d'ITO de 40 nm et diminue pour des épaisseurs plus grandes. Il est important de noter que cette faible épaisseur d'ITO (40 nm) est beaucoup plus mince que celle généralement utilisée avec les substrats disponibles pour les OLED conventionnelles. Une couche d'ITO avec une épaisseur aussi faible présenterait une forte résistivité, ce qui poserait problème pour atteindre une densité de courant importante nécessaire pour atteindre le seuil laser. Les substrats verre/ITO disponibles dans le commerce ont le plus souvent une épaisseur d'ITO allant de 100 nm à 350 nm, ce qui permet d'avoir une résistivité carrée allant approximativement de 15Ω à 5Ω .

Selon les résultats de cette étude, un facteur de confinement maximal de $\Gamma = 0,39$ a été obtenu pour une épaisseur d'ITO de 40 nm. Cependant, cette épaisseur d'ITO est bien plus mince que ce qui est généralement considéré pour les OLEDs conventionnelles et risque de ne pas fournir les densités de courant escomptées pour atteindre le seuil laser. Nous avons donc décidé d'opter pour une couche d'ITO d'une épaisseur de 140 nm, qui présente un bon compromis entre un facteur de confinement de 0,32 et une résistivité de $12 \Omega/sq$. De plus, cette couche d'ITO est disponible dans le commerce, ce qui facilitera

son acquisition. En outre, cette épaisseur est proche de ce qui a été précédemment utilisé avec succès dans les thèses de notre équipe, obtenant des densités de courant supérieures à 1000 mA/cm² [89].

En conclusion, une épaisseur optimale d'ITO de 140 nm sera utilisée offrant un facteur de confinement de 0,32.

À titre d'exemple, la figure 2.4.3 nous présente le profil du champ électrique dans la structure étudiée pour une épaisseur de couche organique de 150 nm avec différentes épaisseurs de couche d'ITO. On remarque dans la figure 2.4.3 (a) que pour une faible épaisseur de couche d'ITO (40 nm), le champ électrique est principalement confiné dans la couche organique. En augmentant l'épaisseur d'ITO, nous observons une modification de la position du mode en fonction de l'épaisseur de cette couche, surtout pour des épaisseurs de couche d'ITO supérieures à 300 nm, où la structure étudiée devient multimode.

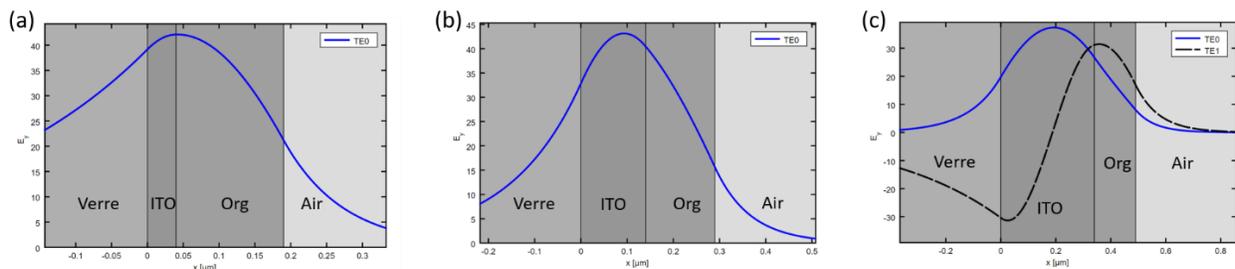


Figure 2.4.3 : Propagation des modes TE, TE0 (bleu) et TE1 (noir) à 620 nm pour une épaisseur d'organique fixe à 150 nm en fonction de l'épaisseur d'ITO : (a) 40 nm, (b) 140 nm et (c) 340 nm.

Dans la suite, nous allons étudier le facteur de confinement dans la couche organique en fonction de son épaisseur en prenant en compte les trois épaisseurs d'ITO spécifiques, à savoir, 40 nm, 140 nm et 340 nm.

2.4.1.2. Epaisseur Organique

Dans la figure 2.4.4, nous traçons la variation du facteur de confinement Γ en fonction de l'épaisseur de la couche organique pour trois différentes épaisseurs de la couche d'ITO. Les valeurs maximales du facteur de confinement atteignent, pour le mode TE0, des valeurs de 0,98, 0,81 et 0,25 pour les épaisseurs d'ITO de 40, 140 et 340 nm, respectivement. Ces valeurs maximales sont atteintes pour des épaisseurs de couche organique d'environ 1 μm , ce qui est très grand par rapport à l'épaisseur typique d'une hétéro-structure OLED, généralement comprise entre 100 nm et 200 nm. En effet, l'épaisseur d'une hétérostructure OLED varie généralement dans cette plage ; l'épaisseur optimisée pour l'affichage où l'éclairage est de l'ordre de 150 nm. Cependant, des OLED plus épaisses seront nécessaires, comme l'a démontré le groupe d'Adachi. La structure utilisée comporte des OLEDs PIN relativement épaisses pour la diode laser organique

afin d'éloigner le champ électrique de l'électrode métallique et ainsi réduire la perte optique par absorption.

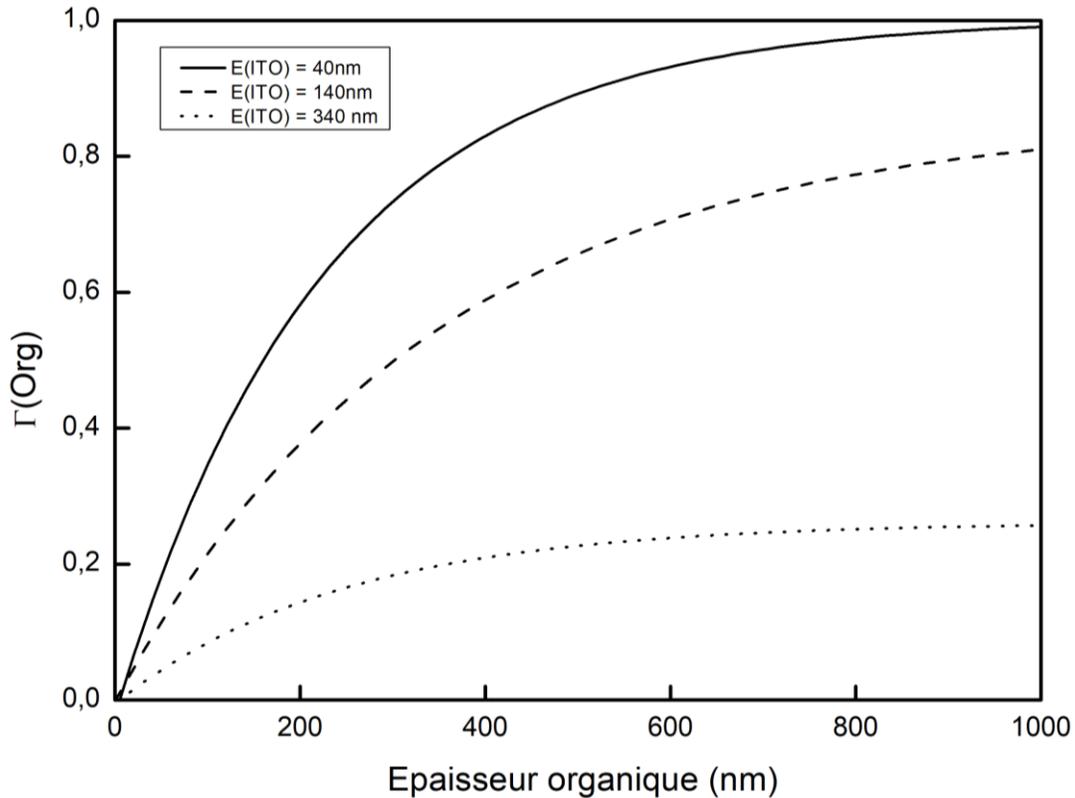


Figure 2.4.4 : Variation du facteur de confinement dans la couche organique $\Gamma(\text{Org})$ en fonction de l'épaisseur de l'organique pour trois épaisseurs d'ITO : 40, 140 et 340 nm.

La figure 2.4.5 illustre le facteur de confinement $\Gamma(\text{Org})$ en fonction de l'épaisseur de la couche organique pour différents modes TE et TM, en fixant e_{ITO} à 140 nm. Comme nous avons observé que le mode TE0 est le meilleur en termes de confinement et de recouvrement avec le milieu à gain, nous ne nous intéresserons qu'à des épaisseurs de couche organique n'aboutissant qu'au mode TE0, donc des épaisseurs inférieures à 300 nm. Pour des épaisseurs de 100 nm, 150 nm et 200 nm, le mode TE0 présente des valeurs de Γ de 0,22, 0,31 et 0,37 respectivement. Au-delà de 200 nm, le facteur de confinement augmente lentement. Il pourrait être intéressant d'étudier des structures organiques ayant des épaisseurs plus importantes que 200 nm, cependant une attention particulière doit être portée à la résistivité des différentes couches organiques utilisées afin de ne pas trop affecter la densité de courant maximale de l'hétéro-structure OLED.

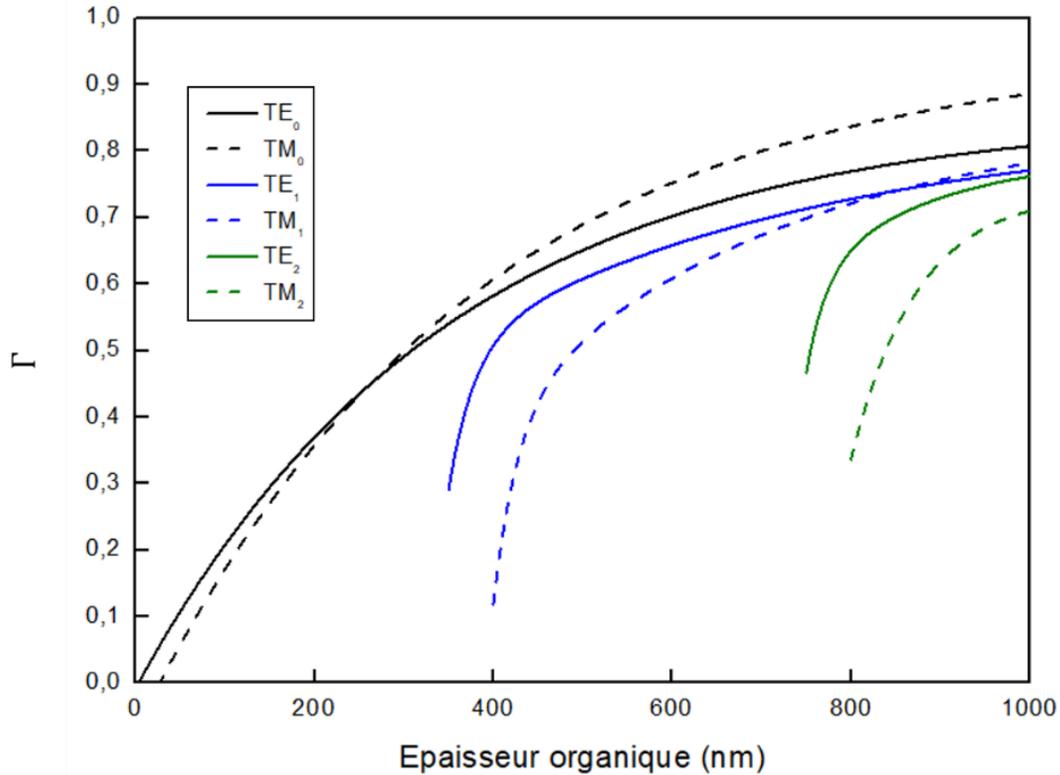


Figure 2.4.5: Variation du facteur de confinement dans la couche organique $\Gamma(\text{Org})$ en fonction de l'épaisseur de l'organique pour les différents modes TE et TM.

En somme, pour une épaisseur d'organique fixe, l'augmentation de l'épaisseur de l'ITO conduit à une diminution du facteur de confinement et éventuellement une augmentation de nombres de modes TE et TM. En revanche, l'augmentation de l'épaisseur de la couche organique améliore ce paramètre.

En conclusion, la combinaison $e_{ITO} = 140 \text{ nm}$ et $e_{Org} = 200 \text{ nm}$ est considérée comme l'optimum le plus favorable dans la suite de notre étude offrant un facteur de confinement $\Gamma = 0,37$.

Il convient de noter que cette étude a été réalisée et citée dans un article de notre équipe [90]. Cependant, nous avons choisi de valider ces résultats pour aller plus loin, en particulier dans la deuxième partie de notre travail où nous allons optimiser l'épaisseur de notre cavité DFB. Cette démarche nous permettra d'approfondir notre compréhension et d'améliorer encore les performances de notre structure.

2.4.2. Contraste d'indice

Dans ce paragraphe, nous explorons la conception de la cavité à haut facteur de qualité à travers le calcul et l'optimisation des indices effectifs de deux empilements définis dans la figure 2.3.1 (c et d). D'abord, nous calculons l'indice effectif n_1 pour le premier empilement à haut indice, composé de couches d'ITO et de matière organique avec des

épaisseurs prédéfinies de 140 nm et 200 nm respectivement. Ensuite, nous cherchons à minimiser l'indice effectif du second empilement à bas indice n_2 , en ajustant l'épaisseur de la couche de SiO_2 . L'objectif est de maximiser le contraste d'indice $\Delta n = n_1 - n_2$, car un contraste élevé améliore significativement la réflectivité du miroir, augmentant ainsi son facteur de qualité et améliorant l'efficacité de l'amplification lumineuse tout en réduisant le seuil nécessaire pour l'émission laser.

L'indice effectif est un paramètre clé dans la propagation de la lumière à travers un guide d'onde. Il est déterminé par la géométrie du guide d'ondes (épaisseurs des multicouches), la longueur d'onde de la lumière dans le vide et le mode de propagation. Il n'est pas simplement une propriété intrinsèque du matériau, mais dépend également de ces facteurs. Par conséquent, en utilisant le script du mode solveur OMS 1D, nous étudions la relation entre l'indice effectif et les paramètres de géométrie du guide d'onde.

Pour chaque mode guidé, le script fournit la constante de propagation β (μm^{-1}) et l'indice effectif $N_{eff} = \beta/k$, où $k = 2\pi/\lambda$ est le vecteur d'onde dans le vide associé à la longueur d'onde λ .

Dans la suite, nous évaluerons les indices effectifs n_1 de l'empilement de haut indice : Verre/ITO/Organique d'une part, et n_2 de l'empilement de bas indice : Verre/ITO/ SiO_2 /Organique d'autre part.

- Indice effectif de l'empilement de haut indice

Afin de calculer la valeur de l'indice effectif du premier empilement, nous avons choisi de tracer sa variation en fonction de l'épaisseur d'organique pour le mode TE_0 , pour les trois épaisseurs d'ITO (Figure 2.4.6).

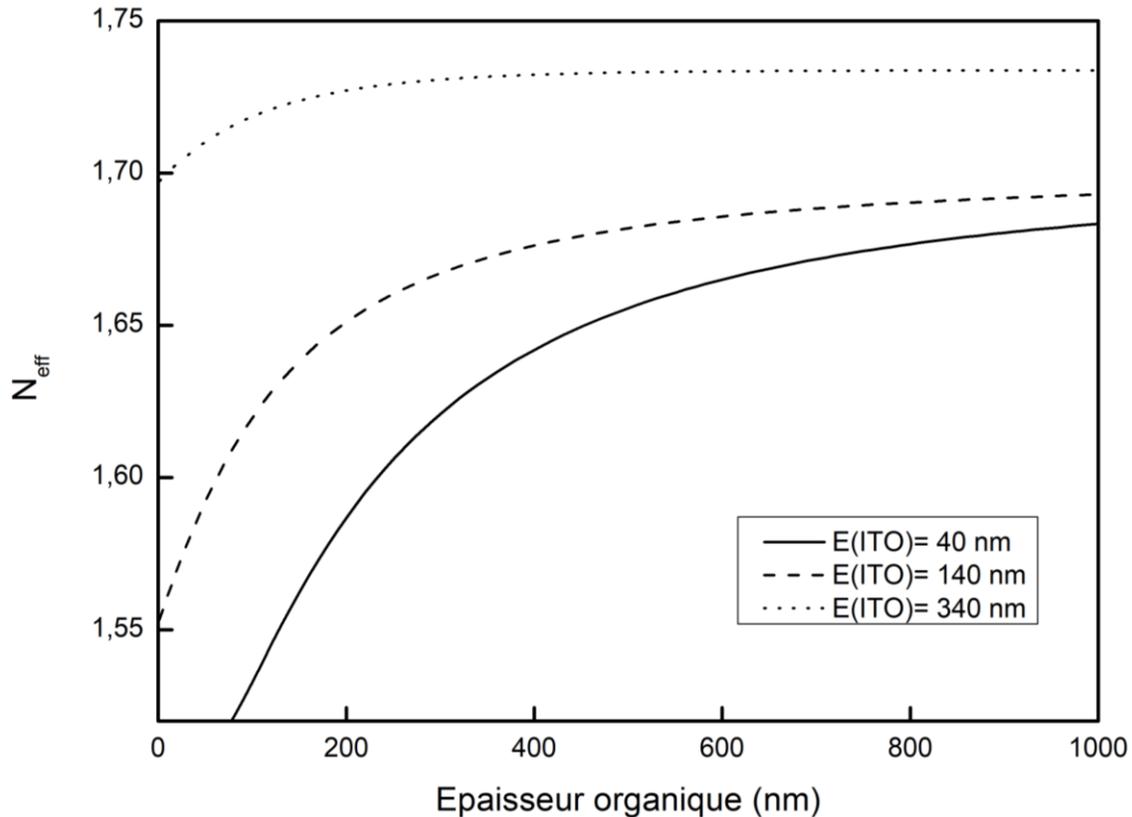


Figure 2.4.6 : Variation de l'indice effectif N_{eff} en fonction de l'épaisseur de l'organique pour trois épaisseur d'ITO : 40, 140 et 340 nm.

Nous remarquons que l'indice effectif augmente lorsque les épaisseurs des couches organiques et d'ITO augmentent. **Pour les épaisseurs d'ITO et d'organique retenus dans la partie 2.4.1 ($e_{\text{ITO}} = 140 \text{ nm}$ et $e_{\text{org}} = 200 \text{ nm}$) $n_1 = 1,65$.**

Dans la suite de notre étude, nous nous concentrons sur le calcul de l'indice effectif n_2 de l'empilement de bas indice en fonction de l'épaisseur de la couche de SiO_2 en cherchant les conditions où l'indice effectif est le plus faible, pour maximiser le contraste d'indice.

- Indice effectif de l'empilement bas indice

L'indice effectif, noté n_2 , a été calculé pour différentes configurations, comme illustré dans la figure 2.4.7. Nous avons fait varier l'épaisseur de la couche d'ITO à 40 nm (représenté par des courbes noires), 140 nm (courbes vertes) et 340 nm (courbes rouges), et celle de la matière organique à 100 nm (lignes pleines), 150 nm (lignes en tirets), et 200 nm (lignes pointillées). Cette figure montre, comme attendu, que l'indice effectif diminue à mesure que l'épaisseur de SiO_2 augmente.

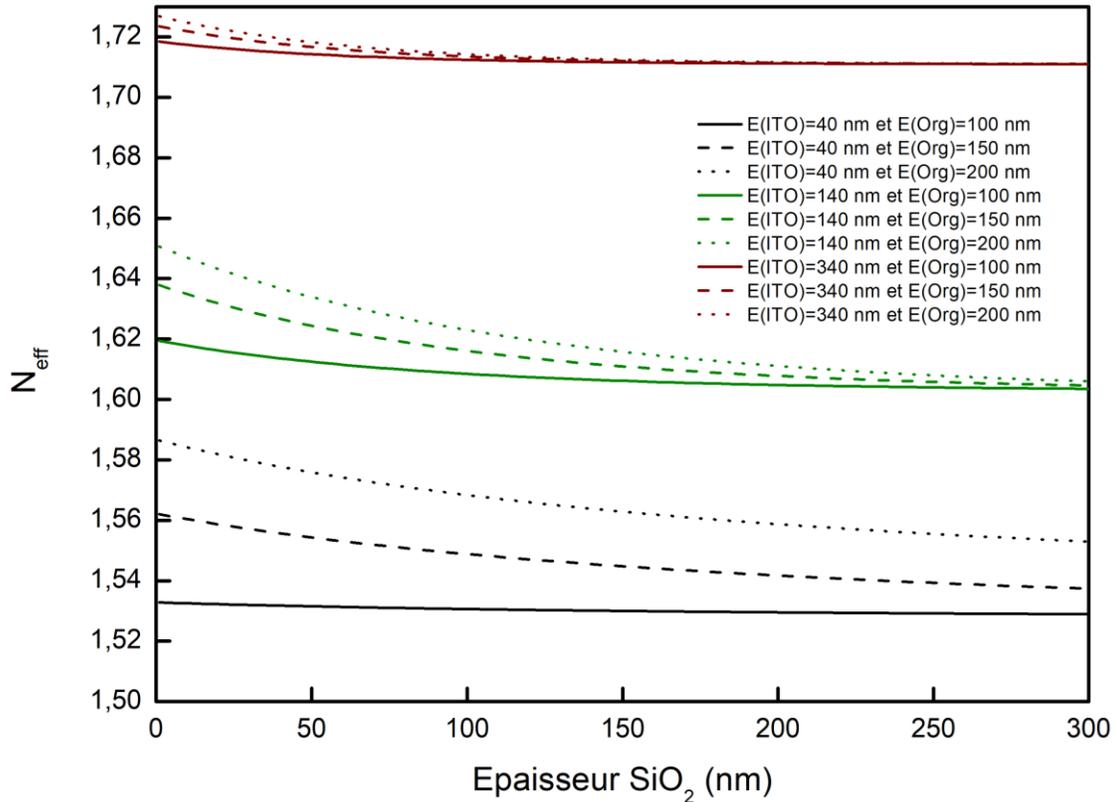


Figure 2.4.7 : Variation de l'indice effectif N_{eff} en fonction de l'épaisseur de SiO_2 pour trois épaisseur d'ITO : 40 nm (courbes noires), 140 nm (courbes vertes) et 340 nm (courbes rouges) pour les épaisseurs d'organique de 100, 150 et 200 nm respectivement.

Nous avons choisi de concentrer notre analyse sur des épaisseurs d'ITO et organique fixées à 140 nm et 200 nm, respectivement, correspondant aux paramètres les plus pertinents pour notre application. Il a été observé que l'indice effectif atteint une valeur minimale de $n_2 = 1,61$ à une épaisseur de SiO_2 de 300 nm. Nous nous limitons à une épaisseur de 300 nm pour tenir compte des limites techniques de fabrication. Cependant, nous notons que la variation est faible à partir d'une épaisseur de 60 nm, atteignant $n_2 = 1,62$, avec une très faible variation au-delà de ce point.

La définition de l'épaisseur optimale de SiO_2 nécessite de trouver un équilibre entre deux critères : maximiser cette épaisseur pour réduire l'indice effectif et ainsi augmenter le contraste d'indice, tout en évitant une topologie trop marquée qui entrainerait des discontinuités dans les couches déposées à posteriori (organique et électrodes) et impacterait leur qualité. En réponse à ces contraintes, nous avons identifié deux épaisseurs de SiO_2 optimales : 60 et 300 nm, étant donné que la variation de l'indice effectif est presque négligeable.

Notons que le choix d'une épaisseur de 60 nm de SiO_2 a également été retenue par l'équipe d'Adachi [88], qui semble avoir observé un effet laser en pompage électrique

avec une cavité DFB semblable à la nôtre, bien que les raisons de ce choix d'épaisseur ne soient pas explicitement justifiées dans leurs publications.

En conclusion, l'indice effectif minimal obtenu pour l'empilement à bas indice est obtenu pour une épaisseur de SiO₂ de 300 nm, ce qui correspond à la valeur minimum de $n_2 = 1,61$.

- Contraste d'indice

Suite à l'optimisation des épaisseurs des couches composant notre structure, nous nous sommes focalisés sur l'évaluation du contraste d'indice effectif entre les deux empilements à haut et bas indice. Pour une analyse approfondie, nous avons calculé le contraste d'indice, noté Δn , pour les différentes épaisseurs. L'ITO, avec des épaisseurs de 40 nm, 140 nm, et 340 nm et le matériau organique, avec des épaisseurs de 100 nm, 150 nm, et 200 nm ainsi que le SiO₂, à 60 nm et 300 nm. Les résultats de ces simulations sont résumés dans le tableau 2.4.1.

Tableau 2.4.1 : Résultats des valeurs du contraste d'indice pour différentes configurations

Epaisseur ITO (nm)	Epaisseur Organique (nm)	Δn_{eff}	
		Epaisseur SiO ₂ (nm)	
		60	300
40	100	0,001	0,004
	150	0,011	0,025
	200	0,014	0,034
140	100	0,009	0,016
	150	0,018	0,034
	200	0,031	0,041
340	100	0,005	0,008
	150	0,008	0,012
	200	0,011	0,016

Nos résultats révèlent que l'épaisseur de la couche de SiO₂ joue un rôle prépondérant dans la variation du contraste d'indice. Plus précisément, une augmentation de l'épaisseur de SiO₂ tend à accroître le contraste d'indice, ce qui se traduit par un meilleur facteur de qualité ainsi qu'un abaissement du seuil laser.

Nous retiendrons pour la suite deux géométries, toutes deux avec des épaisseurs d'ITO de 140 nm et d'organique de 200 nm. La première avec une couche épaisse de SiO₂ de 300 nm, Δn de 0,041 et la seconde avec une couche de SiO₂ de 60 nm et Δn de 0,031.

En conclusion, cette étude a mis l'accent sur les conceptions numériques visant à optimiser les paramètres pour un fort confinement et un contraste d'indice élevé entre les deux empilements de notre structure. Initialement, nous avons ciblé l'optimisation des

épaisseurs des couches d'ITO et organique pour maximiser le facteur de confinement. Nos analyses révèlent qu'à épaisseur d'organique constante, une augmentation de l'épaisseur d'ITO réduit le facteur de confinement. En revanche, une augmentation de l'épaisseur d'organique améliore ce paramètre. Idéalement, une combinaison avec $e_{ITO} = 40 \text{ nm}$ et $e_{org} = 200 \text{ nm}$ serait préférable. Toutefois, en raison de cette faible épaisseur d'ITO, nous avons opté pour une épaisseur de 140 nm, qui assure un facteur de confinement élevé, avec $\Gamma = 1,65$.

La seconde partie de notre étude s'est concentrée sur l'optimisation de l'épaisseur de SiO_2 . Nous avons retenu deux valeurs : 60 nm et 300 nm, correspondant respectivement à des contrastes d'indices de 0,031 et de 0,041.

2.5. Simulation numérique

Pour calculer le facteur de qualité de nos cavités, nous utilisons la méthode numérique des différences finies dans le domaine spatio-temporel (FDTD). Cette technique de simulations est basée sur la résolution numérique des équations de Maxwell. Notre objectif est d'optimiser la géométrie de la cavité par évaluation du facteur de qualité.

2.5.1. Méthode des différences finies dans le domaine temporel

La technique numérique connue sous le nom de méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) a été élaborée par K. S. Yee en 1966 [91]. Cependant, ce n'est qu'en 1975 qu'une série d'articles prédisant ses futures applications sont apparus [92], [93], [94]. Avec l'évolution constante de la technologie informatique et les nombreux avantages qu'elle offre, la FDTD n'a cessé de séduire de plus en plus d'utilisateurs pour des applications de plus en plus variées.

Cette approche repose sur la résolution directe des équations de Maxwell en prenant en compte la taille finie de la structure. Elle est capable de simuler le comportement du champ électromagnétique à l'intérieur de toute sorte de géométrie. La méthode FDTD, présente une formulation théorique simple et précise pour une large gamme de problèmes dans le domaine électromagnétique. Dans cette méthode de calcul, dite large bande, une simple excitation impulsionnelle dans le domaine temporel permet d'obtenir une large réponse fréquentielle d'un système via une transformée de Fourier.

Dans cette section, nous présenterons le principe de la méthode FDTD et nous détaillerons les aspects nécessaires à la modélisation des cavités DFB utilisées.

- Equations de Maxwell

Dans le cas d'un matériau uniforme diélectrique, les équations de Maxwell s'écrivent sous la forme de :

$$\text{div } \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (2.18)$$

$$\text{div } \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.19)$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t}\vec{B}(\vec{r}, t) \quad (2.20)$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu\vec{j} + \varepsilon\mu\frac{\partial}{\partial t}\vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.21)$$

\vec{E} correspond au champ électrique, \vec{B} à l'induction magnétique, et ρ , ε , μ , \vec{j} sont la densité volumique de charge, la permittivité électrique, perméabilité magnétique et la densité de courant respectivement.

On se place dans le cas de la propagation des ondes électromagnétiques dans un matériau diélectrique considéré comme non magnétique, linéaire et isotrope. Dans ce cas le champ magnétique \vec{H} est proportionnel à l'induction magnétique :

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \mu\vec{H}(\vec{r}, t) \quad (2.22)$$

De même, un matériau diélectrique est sans charge et sans courant donc :

$$\rho = 0 \quad (2.23)$$

$$\vec{j} = 0 \quad (2.24)$$

Les équations de Maxwell deviennent :

$$\text{div } E(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.25)$$

$$\text{div } \vec{H}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.26)$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E}(\vec{r}, t) = -\mu\frac{\partial}{\partial t}\vec{H}(\vec{r}, t) \quad (2.27)$$

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H}(\vec{r}, t) = \varepsilon\frac{\partial}{\partial t}\vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.28)$$

Notons que dans l'espace cartésien avec un repère (O, x, y, z) , les équations différentielles de Maxwell s'écrivent sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \right) \end{array} \right. \quad (2.29)$$

Et,

$$\begin{cases} \frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) \end{cases} \quad (2.30)$$

Le calcul des composantes locales des champs \vec{E} et \vec{H} se fait par itération successive et incrémentation temporelle comme représenté sur le schéma de Yee (voir Figure 2.5.1 (a)). Dans cette cellule, les composants électriques et magnétiques sont évalués sur les sommets de deux réseaux à maille cubique décalés dans toutes les directions demi pas spatiale l'un par rapport à l'autre. La localisation du champ est appelée nœud. Le calcul temporel des champs magnétiques et électriques est décalé de $\Delta t / 2$, voir Figure 2.5.1 (b). Il est effectué grâce aux valeurs des champs qui l'entoure à $-\frac{1}{2}\Delta t$. Cette configuration garantit un processus itératif entièrement explicite, sans nécessité d'inversion de matrice.

Avec Δt le pas temporel.

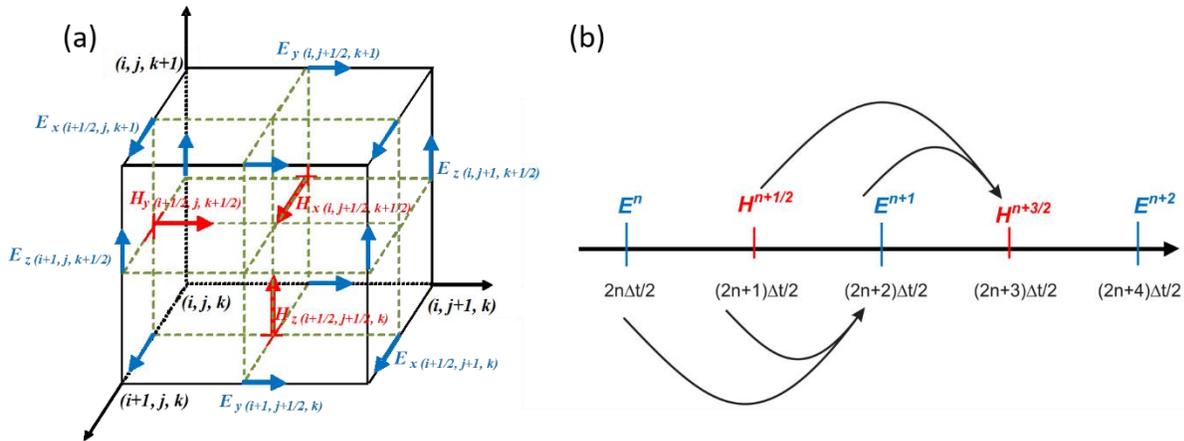


Figure 2.5.1 : Cellule de Yee. Discrétisation (a) spatiale et (b) temporelle.

Cette opération est effectuée à chaque nœud de la grille FDTD et est répétée à chaque instant d'échantillonnage temporel pour chaque six composantes du champ électromagnétique. Ce processus itératif est connu sous le nom de schéma saute-mouton.

- Stabilité et dispersion numérique

Le schéma de Yee est explicite et stable sous certaines conditions. L'utilisation de valeurs arbitraires pour les pas de discrétisation spatiotemporelle peut conduire à des solutions infinies pour le champ électromagnétique. Par conséquent, une limite est définie pour la discrétisation temporelle, donnée par le critère CFL (Courant-Fredrichs-Lewy) [95]. Ce dernier limite la distance de propagation de l'onde dans la grille à un maximum d'une cellule par pas de temps. En trois dimensions, la condition est donnée par :

$$\Delta t \leq \frac{1}{v_{max} \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}}} \quad (2.31)$$

v_{max} est la vitesse maximale de propagation dans le milieu du système étudié, en général la vitesse de la lumière dans le vide.

En plus du problème de l'instabilité numérique, la discrétisation spatiale et temporelle impacte une propagation de l'onde d'une manière non physique et déforme les signaux [96]. Cette transition des formes continues et analogiques des équations de Maxwell vers des approximations numériques et discrètes peut entraîner un effet indésirable connu sous le nom de dispersion numérique. Dans la grille FDTD, la vitesse de phase numérique ne correspond pas à celle de la lumière dans le vide. Elle dépend de plusieurs paramètres, tels que le pas de discrétisation et l'angle d'incidence. Les erreurs de phase, les anisotropies numériques et la déformation des signaux sont les principales conséquences de cette dispersion. Plusieurs études ont été consacrées à la dispersion. La solution à ce problème consiste à utiliser un maillage très fin dans la grille FDTD, de l'ordre de $\lambda/18$, où λ est la longueur d'onde minimale des ondes se propageant dans la grille FDTD.

- Conditions aux limites

Pour délimiter la zone de calcul, il est nécessaire de définir des frontières pour l'espace de calcul. Ces frontières sont adaptées en fonction du système à étudier. On distingue deux types : des conditions aux limites périodiques et des conditions d'absorption appelées PML.

Conditions aux limites périodiques de Floquet Bloch : L'étude de structures périodiques, comme les réseaux d'antennes et les cristaux photoniques, nécessite l'application de conditions spécifiques au bord de la grille de calcul. Ces conditions sont basées sur le théorème de Floquet-Bloch [97] qui développe les champs en ondes ayant la même périodicité que le système étudié.

Conditions d'absorption aux frontières – PML de Bérenger : Ces conditions, proposées par J.P Bérenger en 1994 [98] font référence à des milieux connus sous le nom de PML (*Perfectly Matched Layer* en anglais), qui sont idéalement absorbants. Ils présentent des coefficients de réflexion nuls et ne sont pas sensibles à la fréquence, la polarisation et l'angle d'incidence des ondes qui les traversent. Les paramètres constitutifs de ces milieux sont définis de telle sorte que les champs provenant de la grille de calcul soient entièrement transmis dans le milieu PML sans réflexion, puis atténués après une propagation sur quelques cellules. Toutefois, dans les systèmes qui utilisent des PML sites classiques, cette atténuation ne s'applique pas aux ondes évanescentes. Par conséquent, une distance minimale de $\lambda_{max}/2$ doit être maintenue entre l'objet étudié et le milieu PML.

Cette condition sera largement utilisée dans l'étude numérique des réseaux constituant notre cavité DFB mixte.

2.5.2. Etude des réponses optiques des cavités

Cette section du chapitre concerne l'étude numérique de la réponse de la cavité DFB d'ordres mixtes. L'objectif est d'optimiser la géométrie de cette cavité pour maximiser le facteur de qualité. Ceci permet de minimiser le seuil laser. Nous allons simuler la propagation de la lumière au sein de cette structure en utilisant un code basé sur la méthode FDTD. Les simulations sont réalisées en 3D avec le logiciel commercial Lumerical.

La cavité étudiée est constituée de deux réseaux de premier ordre séparés par un réseau du second ordre permettant l'extraction de la lumière via un mode orthogonal à la cavité. Les réseaux sont constitués de lignes de SiO₂ couvertes par une couches d'organiques et déposés sur une couche d'ITO recouvrant un substrat de verre. Deux types de paramètres doivent être identifiés : les paramètres géométriques de la cavité et les paramètres numériques de la simulation.

2.5.2.1. Paramètres géométriques de la cavité

La figure 2.5.2 montre les paramètres géométriques que nous allons étudier.

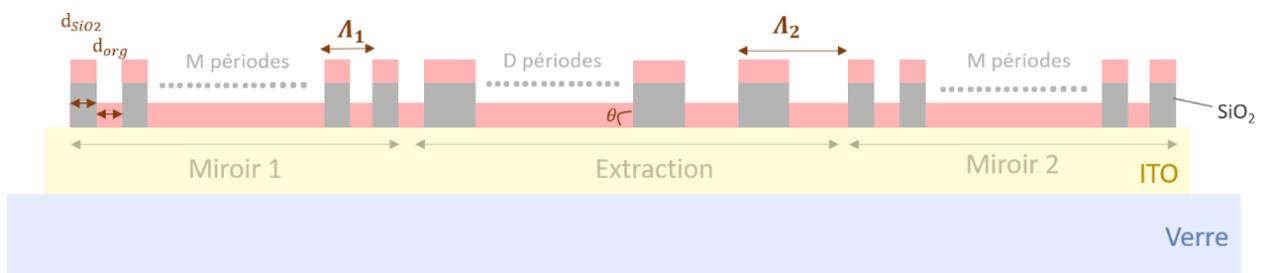


Figure 2.5.2 : Schéma de la structure étudiée (Verre/ITO/Réseaux/Organique).

Ils sont, dans l'ordre d'étude :

- Les épaisseurs des couches

Les épaisseurs de couches de verre, d'ITO, d'organique et du SiO₂ sont définies dans le tableau 2.5.1. En effet, les épaisseurs des trois couches e_{ITO} , e_{org} et e_{SiO_2} sont optimisées suite à l'étude numérique de la conception du guide d'onde dans la partie 2.4 du chapitre. Nous allons étudier le premier cas optimal avec $e_{ITO} = 140 \text{ nm}$, $e_{SiO_2} = 60 \text{ nm}$ et $e_{org} = 200 \text{ nm}$.

- Le nombre de périodes des deux réseaux

Le nombre de périodes « M » des deux réseaux d'ordre 1 doit être suffisamment important pour assurer un bon confinement de la lumière dans la cavité. Le nombre de périodes « D » du réseau du second ordre ne doit pas être trop important pour éviter une extraction trop importante de la lumière.

- Les largeurs des périodes

La largeur des périodes du premier et second ordre est calculée à l'aide de la condition de Bragg (équation 2.14) reliant la longueur d'onde de résonance, l'indice effectif, le pas du réseau et l'ordre du réseau. On peut déduire la valeur du pas du réseau d'ordre 1, Λ_1 et du réseau d'ordre 2, $\Lambda_2 = 2\Lambda_1$. Les largeurs des fractions d'organiques et de SiO₂ définissent le rapport cyclique à optimiser pour un facteur de qualité le plus élevé.

- Allure des flancs

La cavité DFB consiste en une série de motif rectangulaire répétés d'une façon périodique selon l'ordre du réseau. Nous visons à avoir des motifs droits, parfaitement perpendiculaires à la couche d'ITO. Dans la pratique, les flancs peuvent être inclinés d'un angle θ par rapport à la normale. On est en présence de motifs trapézoïdaux. Une analyse sera menée pour étudier l'impact de l'allure des flancs (l'angle θ) sur la variation du facteur de qualité de la cavité.

La structure considérée (Figure 2.5.2) est constituée de verre recouvert de 140 nm d'ITO, modélisé par un milieu diélectrique et non dispersif. Au-dessus de l'ITO est déposé le réseau en SiO₂. Cette dernière est recouverte d'une couche de 200 nm d'organique d'indice de réfraction 1,7.

Le tableau 2.5.1 ci-dessous montre les valeurs d'indice de réfraction, ainsi que l'épaisseur des différentes couches composant la structure, valables pour une longueur d'onde d'émission centrée à 620 nm.

A savoir, lors de l'utilisation du logiciel, un indice de réfraction du fond est d'abord introduit. Dans notre cas, nous considérons $n_0 = 1$ pour l'air comme indice de réfraction du fond. Le logiciel fait référence aux différents indices de réfraction des différents matériaux de la structure en introduisant pour chaque matériau son indice de réfractons.

Tableau 2.5.1 : Description des paramètres de la structure étudiée.

Matériau utilisés	Epaisseur de la couche	Indice de réfraction (partie réelle)	Largeurs des fractions (nm)
Verre	700 μm	1,45	-
ITO	140 nm	1,8	-
SiO ₂	60 nm	1,45	d_{SiO_2}
Organique	200 nm	1,7	d_{org}

2.5.2.2. Paramètres de la simulation FDTD

La simulation FDTD nécessite des paramètres numériques pour résoudre les équations de Maxwell du champ électromagnétique dans la structure en fonction de l'espace et du temps. Les principaux paramètres à identifier sont :

- Conditions aux limites

Une couche absorbante de type PML est positionnée sur l'ensemble des bords de la fenêtre de simulation. Elle permet d'éliminer la propagation de l'onde en dehors du domaine spatial. Cette couche empêche la réflexion de l'onde résultante des différences d'indice présentes à l'extérieur de l'intervalle spatial. Son épaisseur est de 500 nm (voir Figure 2.5.3).

- Domaine de simulation spatial et temporel

Le domaine spatial définit la zone spatiale à simuler, il doit être suffisamment grand pour inclure la structure complète. Dans notre cas, x représente la largeur de la structure, qui sera variable dans un premier temps en fonction du nombre de périodes. z représente l'axe de hauteur de la structure, où on définit les différentes épaisseurs des couches et y sera fixé à 30 μm comme longueur de la structure. Ce dernier choix a été pris arbitrairement puisque nous nous intéressons à la propagation de l'onde dans la direction de l'axe des x .

En ce qui concerne le domaine temporel, la simulation commence à $t = 0$ et s'arrête à un temps d'arrêt spécifique t qu'on précise en fonction de la longueur de la structure à modéliser. Pour produire une simulation précise, le domaine temporel doit être suffisamment grand assurant le temps d'aller-retour de l'onde dans la structure.

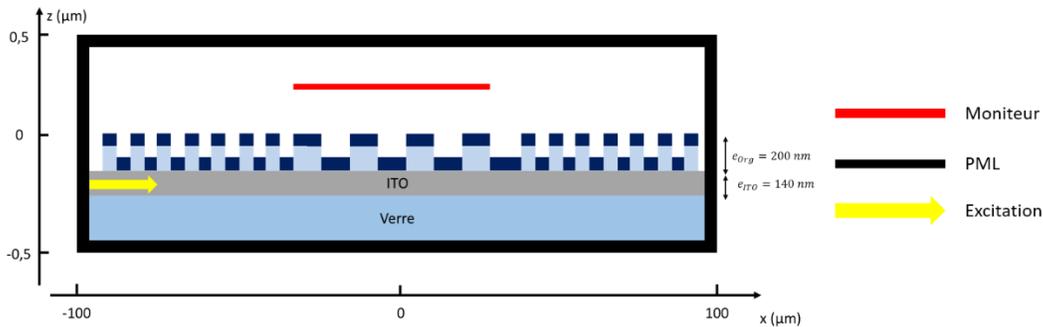


Figure 2.5.3 : Schéma descriptif de la structure simulée. La source est positionnée dans la couche d'ITO et le moniteur est placé au-dessus.

- Maillage de la cellule de simulation

Dans le calcul FDTD, la résolution spatiale est contrôlée la précision du maillage ou encore la taille de la grille, c'est-à-dire le nombre de pas par unité d'espace. Pour assurer une simulation précise et bien résolue, le maillage spatial doit être choisi en fonction de la longueur d'onde dans les matériaux et en fonction de la géométrie de la structure. La taille de la grille spatiale $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ doit être inférieure à $\lambda/18$. Dans notre cas, nous utilisons $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \frac{620}{18} = 34 \text{ nm}$.

En ce qui concerne la résolution temporelle, elle est contrôlée par le nombre de pas par unité de temps Δt qui doit satisfaire la condition citée auparavant dans l'équation 2.31. Nous prenons $\Delta t = 0,653 \text{ ns}$.

- Source d'excitation

La source d'excitation est constituée de deux parties différentes : une partie spatiale et une partie temporelle. Elle est positionnée dans la couche d'ITO qui va venir guider la lumière dans la structure. La caractéristique spatiale de la source est de forme plane le long de l'axe x . Pour la partie temporelle, nous avons utilisé une source gaussienne. Cette source possède des caractéristiques spectrales et spatiales définies à $t = 0$ et se propage dans la structure durant le temps de la simulation.

- Moniteur

Le moniteur choisi dans nos simulations est un moniteur dans le domaine fréquentiel qui effectue la transformée de Fourier des champs du domaine temporel. Il enregistre les réponses des champs en fonction de la fréquence. Dans notre cas, nous allons mesurer l'intensité de la lumière émise verticalement par la cavité. Pour ce faire, nous positionnons notre moniteur au-dessus de la cavité pour capter la lumière émise. Il est représenté par un trait rouge dans la figure 2.5.3 du schéma descriptif de la structure simulée.

2.5.3. Facteur de qualité de la cavité

L'objectif principal de notre travail est d'obtenir un effet laser sous pompage optique à l'aide des cavités étudiées. Cet effet laser est conditionné par le facteur de qualité de la cavité, noté Q . En effet, un facteur Q élevé permet de diminuer le seuil laser à atteindre sans dégradation du matériau. Si ce facteur est insuffisant, le seuil laser sera trop haut et l'effet laser ne pourra être atteint avant le seuil de dégradation du matériau. Ce facteur caractérise la dynamique temporelle de la cavité.

Le facteur de qualité dépend de différents paramètres de la cavité, notamment l'indice de réfraction des matériaux et la géométrie de la cavité. Ces paramètres seront optimisés et déterminés grâce aux simulations numériques présentés dans ce chapitre.

Ce facteur est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{\lambda_0}{\delta\lambda} \quad (2.32)$$

Où, λ_0 est la longueur d'onde de résonance et $\delta\lambda$ la largeur à mi-hauteur ou bien FWHM (*Full Width at Half Maximum* en anglais).

En somme, nous allons étudier ce facteur pour différentes géométries de cavité afin d'optimisation. Nous détaillons dans la suite du texte l'impact de chaque paramètre sur le facteur de qualité de la cavité.

2.5.3.1. Etude en fonction des épaisseurs des couches

La première étude réalisée consiste à mettre l'accent sur nos choix en validant les résultats obtenus dans la conception numérique du guide d'onde faites avec le mode solveur dans la partie 2.4. En effet, nous avons vu qu'une épaisseur fine d'ITO assure un fort confinement de l'onde dans la structure. Une épaisseur d'environ 40 nm d'ITO a été obtenue comme valeur donnant le maximum de confinement. Cependant, un autre optimum de 140 nm a été choisi suite à plusieurs raisons citées dans le paragraphe 2.4.1.1.

En ce qui concerne la couche d'organique, nous avons pris le choix de nous intéresser à une valeur fixe de 200 nm offrant le confinement le plus élevé (paragraphe 2.4.1.2). Cette valeur semble réalisable du point de vue technologique et est considérée proche de l'épaisseur typique d'une OLED.

Pour la couche constituant la cavité, la couche de SiO₂, une épaisseur de 300 nm offre le contraste d'indice le plus élevé. Un autre optimum est à considérer, celui de 60 nm l'épaisseur avec laquelle un effet laser a été obtenu [99] (paragraphe 2.4.2).

Afin de confirmer les épaisseurs optimales, nous avons étudié l'impact de ces épaisseurs d'ITO et de SiO₂ sur le facteur de qualité.

2.5.3.1.1. Epaisseur ITO

Dans le paragraphe 2.4.1.1, nous avons évoqué l'impact de l'épaisseur d'ITO sur le facteur de confinement. Une trop grande épaisseur d'ITO entraîne une diminution du recouvrement du mode avec le milieu à gain, influençant ainsi l'efficacité de la cavité laser.

La simulation est cette fois réalisée en 3D en utilisant la méthode FDTD, avec une épaisseur d'organique de 200 nm, et de SiO₂ de 60 nm et pour une épaisseur d'ITO variable. Nous utilisons une structure avec des nombres de périodes choisis arbitrairement, 500 périodes DFB1 des deux côtés et 5 périodes DFB2 au milieu. Des études sont réalisées dans la suite pour le choix de la longueur de la cavité. Les résultats illustrés sur la figure 2.5.4 montrent que l'épaisseur de l'ITO influe sur les propriétés de la cavité et en particulier sur le facteur de qualité Q.

En utilisant une couche d'ITO mince d'environ 40 nm, nous avons pu maximiser le facteur de qualité à 950. En effet, avec une telle épaisseur, l'onde lumineuse est principalement confinée dans la cavité et non dans la couche d'ITO. En augmentant cette dernière, nous constatons une chute du facteur de qualité. Cette modification peut être expliquée par le plus faible confinement latéral de l'onde et par la diminution du contraste d'indice vu dans le paragraphe 2.4.2.

Cette étude numérique en 3D est en accord avec celle basée sur la conception du guide d'onde en étudiant le facteur de confinement dans la structure. Nous remarquons que le facteur de qualité de la cavité se comporte exactement comme le facteur de confinement en fonction de l'épaisseur de l'ITO : avec un maximum à environ 40 nm et une dégradation lors de l'augmentation de l'épaisseur d'ITO.

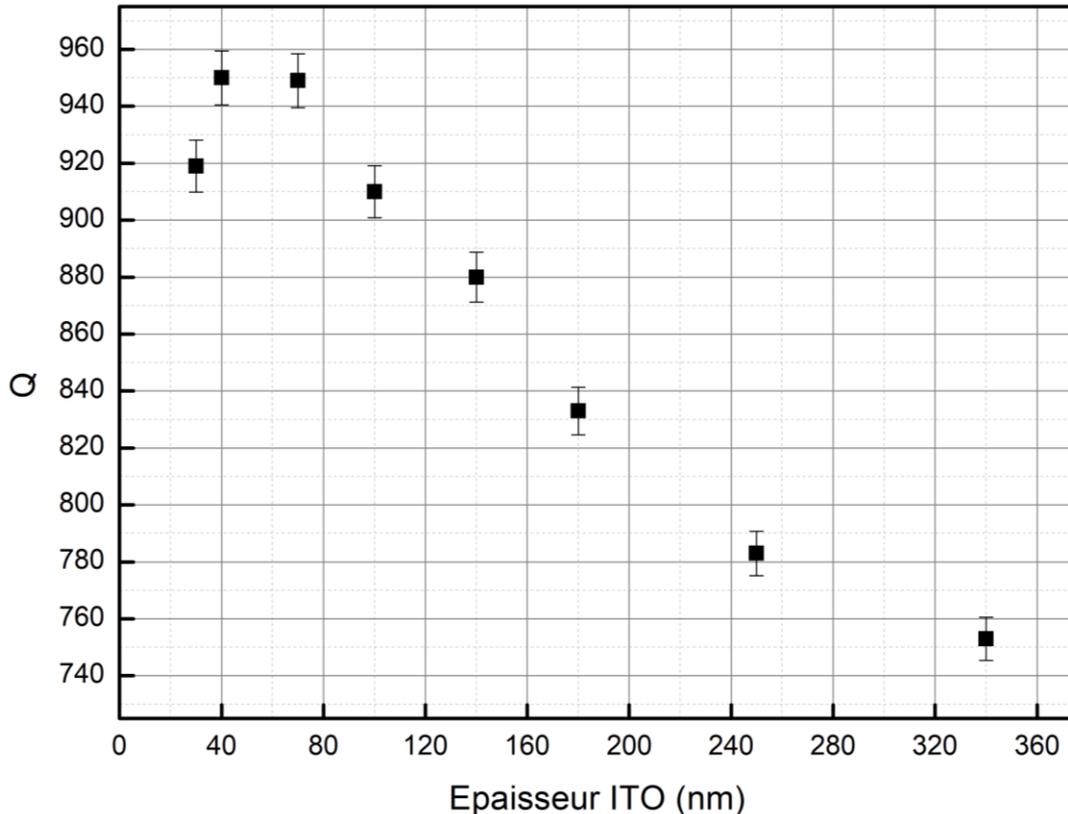


Figure 2.5.4 : Evolution du facteur de qualité en fonction de l'épaisseur d'ITO.

Dans notre étude antérieure sur le guide d'onde, nous avons identifié une épaisseur de 140 nm pour la couche d'ITO comme étant un compromis optimal. Bien qu'une épaisseur plus faible, comme 40 nm, favorise un meilleur confinement des modes optiques, elle a été écartée en raison de sa résistivité élevée. Une couche d'ITO aussi mince compromettrait la capacité à atteindre les densités de courant nécessaires pour le seuil laser. **Par conséquent, nous avons retenu une épaisseur d'ITO de 140 nm, permettant à la cavité laser d'atteindre un facteur de qualité de 880.**

2.5.3.1.2. Epaisseur SiO₂

Dans cette section, nous avons choisi de fixer l'épaisseur d'ITO et d'organique à 140 et 200 nm respectivement, épaisseurs optimales définies. Nous avons simulé la même structure tout en modifiant l'épaisseur du SiO₂.

La figure 2.5.5 illustre l'influence de l'épaisseur du SiO₂ sur le facteur Q. Lorsque l'épaisseur du SiO₂ dans la structure augmente, le facteur de qualité augmente puis converge, comme la variation d'indice (voir section 2.4.2). Un contraste élevé induit un confinement accru, ce qui se traduit par un facteur de qualité élevé et un seuil laser réduit.

La variation d'épaisseur de la cavité a un effet direct sur le facteur de qualité. Grâce à cette analyse, nous avons pu valider les résultats précédents. **Nous avons obtenu un facteur de qualité maximal de 1770 à une épaisseur de 300 nm. Cependant, comme**

notre objectif était de comprendre le résultat obtenu avec une épaisseur plus fine de 60 nm, nous avons choisi de nous concentrer sur la cavité avec cette épaisseur offrant un facteur Q de 880.

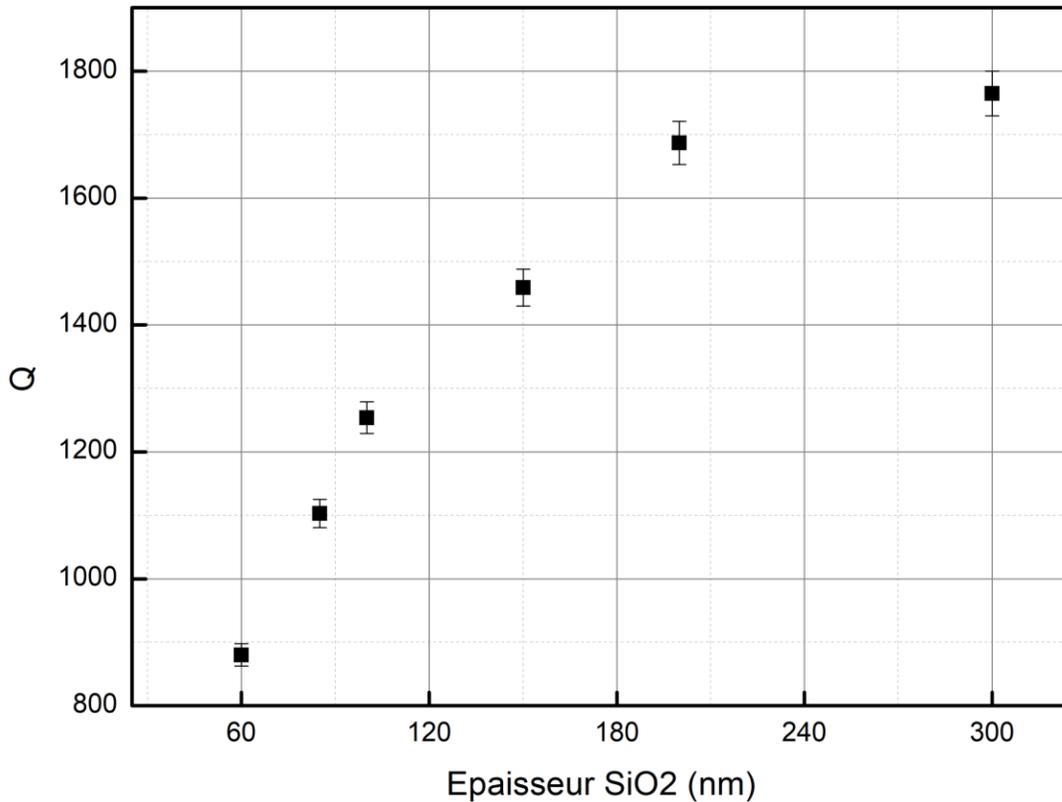


Figure 2.5.5 : Evolution du facteur de qualité en fonction de l'épaisseur du SiO₂.

Pour résumer, les cavités à rétroaction réparties sont des structures dont les propriétés optiques permettent le contrôle de la lumière. Notre étude a démontré que l'épaisseur de ces couches influence significativement le facteur de qualité de la cavité. Une épaisseur d'ITO de 140 nm et une épaisseur de SiO₂ de 60 nm ont été identifiées comme offrant un bon compromis entre le confinement optique et le facteur de qualité. Ces résultats ouvrent la voie à la réalisation de diodes lasers organiques plus efficaces et plus performantes. Cependant, il est important de souligner que ces résultats sont basés sur des simulations et nécessitent une validation expérimentale.

2.5.3.2. Etude en fonction du nombre des périodes

Pour mener à bien notre étude de la structure complète, des simulations sont réalisées pour comprendre l'influence du nombre de périodes d'ordre 1 et 2 composant la cavité. On souhaite choisir un nombre de périodes assez grand au niveau des deux miroirs DFB1 de part et d'autre de la structure et suffisamment faible pour le réseau d'ordre 2 afin de permettre le couplage faible de la lumière à l'extérieur de la cavité.

2.5.3.2.1. Nombre de périodes DFB1

Comme représenté dans la figure 2.5.2, notre structure est composée d'un premier réseau d'ordre 1 à gauche et d'un autre à droite entourant un réseau d'ordre 2 qui couple la lumière vers l'extérieur (Coupleur). Chacun des réseaux d'ordre 1 est constitué de M périodes avec une longueur de $L_{DFB1} = M\lambda_1$. Pour une émission à 620 nm, le calcul du pas à l'aide de la condition de Bragg (2.14) donne un pas du réseau d'ordre 1 égal à 190 nm.

Pour commencer, le nombre de périodes composant les deux réseaux d'ordre 1 autour du réseau coupleur a une influence sur la réflectivité ou plus particulièrement sur le confinement dans la cavité. En augmentant le nombre de périodes, le facteur de qualité de la résonance s'améliore puis se stabilise. L'intérêt de choisir un nombre de périodes assez grand est de limiter les fuites de la lumière dans le plan. Pour comparer différentes configurations et identifier la plus pertinente, nous avons choisi de comparer le facteur de qualité en faisant varier le nombre de périodes M entre 1 et 500, tout en fixant le nombre de périodes du DFB2 à 5.

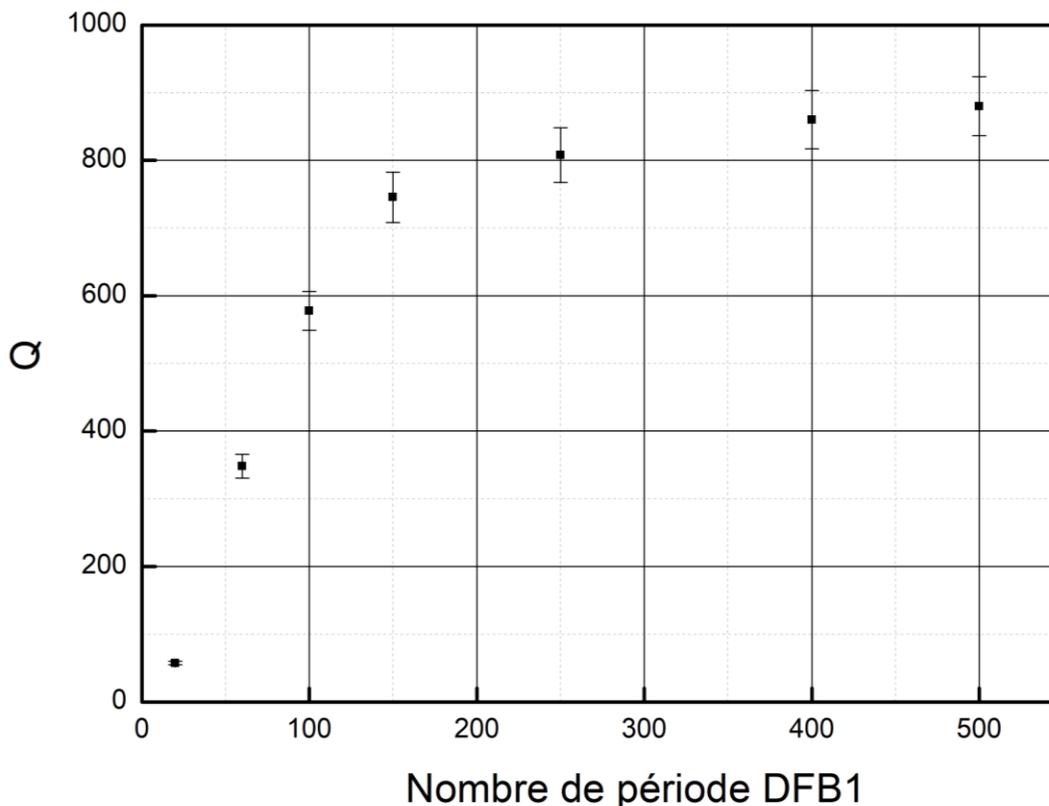


Figure 2.5.6 : Evolution du facteur de qualité en fonction du nombre de périodes M des réseaux d'ordre 1

Dans la figure 2.5.6, l'évolution du facteur de qualité est tracée en fonction de M, le nombre de périodes dans chaque DFB1. Il est à noter, que le facteur de qualité augmente drastiquement avec le nombre M de périodes pour converger autour de 880 à partir de 400 périodes. **Nous avons choisi de réaliser des structures de 500 périodes pour chacun des deux DFB1.**

2.5.3.2.2. Nombre de périodes DFB2

Concernant le réseau d'ordre 2, nous allons étudier l'influence du nombre de périodes D sur le facteur de qualité. En fixant à 500 le nombre de périodes de chaque DFB1 nous avons balayé D de 1 à 20 périodes. Au-dessous de 5 périodes, le faible Q-facteur mesuré peut être imputé à une très forte divergence de la cavité, ne permettant de capter qu'une faible fraction de la lumière sur notre détecteur. La variation du facteur de qualité entre 5 et 20 périodes représentée dans la figure 2.5.7 est faible de 800 à 880. Ceci est dû à la faible efficacité de diffraction d'un réseau d'ordre 2 avec un rapport cyclique de 50%. Lors de la fabrication, nous nous attendons à une variation autour de la valeur de rapport cyclique visée. **Pour minimiser la dégradation due à cette variation, tout en limitant la divergence, nous fixerons dans la fabrication le nombre de périodes D à 5 périodes.**

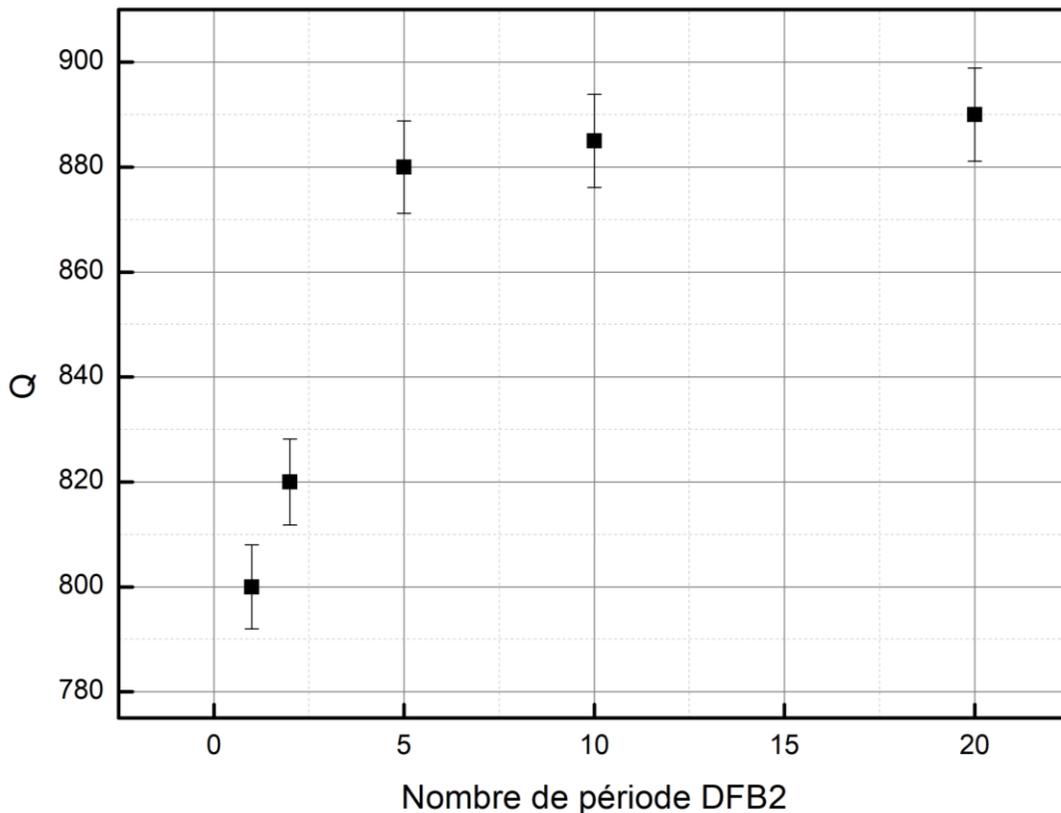


Figure 2.5.7 : Evolution du facteur de qualité en fonction du nombre de périodes D

Pour résumer, le tableau 2.5.2 montre les différentes géométries simulées G_i , où i est le nombre de structures étudiées. En effet, pour chaque géométrie illustrée sur la figure 2.5.8, nous présenterons la longueur de la cavité l , la largeur totale w , la largeur des deux miroirs identiques w_1 , et celle du DFB2 par w_2 , les deux pas du réseaux Λ_1 et Λ_2 , la longueur d'onde de résonance et le facteur de qualité calculé.

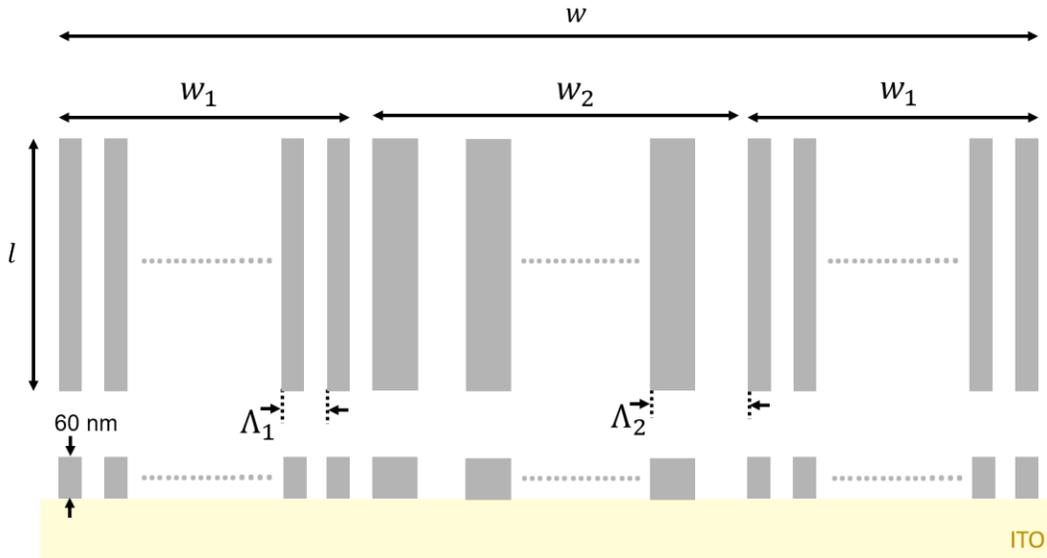


Figure 2.5.8 : Section transversale du schéma de la cavité DFB d'ordres mixtes.

Tableau 2.5.2 : Tableau récapitulatif de l'optimisation des cavités DFB d'ordres mixtes en fonction du nombre de périodes DFB2 en simulation FDTD 3D.

Géométries	l (μm)	w (μm)	Λ_1 (nm)	Λ_2 (nm)	w_1 (μm)	w_2 (μm)	λ (nm)	Q_{Calc}
G ₁	30	9,5	190	380	3,8	1,9	630	57
G ₂	30	24,7	190	380	11,4	1,9	627	348
G ₃	30	39,9	190	380	19	1,9	622	578
G ₄	30	58,9	190	380	28,5	1,9	617	746
G ₅	30	96,9	190	380	47,5	1,9	625	808
G ₆	30	153,9	190	380	76	1,9	618	860
G ₇	30	191,9	190	380	95	1,9	621	880

2.5.3.3. Etude en fonction du rapport cyclique

Comme évoqué dans le paragraphe 2.2.2, chaque structure possède sa propre constante de couplage κ . Cette constante évolue avec l'ordre du réseau et est fortement liée au rapport cyclique. Ce coefficient de couplage est également directement lié au facteur de qualité de la cavité que nous étudions.

Dans les simulations précédentes, nous avons fixé notre rapport cyclique - également appelé *duty cycle* - à 50%. Dans cette étude, nous examinons l'impact de la variation de ce rapport cyclique sur le facteur de qualité de notre cavité. Pour ce faire, en nous concentrant uniquement sur les flancs droits, nous avons fait varier le *duty cycle* des réseaux d'ordre 1 de chaque côté, afin d'étudier l'effet du son changement sur le confinement de l'onde ainsi que sur la longueur d'onde de résonance de la cavité étudiée.

Pour cette étude, nous avons choisi une structure composée d'un réseau d'ordre 2 comprenant 5 périodes ($\Lambda_2 = 380 \text{ nm}$) et de deux réseaux d'ordre 1 de chaque côté comprenant 500 périodes ($\Lambda_1 = 190 \text{ nm}$). Nous fixons le *duty cycle* de l'ordre 2 à 50% ($d_{\text{SiO}_2} = 190 \text{ nm}$ et $d_{\text{Org}} = 190 \text{ nm}$) et nous faisons varier celui du réseau d'ordre 1 entre 25 et 50%. Pour chaque simulation, nous mesurons la longueur d'onde de résonance ainsi que le facteur Q pour observer sa variation.

La figure 2.5.9 montre l'évolution du facteur Q ainsi que la longueur d'onde de résonance de la cavité pour différents rapports cycliques pour le réseau d'ordre 1 (évalué pour un élargissement des lignes de SiO₂ du DFB1).

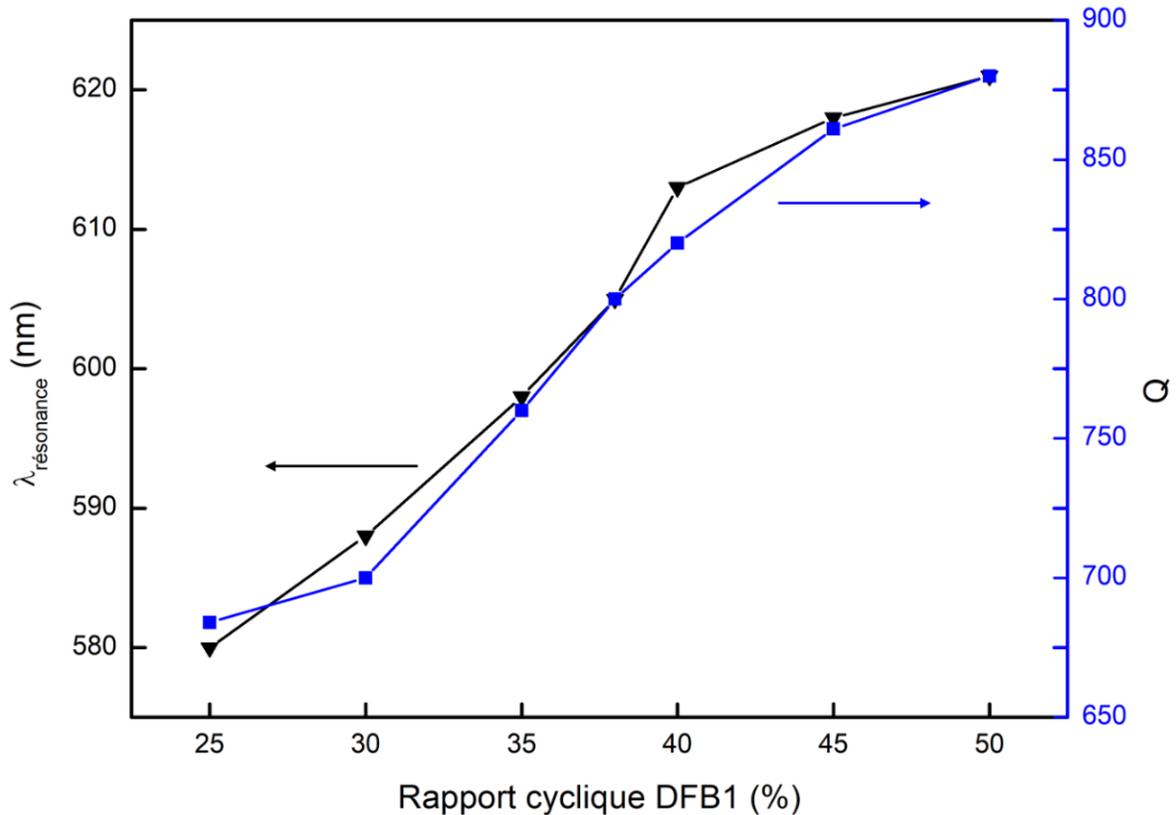


Figure 2.5.9 : En carré bleu : Evolution du facteur de qualité et en triangle noir : Longueur de résonance de la cavité, en fonction du rapport cyclique du DFB1.

Nous pouvons clairement remarquer que le couplage de l'onde est maximal avec des réseaux DFB1 de chaque côté ayant un rapport cyclique de 50% avec un facteur de qualité de 880. L'efficacité du réseau et le facteur Q se dégradent drastiquement pour un rapport cyclique plus faible. Nous remarquons également, une dérive de la longueur d'onde de résonance. Ces simulations indiquent que la longueur d'onde ainsi que la largeur à mi-hauteur (facteur de qualité) dépendent du rapport cyclique du réseau. On s'attend à un résultat symétrique au-delà de 50%. La variation de longueur d'onde peut s'expliquer par la variation de l'indice moyen sur une période du réseau, modifiant la longueur d'onde de Bragg. Pour le DFB1, la dégradation du facteur Q est expliquée par la baisse d'efficacité du réseau, ayant pour effet un plus faible confinement de la lumière dans la cavité.

Dans la suite, la démarche suivie consiste à explorer l'effet de la variation du *Duty Cycle* du réseau DFB2, tout en maintenant un *Duty Cycle* fixe de 50% pour les réseaux DFB1 de chaque côté. L'objectif est d'évaluer l'influence de cette variation sur le facteur de qualité et la longueur d'onde de résonance de la cavité. Les résultats des simulations sont représentés dans la figure 2.5.10.

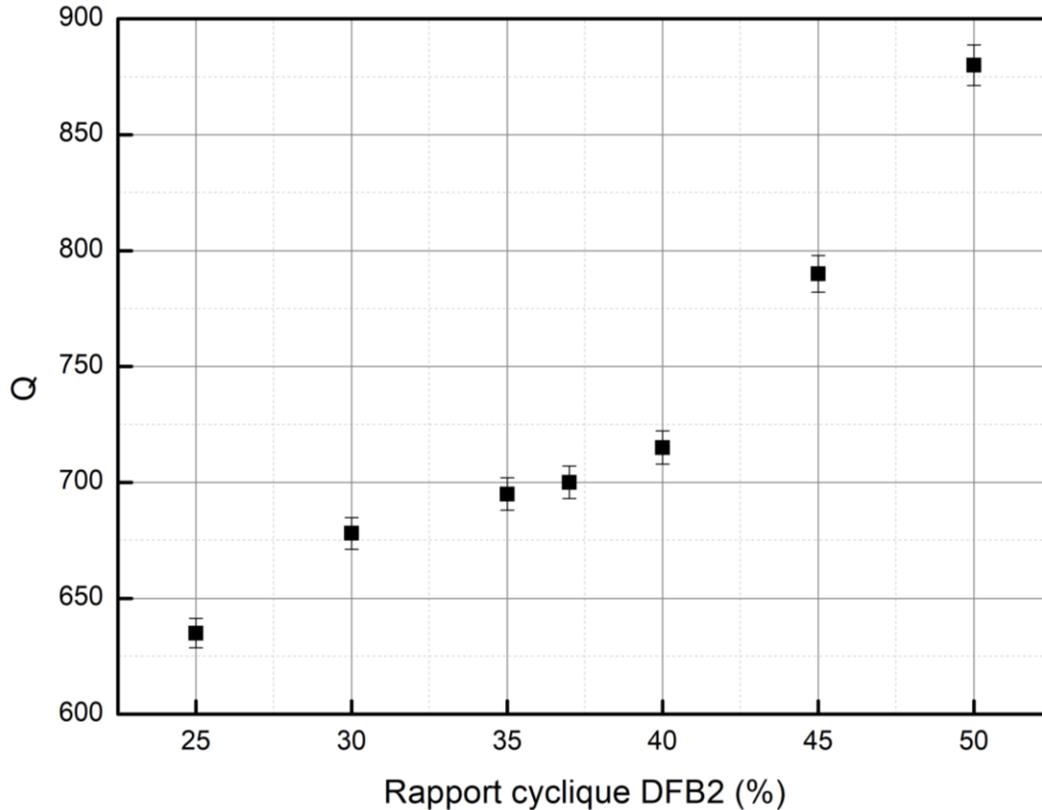


Figure 2.5.10 : Evolution du facteur de qualité en fonction en fonction du rapport cyclique du DFB2

Nous observons, contrairement aux variations du *duty cycle* du DFB1 qui ont induit une dérive de la longueur d'onde de résonance, les variations du *duty cycle* du DFB2 ont eu un impact limité sur cette dernière.

En effet, lorsque nous varions le *duty cycle* du DFB2, nous avons constaté que la longueur d'onde de résonance est restée centrée autour de 620 nm, correspondant à la longueur d'onde de résonance du réseau DFB1 de chaque côté avec un *duty cycle* de 50%. Cela suggère que les variations du *duty cycle* du DFB2 n'ont pas eu un impact significatif sur la longueur d'onde de résonance de la cavité. Cette observation est due au rôle spécifique du DFB2 dans le couplage de la lumière à l'extérieur de la cavité. Le DFB2 agit principalement comme un élément de couplage externe et n'influe pas sur la résonance interne de la cavité. Par conséquent, même avec des variations du *duty cycle* du DFB2, la longueur d'onde de résonance reste principalement déterminée par les caractéristiques du DFB1, qui sont maintenues constantes dans cette étude.

Cependant, en ce qui concerne le facteur de qualité de la cavité, des observations significatives ont été faites. Lorsque le *duty cycle* du DFB2 a été réduit, le facteur de qualité de la cavité a diminué de manière notable. Cette diminution s'explique par une réduction de l'efficacité du DFB2 à coupler la lumière hors de la cavité, ce qui a conduit à

une augmentation des pertes dans la cavité et donc à une diminution du facteur de qualité. Par conséquent, une plus grande partie de la lumière reste confinée dans la cavité.

Ces résultats montrent que lors de la fabrication il faudra s'approcher au mieux de réseaux avec des rapports cycliques de 50%, pour avoir des réseaux d'ordre 1 et 2 les plus efficaces possible.

2.5.3.4. Etude en fonction de l'angle des allures des flancs

Cette étude a pour but de mettre en évidence l'allure des flancs constituant la cavité DFB. Jusqu'ici, dans nos simulations, nous avons simulés des réseaux à flancs droits (perpendiculaire au plan des couches). Dans l'étude préalablement citée de l'équipe d'Adachi [88], les auteurs ont rapporté une image MEB de la cavité DFB avec le dépôt des différentes couches déposées (voir figure 2.5.11). La géométrie reportée n'est pas à flanc droit. Il y a une inclinaison des flancs du SiO₂ et le dépôt organique est quasi sinusoïdal. Pour évaluer l'impact de ces variations géométriques, nous allons évaluer l'impact d'une variation de l'angle des flancs de l'interface SiO₂/Organique sur le fonctionnement de la cavité. Nous avons fait varier cet angle de 0° (flancs droits) à 45°.

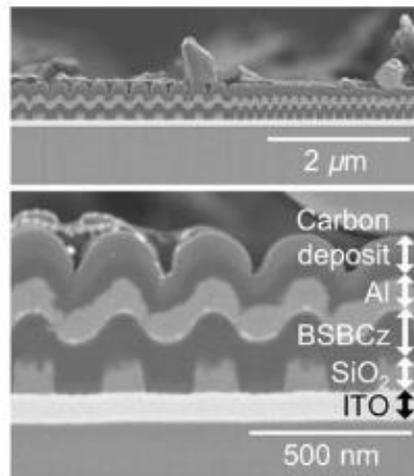


Figure 2.5.11 : Image MEB en coupe transversale de la diode laser à semi-conducteur organique réalisée dans [69].

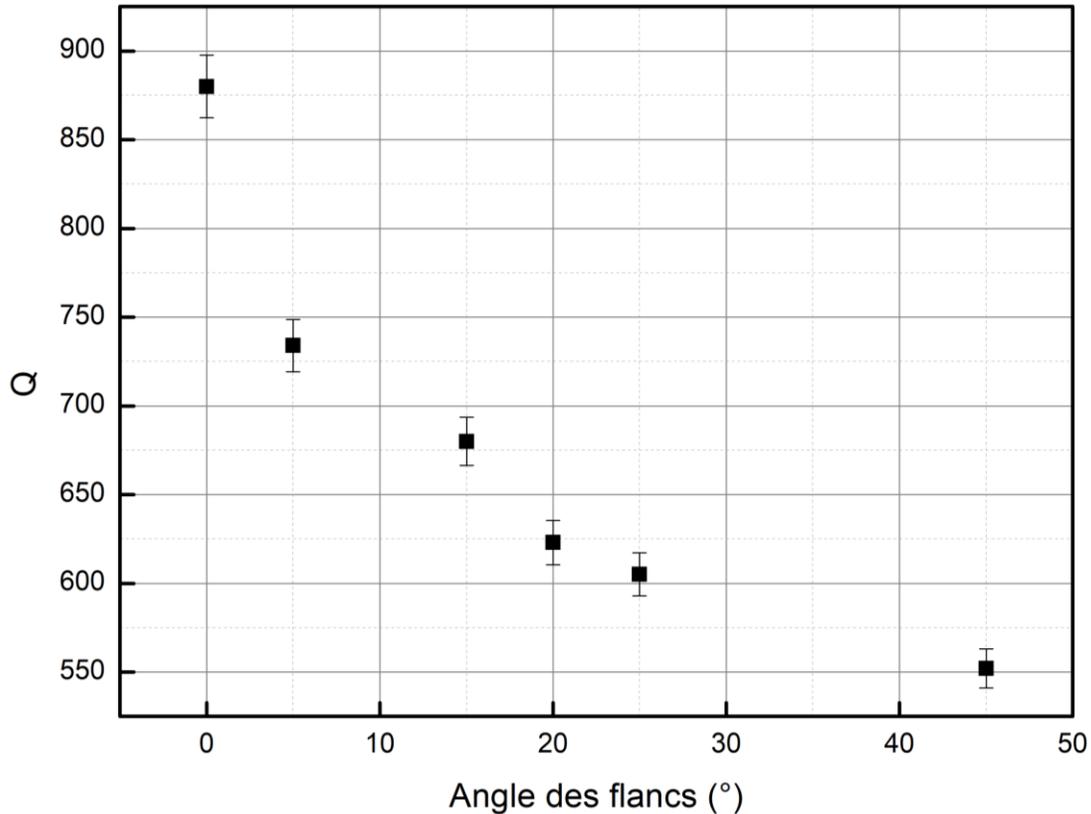


Figure 2.5.12 : Evolution du facteur de qualité en fonction de l'angle des flancs de la cavité

Les résultats de notre étude représentés dans le graphique 2.5.12 indiquent une corrélation claire entre l'angle des flancs et la dégradation du facteur de qualité dans la cavité, de 880 à presque 550. Cette dégradation est à attribuer à une efficacité de diffraction accrue du réseau d'ordre 2 lorsque les flancs s'inclinent.

2.6. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la conception numérique d'une cavité à rétroaction distribuée (DFB) d'ordres mixtes, visant à optimiser sa géométrie pour maximiser le facteur de qualité. Cette cavité est composée de trois sections : deux réseaux du premier ordre séparés par un réseau de diffraction du second ordre. Les réseaux du premier ordre permettent de confiner la lumière à l'intérieur de la structure, tandis que le réseau du second ordre permet l'extraction de la lumière par un mode diffractif hors de la cavité. Les miroirs DFB sont constitués de réseaux de SiO_2 .

La méthode de conception proposée comporte deux étapes. On commence par évaluer les empilements optimaux du point de vue de l'onde guidée et du contraste d'indice, puis on utilise la méthode des différences finies FDTD pour optimiser le facteur Q de la cavité.

Dans la première étape, nous avons déterminé que l'épaisseur optimale de la couche d'ITO est de 140 nm, associée à une couche organique de 200 nm, ce qui maximise le facteur de confinement à $\Gamma = 0,37$. Pour le contraste d'indice, nous avons optimisé les épaisseurs de la couche de SiO₂, aboutissant à une structure idéale avec une couche de SiO₂ de 300 nm donnant un contraste d'indice de $\Delta n = 0,041$. Une autre configuration a été retenue avec une couche de SiO₂ de 60 nm, adaptée aux particularités du dépôt organique (discontinuité du dépôt à des cavités épaisses) et offrant un contraste d'indice de $\Delta n = 0,031$.

Dans la deuxième étape, exploitant la méthode FDTD, nous avons étudié différentes géométries de la cavité. Pour atteindre des facteurs de qualité supérieurs à 800, il est nécessaire de réaliser 500 périodes des réseaux DFB de premier ordre de chaque côté et 5 périodes du réseau de second ordre au milieu. D'autres paramètres tels que le rapport cyclique et l'angle des flancs ont également été étudiés, indiquant que le fonctionnement optimal est atteint avec un rapport cyclique de 50% et des flancs droits. Nous nous efforcerons de nous rapprocher autant que possible de cette géométrie idéale.

Ces analyses approfondies nous permettent de proposer une configuration géométrique optimale pour les cavités DFB d'ordres mixtes, alignée avec l'objectif principal de cette thèse : développer une cavité susceptible de permettre l'obtention de l'effet laser.

3. Chapitre 3

Fabrication et caractérisation des cavités DFB d'ordres mixtes

3.1. Introduction

Ce chapitre vise à rapporter les techniques et les processus utilisés pour la réalisation et la caractérisation des cavités DFB d'ordres mixtes associées à des semi-conducteurs organiques (SCO). Nous commencerons par une revue de l'état de l'art de la fabrication de ces cavités sur une couche d'ITO, suivie des différentes étapes pour leur réalisation. Ensuite, nous nous pencherons sur la lithographie électronique à balayage que nous avons utilisée, en mettant l'accent sur l'optimisation du processus qui a permis de fabriquer ces cavités avec une couche de résine à base d'hydrogène silsesquioxane (HSQ). Par la suite, nous aborderons le choix de dépôt des matériaux semi-conducteurs organiques sur ces cavités. Enfin, nous présenterons le banc de caractérisation que nous avons utilisé ainsi que les résultats de leur réponse spectrale.

3.2. Fabrication des cavités DFB d'ordres mixtes

Le choix de réaliser des cavités DFB d'ordres mixtes a été présenté dans le premier chapitre. Il s'agit de proposer une cavité à haut facteur de qualité, offrant un seuil laser compatible avec la densité de courant d'une OLED. Les paramètres de la géométrie de ces cavités ont été calculés dans le deuxième chapitre pour obtenir un facteur de qualité élevé avec une émission d'une couche organique d'Alq3:DCM2 émettant autour de 620 nm.

3.2.1. Etat de l'art sur les techniques de fabrication des cavités DFB

La littérature comporte de nombreux travaux au cours de la dernière décennie portant sur l'obtention de l'effet laser en utilisant des cavités DFB (*Distributed Feedback*). Différents procédés de structuration ont été explorés, permettant d'ajuster le pas du réseau sur une large plage et de créer des motifs relativement fins, adaptés à la longueur d'onde d'émission de la couche organique déposée [60], [62], [63], [73], [88], [100], [101].

Parmi les méthodes de fabrication des cavités DFB, la lithographie UV également appelée photolithographie, occupe une place prépondérante. Cette technique est reconnue pour son efficacité et sa simplicité de mise en œuvre. Cependant, elle présente un inconvénient majeur lié à sa résolution, définie, théoriquement, par la longueur d'onde de la lampe UV. Des cavités DFB 2D ont été réalisées à l'aide de cette technique notamment en 2000 par Riechel *et al.* [100] avec des pas de réseau de $\Lambda = 300 \text{ nm}$. Toutefois, la réalisation de composants avec des réseaux de petite taille, inférieur à 200 nm, n'est pas envisageable avec cette technique. Un autre défi lié à cette méthode est la nécessité de créer un nouveau masque à chaque série de fabrication. Bien que cette contrainte rend cette méthode peu adaptée à la dynamique d'un laboratoire de recherche, elle demeure particulièrement pratique pour un industriel, offrant la possibilité de produire des

composants avec des plaques standardisées à moindre coût, tout en assurant une bonne répétabilité et une grande efficacité.

De son côté, la nanoimpression est une méthode couramment utilisée pour la fabrication des cavités DFB. Elle se distingue par sa rapidité et sa simplicité d'utilisation. Cependant, elle requiert des conditions techniques optimales et un travail substantiel en chimie pour sa mise en œuvre. Dans le domaine des diodes laser organiques, la nanoimpression a démontré d'excellents résultats surtout dans les années 2000. Des chercheurs tels que Samuel [60], Pisignano [62] et Rose [63] ont réalisé des cavités DFB avec des pas de réseau de 400 nm en utilisant cette technique. Plus récemment, en 2023, Yoshida *et al.* [101] ont publié des résultats sur l'effet laser en pompage électrique en utilisant des cavités DFB mixte réalisées par nanoimpression.

A mi-chemin entre ces méthodes, la lithographie par interférence laser a largement fait ses preuves dans la conception de lasers DFB et DBR, notamment dans les années 90. Dans le premier article démontrant l'effet laser sous pompage optique, Kogelnik *et al.* ont utilisé une cavité DFB fabriquée par la méthode de lithographie interférentielle [73]. Couramment appelée lithographie holographique ou holographie, cette méthode permet l'implémentation rapide du réseau, avec une très forte régularité. Les dimensions accessibles, bien que trop faibles pour une application industrielle, sont parfaites pour une production en laboratoire. La lithographie par interférence laser est relativement facile à mettre en œuvre et peu coûteuse à développer.

Enfin, la lithographie électronique, suivie d'une étape de gravure sèche, a été privilégiée par de nombreuses équipes concurrentes pour l'implémentation du motif [88]. Sa grande flexibilité et la précision élevée permettent un contrôle précis, des modifications aisées et la réalisation de motifs de petite taille (sans problème pour des réseaux d'ordre 1). Cependant, son temps de mise en œuvre peut être dissuasif. De plus, son coût prohibitif et sa complexité, nécessitent un support technique important.

Cependant, la haute flexibilité et la grande précision de cette technique nous ont poussés à l'utiliser dans nos travaux. Un autre défi majeur réside par l'étape qui suit l'insolation par faisceau d'électrons. La gravure sèche de la résine électro-sensible risque d'endommager la couche sous-jacente, qui est dans notre cas, la couche d'ITO. Pour contourner ce problème, nous avons utilisé la résine négative d'hydrogène silsesquioxane HSQ, dont la structure obtenue après irradiation est similaire à celle du SiO₂. En d'autres termes, après exposition et développement de la résine HSQ, nous obtenons une cavité en HSQ (HSQ irradiée) qui ressemble à une cavité en SiO₂. Sans avoir recours à une étape de gravure, nous avons optimisé une procédure de fabrication des cavités DFB d'ordres mixtes en faisant le choix sur la résine la plus convenable à nos applications. Les différentes étapes ainsi que leur optimisation feront l'objet de ce chapitre.

3.2.2. Etapes de fabrication

Les substrats utilisés sont des substrats de verre sur lequel une couche mince d'ITO de 140 nm d'épaisseur a été déposée. Tout d'abord, ces substrats sont nettoyés à

température ambiante pour éliminer toutes contaminations présentes sur la surface de l'échantillon. Cette étape consiste à plonger successivement les substrats Verre/ITO sous ultrason (pour un nettoyage mécanique) dans les solutions chimiques ci-dessous :

- Acétone : durant 10 minutes pour éliminer les traces de graisses ;
- Isopropanol : durant 10 minutes pour nettoyer les résidus organiques laissés par la solution d'acétone ;
- Eau désionisée : durant 10 minutes pour éliminer les contaminants inorganiques ainsi que les poussières résiduelles.

Les échantillons sont ensuite séchés à l'aide d'un jet d'azote et placés dans une étuve à 80°C pour éviter la présence d'eau à la surface de l'échantillon.

Une fois les substrats nettoyés, la fabrication des cavités DFB d'ordres mixtes s'effectue en plusieurs étapes, comme illustré dans la figure 3.2.1. Dans un premier temps, les échantillons sont recouverts d'une couche de résine qui servira de cavité après insolation. La solution de résine utilisée est une résine négative en liquide d'hydrogène silsesquioxane (HSQ) constituée du polymère silsesquioxane $[RSiO_{3/2}]_n$ dissous dans le solvant organique méthyl isobutyl cétone (MIBK), commercialisé sous le nom de Fox-16 par Dow-Corning. Cette solution permet d'obtenir une couche de 300 nm d'épaisseur déposée par *spin-coating* avec une vitesse de 6000 tours/min pendant une minute [102]. En diluant cette résine avec son solvant, à différentes concentrations, nous pouvons atteindre des épaisseurs plus minces.

Pour solidifier la couche de résine et évaporer le solvant, un recuit à 85°C est réalisé juste après le dépôt et l'effet de ce recuit est étudié dans le paragraphe suivant.

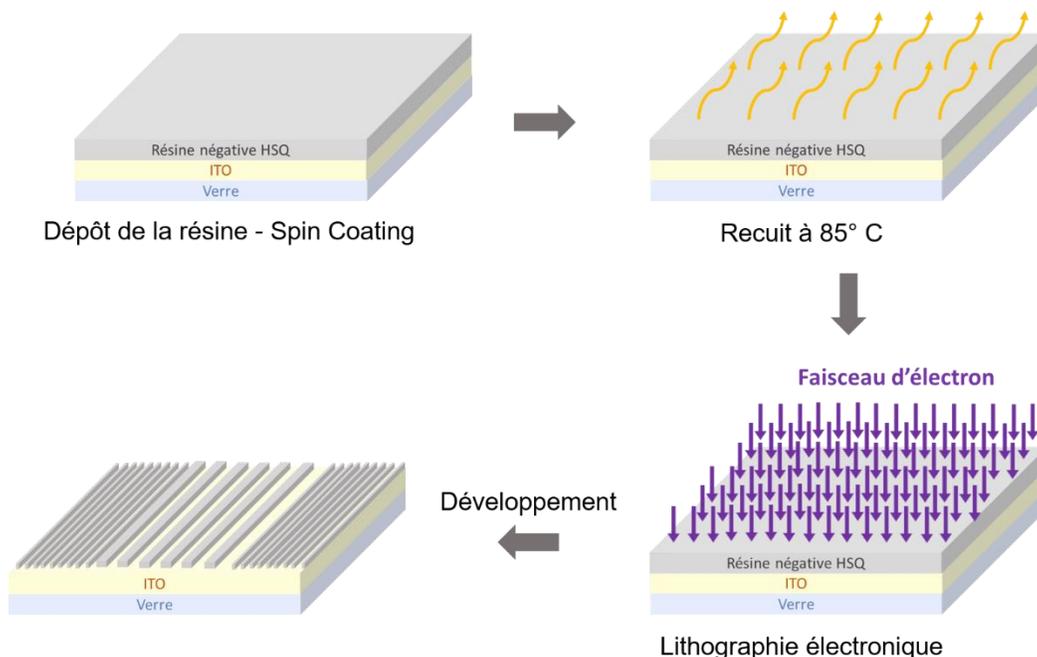


Figure 3.2.1: Etapes de fabrication des cavités DFB d'ordres mixtes

La structure des réseaux formant la cavité DFB d'ordres mixtes est ensuite inscrit dans la résine HSQ par lithographie électronique. Cette technique utilise un faisceau d'électron produits d'un filament et extrait avec une tension d'accélération de 30 kV. Les électrons sont ensuite focalisés sur la surface de l'échantillon. Le faisceau d'électrons modifie et polymérise localement la résine. Sous l'action d'une solution de développement dont l'effet est étudié et présenté dans le paragraphe suivant, les réseaux DFB d'ordre 1 et 2 apparaissent sur le substrat. Après insolation, la résine HSQ a la particularité de se transformer en oxyde de silicium [103]. Au final, une structure de SiO₂ est obtenue avec une épaisseur réglable sur une couche d'ITO agissant comme l'anode de l'OLED.

3.2.3. Lithographie électronique

3.2.3.1. Principe de fonctionnement

La lithographie électronique, une méthode couramment utilisée pour la nanostructuration des surfaces, repose sur la focalisation d'électrons accélérés sur une résine électro-sensible [104]. Dans ce procédé la résine utilisée est un film polymère dont les propriétés sont modifiées par le passage des électrons rapides. L'écriture s'effectue à l'aide d'un masque virtuel, programmé dans un logiciel, à travers lequel cette couche de résine est exposée aux électrons. Ces électrons, pénétrant dans les zones exposées, brisent des liaisons moléculaires, et modifient la solubilité de la couche.

D'une manière simplifiée, un système de lithographie électronique à balayage se compose d'une colonne MEB pour *Microscope électronique à balayage* couplée à un *beam blanker*. Ce dernier a comme rôle de couper le faisceau d'électrons afin de contrôler le temps d'exposition de la résine. De plus, il inclut une platine porte échantillon motorisé, facilitant ainsi l'exposition de surfaces larges en alignant les champs d'écriture les uns à la suite des autres.

- **La colonne MEB**

La structure du microscope électronique à balayage est composée de quatre éléments fondamentaux comprenant le canon d'électrons, l'ensemble de lentilles, le système de pompage, ainsi que les détecteurs.

Le canon à électrons, constitué d'une source d'électrons (cathode émettrice) et d'une anode accélératrice, permet la génération du faisceau d'électrons en ajustant la tension. Parmi les types de canons à électrons, les plus performants sont les canons à émission de champ assisté thermiquement FEE pour *Field Effect Emission*, distingués par leur brillance (densité de courant), leur résolution (taille de la sonde) et leur faible dispersion en énergie.

Pour assurer la focalisation du faisceau, l'ensemble de lentilles englobe plusieurs composants, tels que : (1) un système d'alignement pour centrer le faisceau, (2) des lentilles condensatrices pour réduire la taille apparente de la source d'électrons, (3) des bobines déflectrices pour le balayage du faisceau, (4) un stigmatiseur pour corriger l'astigmatisme, et (5) des limiteurs associés à un diaphragme final imposant un angle

d'ouverture réduit, permettant ainsi de minimiser les aberrations tout en ajustant le courant du faisceau.

Le système de pompage est spécifiquement conçu pour atteindre un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar dans la chambre de travail et un vide secondaire poussé de l'ordre de 10^{-9} mbar pour le canon d'électrons. Enfin, les détecteurs intégrés complètent l'appareil en produisant des images grâce à un dispositif de traitement d'image, assurant ainsi la fonctionnalité globale du microscope électronique à balayage.

- **L'écriture et la conception des motifs**

La réalisation de la lithographie électronique implique un pilotage précis du faisceau d'électrons pour reproduire le motif dans la résine. Pour ce faire, la colonne MEB s'associe à divers composants contribuant à l'exposition du motif dans la résine, notamment le beam blanker, la platine porte échantillon, une cage de Faraday et un système de communication.

- Le beam blanker, équipé d'un dispositif de plaques permettant une déviation électrostatique, coupe le faisceau pour contrôler son temps d'exposition sur la résine, évitant ainsi une insolation indésirable lors de son déplacement ;
- La platine porte échantillon, qui supporte et déplace l'échantillon selon les axes x, y et z, est associé à un interféromètre laser pour garantir un déplacement extrêmement précis. Le déplacement z, représentant la distance entre le faisceau et l'échantillon, permet de régler la distance de travail ;
- La cage de Faraday intervient en mesurant le courant du faisceau d'électrons, assurant une exposition de la résine avec la dose appropriée ;
- Un système de communication facilite la conversion des données numériques entre l'ordinateur et le MEB.

Les composants essentiels pour l'écriture du motif, tels que les bobines de déflexions, le beam blanker et la platine porte objet sont reliés *via* un système de communication à un logiciel sur un ordinateur. Le balayage du faisceau sur les axes x et y est assuré par des bobines de déflexions, commandées par une tension analogique gérée par le système de lithographie, permettant ainsi un déplacement précis du faisceau pour dessiner le motif. Par ailleurs, le beam blanker intervient en coupant le faisceau afin de contrôler le temps d'exposition sur la résine.

Concernant la conception des motifs, l'interface utilisateur pour la lithographie électronique repose sur un logiciel dédié, jouant le rôle clé dans la préparation des motifs et l'exécution de l'exposition. La section CAO du logiciel, orientée *Conception Assistée par Ordinateur*, permet la création des motifs destinés à l'exposition, adoptant le format GDSII. Pour transmettre efficacement le dessin au MEB, le motif est numérisé à travers des DAC pour *digital analogic converter*.

La définition de la taille du champ d'exposition est importante. Le choix de cette taille détermine la dimension d'un pixel, impactant directement la précision de l'exécution du

dessin. La largeur d'un pixel équivaut à la taille du champ d'écriture (en μm) divisé par le nombre de pixels. Dans ce contexte, un champ d'écriture plus restreint conduit à des pixels plus petits, imposant une limite de résolution dans le motif, par conséquent, une meilleure résolution.

Pour l'exposition des larges surfaces, il est nécessaire d'aligner plusieurs champs d'écriture. Les bobines de déflexions du faisceau assurent le balayage de ce champ. Lorsqu'il s'agit de juxtaposer plusieurs champs, le déplacement est effectué par un porte-substrat motorisé. Il est à noter qu'un déplacement précis s'avère essentiel pour garantir le raccord entre les champs. C'est ce qu'on appelle *Field Stitching*. Il est assuré par une platine intégrant un système d'interférométrie laser et une procédure de calibration des champs.

- **Exposition des motifs**

Pour effectuer l'exposition des motifs, il est nécessaire d'interrompre l'émission continue des électrons provenant de la source. Cette fonction est assurée par le beam blanker. Le processus d'insolation consiste à exposer la résine au faisceau d'électrons pendant un intervalle spécifique, appelé *dwell time*, sur un pixel. Ensuite, le faisceau est coupé par le beam blanker et se déplace d'une distance spécifique, le *step size*. Cette opération est répétée sur chaque pixel jusqu'à ce que le motif soit entièrement écrit.

Quant à la dose d'insolation, lorsque la résine électro-sensible est exposée au faisceau d'électrons, des modifications chimiques locales se produisent. Les électrons traversent la résine et subissent des collisions qui réduisent leur énergie et modifient leur trajectoire. L'énergie dissipée dans la résine altère localement les propriétés de la structure du polymère. Dans le cas d'une résine positive, le faisceau d'électrons induit une rupture des liaisons carbone, diminuant la masse molaire moyenne des macromolécules. Dans le cas d'une résine négative, il crée des liaisons entre les macromolécules, augmentant la masse molaire moyenne.

Dans l'étape suivante de développement, l'échantillon revêtu de résine est immergé dans une solution alcaline. Cette procédure vise à révéler les variations de masse moléculaire de la couche de résine, distinguant ainsi les zones exposées des zones non exposées. Elle repose sur le principe de solubilité, c'est-à-dire, la vitesse de dissolution d'un polymère dans un solvant ainsi que de son poids moléculaire. En effet, les molécules d'un solvant peuvent facilement s'infiltrer et dissoudre l'enchevêtrement d'une macromolécule de petite taille qu'une macromolécule plus longue. Pour une résine positive, la solution fait dissoudre les résines exposées jusqu'à leur disparition, tandis que pour une résine négative, ce sont les zones non exposées qui vont se dissoudre.

Un paramètre clé de la lithographie électronique est la dose d'insolation, représentant la charge par unité de surface envoyée sur la résine, exprimée en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Elle est liée à l'énergie absorbée par la résine, proportionnelle à la fraction de modifications induites par le faisceau d'électrons. En règle générale, la dose optimale est celle qui donne aux motifs transférés dans la résine des dimensions les plus proches du dessin initial. Cette dose

peut varier en fonction de plusieurs paramètres tels que le type, la sensibilité et l'épaisseur de la résine, la taille et le rapprochement des motifs, et l'effet de rétrodiffusion dans le substrat.

La mesure du courant de la sonde avec une cage de Faraday située sur le porte échantillon, la détermination de la dose optimale, et la définition du *step size* pour calculer le *dwell time* sont nécessaires pour garantir un temps d'exposition suffisant de chaque pixel lors de l'insolation, induisant ainsi des modifications chimiques adéquates.

- **Rétrodiffusion et effets de proximité**

Dans le contexte de la réalisation des cavités DFB, les motifs dessinés dans la résine sont extrêmement proches les uns des autres. Cela donne lieu à un phénomène connu sous le nom de rétrodiffusion. En effet, lorsque les électrons pénètrent dans la résine, ils sont diffusés à de petits angles. Ce phénomène représenté dans la figure 3.2.2 a pour effet d'élargir le diamètre théorique du faisceau d'électrons. Une fois traversée la résine, les électrons continuent leur trajectoire dans le substrat. Ils peuvent être diffusés à de grands angles et être rétrodiffusés vers la résine. Cette rétrodiffusion entraîne une exposition additionnelle de la résine et elle est nettement moins résolue que le faisceau initial, ce qui conduit à des effets de proximité.

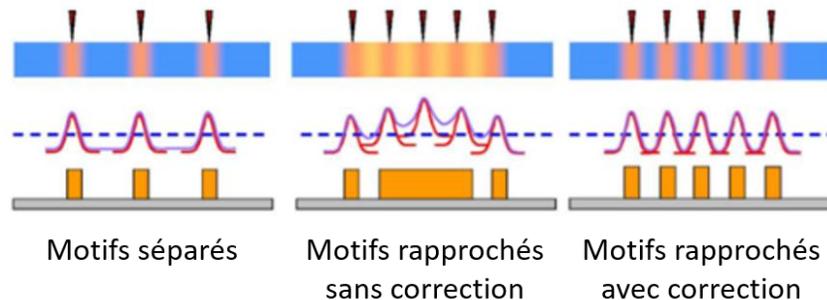


Figure 3.2.2: Schéma explicatif des effets de proximité dans le cas d'une résine négative. La couche de résine est représentée en bleue et les zones insolées en rose. Le résultat de la lithographie est représenté sur le schéma du bas.

3.2.3.2. Caractéristiques et paramètres pour notre application

Le système de lithographie électronique à balayage utilisé dans cette thèse est un système Pioneer de *Raith* de la centrale de Proximité en Nanotechnologie de Paris Nord, illustré dans la figure 3.2.3. Notre système utilise un filament TFEG et génère un faisceau gaussien cylindrique, ce qui entraîne une distribution gaussienne de la densité de courant centrée sur le faisceau. Ce système possède de mêmes autres caractéristiques importantes :

- Source : TFEG ;
- Tension d'accélération : De 0.3 à 30 kV ;
- Résolution : 5 nm à 30 kV ;

- Détecteurs : Inlens et SEII
- Grandissement : jusqu'à 5 000 00X



Figure 3.2.3 : Photographie du système de lithographie électronique à balayage RAITH de la Centrale de Proximité en Nanotechnologies de Paris Nord.

Les paramètres MEB que nous avons choisis sont les suivants :

- Tension d'accélération de 30 kV, qui est la valeur maximale du système de lithographie, afin de réduire au minimum les effets de rétrodiffusion ;
- Diaphragme de 15 μm , qui offre un équilibre entre un courant d'électrons suffisamment élevé pour insoler la résine sur toute son épaisseur et une résolution satisfaisante pour le dessin des motifs à réaliser ;
- Distance de travail d'environ 6.7 mm, qui est la plus petite possible, en tenant compte de la configuration du MEB, pour maximiser la résolution ;
- Courant de la sonde de l'ordre de 70 à 90 pA, dépend de la tension d'accélération et du diaphragme.

Pour l'écriture et l'exposition du motif, nous avons employé le balayage vectoriel. Cela signifie que le faisceau ne balaie que les zones à exposer et est coupé par le beam blanker lorsqu'il se déplace d'une zone à l'autre.

Les dessins des motifs des cavités DFB d'ordres mixtes ont été créés à l'aide du logiciel de dessin *Nanosuite* version 13.2, installé par Raith sur notre système.

3.3. Paramètres de fabrication

Les paramètres géométriques pour la réalisation des cavité DFB d'ordres mixtes permettant d'obtenir le plus haut facteur de qualité tout en accordant sa longueur d'onde de résonance avec l'émission du matériau organique ont été déterminés dans le chapitre 2. Il s'agit de deux réseaux de premier ordre composés de 500 périodes de pas $\Lambda_1 =$

190 nm séparés par un réseau de deuxième ordre de 10 périodes de pas $\Lambda_2 = 380$ nm (voir Figure 3.3.1).

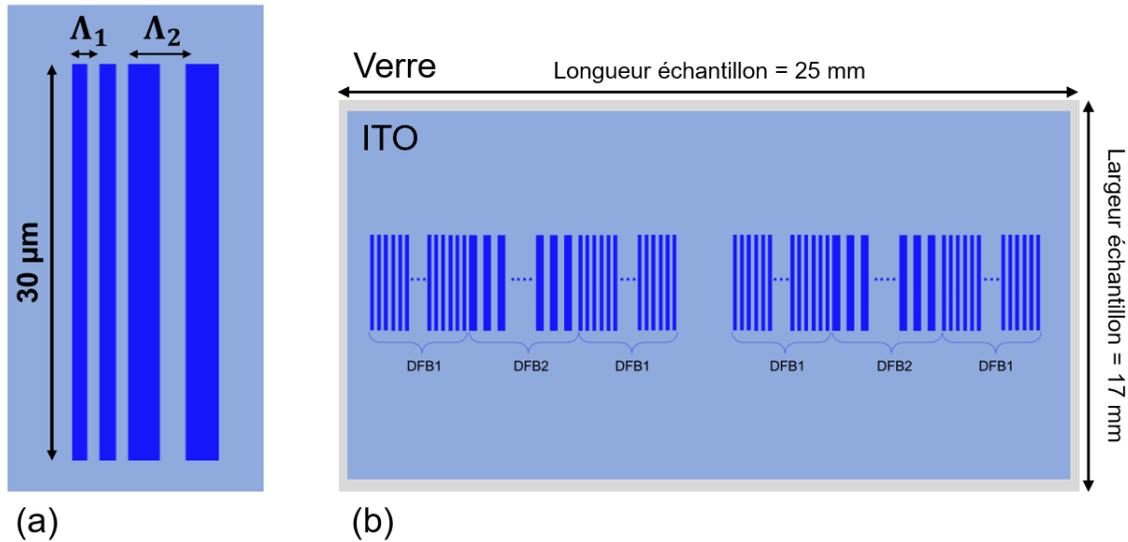


Figure 3.3.1 : Schéma représentant (a) les périodes d'ordre 1 et 2 de deux réseaux avec Λ_1 et Λ_2 les pas du réseau 1 et 2 respectivement, (b) la structure DFB d'ordres mixtes sur l'échantillon.

En tenant compte de la taille de la cavité, un seul champ de taille 200 μm x 200 μm est défini pour éviter les raccords de champs.

3.3.1. Propriétés de la résine utilisée pour la lithographie électronique

Un nouveau procédé permettant de fabriquer des cavités DFB basé sur la technique de la lithographie électronique a été développé par notre équipe. L'idée consiste à réduire le nombre d'étape des procédés utilisés dans la littérature [31], [56], [60], [62], [63], [73], [88], [101]. Ce processus fait appel à l'*Hydrogen Silsesquioxane* (HSQ) en tant que résine. Initialement proposé comme un diélectrique à faible permittivité [105], cette résine a également été utilisée pour la lithographie électronique, permettant de créer des motifs de très petites dimensions : des lignes de 20 nm en 1998 [106], puis des lignes inférieures à 10 nm [107], [108]. L'utilisation de cette résine pourrait donc permettre d'obtenir des structures de très haute résolution. Un autre avantage de cette résine, est sa capacité à se transformer en une structure d'oxyde de silicium sous l'effet du faisceau d'électrons. Déposée directement sur un substrat Verre/ITO, les étapes de dépôt et de gravure des motifs dans l'oxyde sont éliminées. Le procédé est résumé dans la figure 3.2.1 du paragraphe 3.2.2.

La résine HSQ, une solution liquide de résine composée du polymère silsesquioxane $[\text{RSiO}_3/2]_n$ dissous dans le solvant organique méthyl isobutyl cétone (MIBK).

Nous avons optimisé les paramètres des différentes étapes du processus complet afin d'obtenir, après développement une épaisseur de 60 à 70 nm. Le choix de l'épaisseur de

la résine a été discuté dans le chapitre 2 dans le paragraphe 2.4.2, où nous avons étudié l'effet de l'épaisseur de la résine sur le contraste d'indice effectif du milieu.

Afin de faciliter l'observation et la caractérisation des structures, ainsi que pour mieux comprendre les effets des variations des différents paramètres sur le processus de fabrication, nous avons pris des images MEB au microscope électronique à balayage (SEM, système Raith Pioneer). Ces images, prises sous un angle de 45° par rapport à l'échantillon, nous permettent de vérifier les dimensions des motifs.

L'optimisation d'un processus qui comprend plusieurs étapes et plusieurs paramètres peut être complexe, car la modification d'un paramètre peut nécessiter l'optimisation des autres paramètres, étant donné que tous les paramètres sont interdépendants. Par exemple, une modification du recuit peut entraîner une modification de la dose optimale et du temps de développement. Il n'est pas possible de faire varier un seul paramètre à la fois. Dans ce contexte, un plan d'expérience serait idéal pour réduire le nombre d'expériences. Bien que nous n'ayons pas mis en place un tel plan, nous avons réussi à dissocier les effets des différentes étapes. Cela a été réalisé en maintenant constant l'épaisseur de la couche d'ITO à 140 nm et en effectuant un test de dose pour chaque modification de paramètre, c'est-à-dire que sur un même échantillon (subissant les mêmes conditions de processus) la dose est variée (dessin de plusieurs structures identiques avec des doses différentes).

Nous avons ainsi réussi à optimiser les principales étapes qui influencent le résultat de la structuration, notamment l'épaisseur de la résine (épaisseur de la structure), l'étape de recuit et l'étape de développement. Le critère de qualité à améliorer pour notre application est le contraste de la résine. Nous cherchons à maximiser le contraste de la résine pour deux raisons principales :

- Obtenir des flancs verticaux dans la résine, afin d'éviter les pertes par diffraction lors de la caractérisation ;
- Minimiser les effets de proximité qui se produisent pendant l'étape d'insolation en raison de la taille et de la densité des motifs. Une résine trop sensible sera sensible aux électrons rétrodiffusés, tandis qu'une résine contrastée ne sera pas sensible à ces électrons rétrodiffusés.

Cependant, nous allons optimiser les trois paramètres suivants :

- La vitesse et le temps de dépôt (*Spin Coating*) ;
- Le temps de recuit ;
- Le temps de développement.

Nous devons optimiser ces paramètres des différentes étapes du procédé complet pour obtenir, après développement, une résine d'environ 60 nm d'épaisseur, structurée avec les motifs des cavités DFB d'ordres mixtes.

3.3.2. Optimisation du procédé de fabrication avec la résine négative HSQ (Fox-16)

3.3.2.1. Epaisseur de la résine

La résine HSQ liquide citée auparavant, est déposée sur un substrat de verre/ITO par enduction centrifuge (ou « *spin-coating* »). Le principe consiste à déposer, à la pipette, une petite quantité de résine sur le substrat et à étaler par centrifugation à la tournette sur la totalité de la surface par sa mise en rotation à une vitesse de dépôt contrôlée (voir figure 3.3.2). Dans cette étape, le mouvement de rotation permet l'étalement de la résine sur la surface du substrat. Une phase de rotation uniforme à grande vitesse permet une diminution de l'épaisseur de la résine.

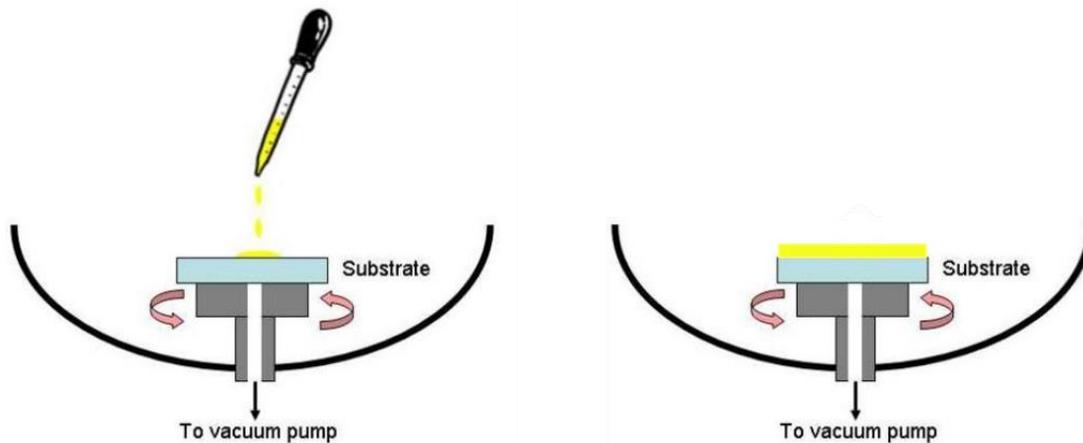


Figure 3.3.2: Principe d'enrésinement

Après l'enrésinement, la couche de résine électro-sensible est immédiatement soumise à la chaleur afin d'éliminer les solvants résiduels par évaporation. Nous parlons de pré-recuit. Le recuit des substrats s'effectue sur une plaque chauffante stabilisée en température. Le temps de recuit de la résine est fixé dans un premier temps à 10 minutes à 85°C. L'optimisation du temps de recuit fera l'objet du paragraphe suivant en évaluant son impact sur les réseaux fabriqués.

Le choix de la résine a été discuté. La résine HSQ a été retenue pour la lithographie électronique dans nos études. Dans ce contexte, des études ont été réalisées par l'équipe PON dans le cadre de la thèse de J. Solard [102] qui indiquent une épaisseur de cette résine HSQ (Fox- 16) de 300 nm à une vitesse de dépôt de 6000 tour/minute pendant une minute, puis un recuit de 10 minutes à 85°C.

Afin de réduire davantage l'épaisseur de la résine, une bibliographie sur les traitements de la résine HSQ mince nous a guidée à choisir les paramètres de dilution, de dépôt et de recuit. En effet, plusieurs articles précisent que la dilution a pour effet de diminuer l'épaisseur de la résine [106], [109]. Certains proposent des procédés avec une dilution avec le solvant MIBK pour atteindre des épaisseurs entre 20 et 200 nm [107]. L'article de

St. Trellenkamp *et al.* [110, p. 25] préconise, quant à lui, la dilution avec un rapport de 1:0,75 pour une épaisseur de 120 nm.

Nous présenterons les principaux essais regroupés dans le tableau 3.3.1. Des mesures de l'épaisseur ont été faites à l'aide d'un profilomètre disponible à la salle blanche CPN2 de l'USPN, révélant une variation significative de l'épaisseur de la résine en fonction de la concentration de dilution, même avec une vitesse de dépôt identique. Les substrats utilisés pour ces mesures sont des substrats de verre de 17 mm x 25 mm recouvert de 140 nm d'ITO.

Tableau 3.3.1: Paramètres des essais pour l'étape d'optimisation de l'épaisseur de la résine HSQ liquide (Fox -16) et valeurs des épaisseurs par profilomètre.

Résine	Solvant	Concentration de dilution <i>HSQ:MIBK</i>	Vitesse de dépôt pendant 1 minute (tour/min)	Recuit à 85 °C (minutes)	Epaisseur mesurée (nm)
HSQ Fox-16	-	-	1000	10	781
			2000	10	547
			4000	10	400
			6000	10	318
HSQ Fox-16	MIBK	1:0.75	4000	10	180
			6000	10	131
HSQ Fox-16	MIBK	1:1	4000	10	138
			6000	10	107
HSQ Fox-16	MIBK	1:2	4000	10	65
			6000	10	44

Les mesures d'épaisseur mettent en évidence que l'absence de dilution, associée à une augmentation de la vitesse de dépôt, ne permet pas d'atteindre l'épaisseur requise. En revanche, les expériences avec des solutions diluées confirment qu'une concentration plus élevée de solvant dans la solution de résine conduit à une diminution de l'épaisseur. Ces expériences aboutissent à des cavités d'une épaisseur de 60 nm, obtenues à une vitesse de dépôt de 4000 tours/minute pendant une minute et une concentration avec un rapport HSQ:MIBK = 1:2.

3.3.2.2. Température et temps de recuit

Dans cette section, nous aborderons la question de la température et le temps de recuit nécessaires pour obtenir des réseaux visibles au microscope électronique à balayage MEB après insolation. Pour ce faire, nous présenterons les principaux essais regroupés dans le tableau 3.3.2 basés sur la bibliographie concernant l'utilisation de la résine HSQ.

Il est intéressant de noter que différents articles ont proposé des procédés variés en termes de température et de temps de recuit : certains ont suggéré des recuits à 200°C [111], d'autres ont exploré une plage de température allant de 90°C et 220°C [112]. L'article de Kim *et al.* [113] préconise, quant à lui, la réalisation d'un recuit de 2 minutes à 195°C. Par ailleurs, plusieurs études ont souligné que le recuit a pour effet d'augmenter la sensibilité de la résine. Par contre, certains auteurs ont proposé de supprimer cette étape afin d'améliorer le contraste de la résine [114], [115], [116].

Nous nous sommes principalement appuyés sur les travaux de thèse abordés par J. Solard au sein de notre équipe [102]. Dans sa thèse, un recuit optimal a été utilisé à 85°C pendant 5 minutes, avec une épaisseur de 300 nm. C'est pourquoi nous avons choisi de partir d'une température de 85°C et varier le temps de recuit pour étudier son influence sur l'épaisseur de la résine. Nous avons également essayé avec une température plus élevée pour comprendre son effet sur les motifs insolés.

Tableau 3.3.2 : Paramètres des essais pour l'étape de recuit.

Etapes	Paramètres	
Dépôt de la résine Spin Coating	Résine utilisée	HSQ liquide (Fox-16)
	Vitesse de dépôt	4000 tour/min pendant 1 min
	Epaisseur de la résine	60 nm
Pré-recuit	Essai 1	Pas de recuit
	Essai 2	2 minutes à 85°C
	Essai 3	5 minutes à 85°C
	Essai 4	10 minutes à 85°C
	Essai 5	10 minutes à 150°C
Lithographie électronique	Taille de champ	200 µm x 200 µm
	Vitesse d'accélération	30 kV
	Diamètre du diaphragme	15 µm
	Distance de travail	6,5 mm
	Courant	Entre 60 et 90 pA
	Dose d'exposition	De 400 à 1300 µC/cm ²
Développement	Solution de développement	MFCD26 :H ₂ O + NaCl (1 :1, 4% NaCl)
	Temps de développement	5 minutes

Les observations MEB après l'étape de développement nous montrent les résultats de chaque essai. L'absence de recuit, bien que permettant d'obtenir un contraste optimal, entraîne le décollement de la résine lors de l'étape de développement. En effet, les motifs disparaissent après développement. Lorsque nous augmentons le temps de recuit à 2 minutes, aucun changement significatif ne se produit ; cette durée de recuit s'avère insuffisante et conduit également au décollement de la résine après développement.

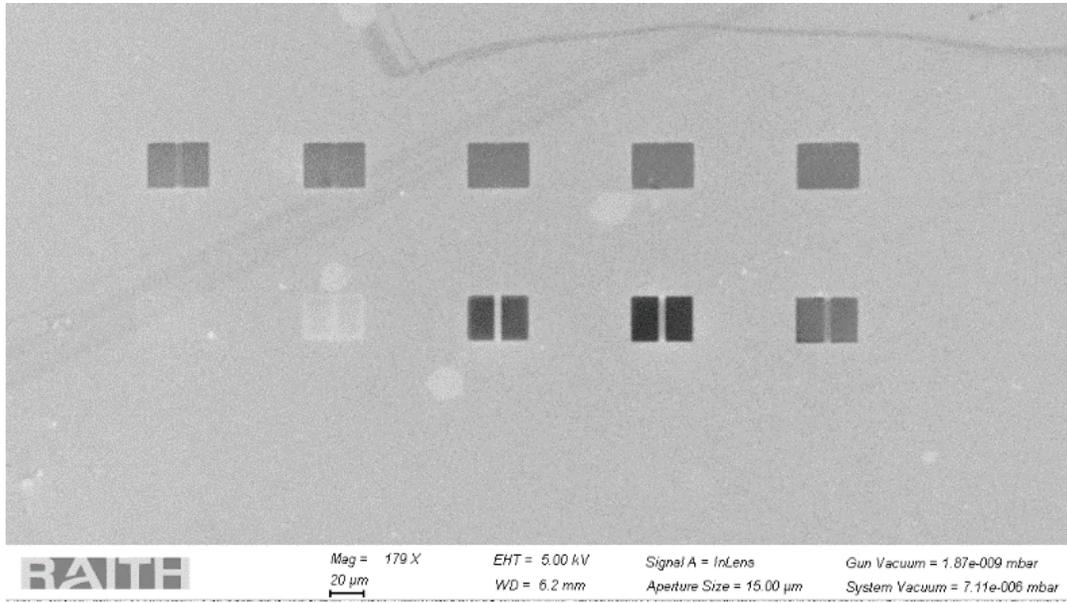


Figure 3.3.3 : Image MEB de la matrice de cavités après un recuit de 5 minutes à une température de 85 °C

Cependant, à partir d'un temps de recuit de 5 minutes, on observe par le MEB l'apparition des différents motifs insolés sous forme d'une matrice de cavités, correspondant aux différentes doses d'insolation (voir figure 3.3.3). Pour certaines doses, nous distinguons la séparation des 3 réseaux (deux réseaux d'ordre 1 et un réseau d'ordre 2 au milieu).

Afin d'évaluer l'effet de la durée de recuit, nous avons réalisé des mesures d'épaisseur à l'aide d'un profilomètre pour chaque essai. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.3.3.

Tableau 3.3.3 : Valeurs des mesures profilomètre obtenues après recuit de la résine pour l'optimisation du temps et de la température de recuit.

Type de recuit	Mesure profilomètre
Pas de recuit	Décollement des structures insolées
2 min à 85°C	Décollement des structures insolées
5 min à 85°C	76,4 nm
10 min à 85°C	65 nm
10 min à 150°C	45 nm

Après les différents essais, nous en avons conclu qu'il est nécessaire de recuire la résine pour éviter qu'elle ne se décolle lors de l'étape de développement. Le temps et la température de recuit dépendent de l'épaisseur de la résine et de la taille des motifs. Pour notre application, les paramètres idéaux pour le recuit sont de 10 min à 85°C, en pré-

recuit. Si le recuit n'est pas suffisant, la résine se décolle, tandis que qu'un recuit trop élevé entraîne une diminution de l'épaisseur.

3.3.2.3. Temps de développement

Tout comme l'étape de recuit, nous nous sommes appuyés sur la littérature scientifique [102] pour définir les valeurs des paramètres à faire varier pour l'étape de développement. Les différents essais sont détaillés dans le tableau 3.3.4. Notre choix s'est porté sur une solution de développeur composée de MFCD26:H₂O + NaCl, avec une concentration de 1:1 et 4%. En effet, l'ajout du sel (NaCl) dans la solution de développement MFCD dilué avec de l'eau, améliore par conséquent le contraste de la résine HSQ [102].

Tableau 3.3.4 : Paramètres des procédés pour l'étape de développement.

Etapes	Paramètres	
Dépôt de la résine Spin Coating	Résine utilisée	HSQ liquide (Fox-16)
	Vitesse de dépôt	4000 tour/min
	Epaisseur de la résine	60 nm
Pré-recuit	Temps et température	10 min à 85°C
Lithographie électronique	Taille de champ	200 µm x 200 µm
	Vitesse d'accélération	30 kV
	Diamètre du diaphragme	15 µm
	Distance de travail	6,5 mm
	Courant	Entre 60 et 90 pA
	Dose d'exposition	De 400 à 1300 µC/cm ²
Développement	Solution de développement	MFCD26 :H ₂ O + NaCl (1 :1, 4% NaCl)
	Temps de développement	2 minutes
		5 minutes
		8 minutes
		10 minutes

Le temps d'immersion a été minutieusement optimisé, variant de 2 à 10 minutes. A chaque essai, des images MEB ont été prises sur les réseaux d'ordre 1 et 2 afin de vérifier

si le développement avait été correctement effectué, c'est-à-dire si nous pouvions visualiser la couche d'ITO à travers nos motifs.

Les résultats sont instructifs : un temps de développement de 2 et 5 minutes (voir Figure 3.3.4 (a) et (b) respectivement) se révèle insuffisant, la résine exposée, censée se développer, est toujours présente sur les motifs. Par contre, un temps de 10 min est excessif (la résine se décolle complètement du substrat). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un temps de développement de 8 min (Figure 3.3.4 (c)), où les motifs sont bien développés et où la couche d'ITO est clairement visible à travers la résine.

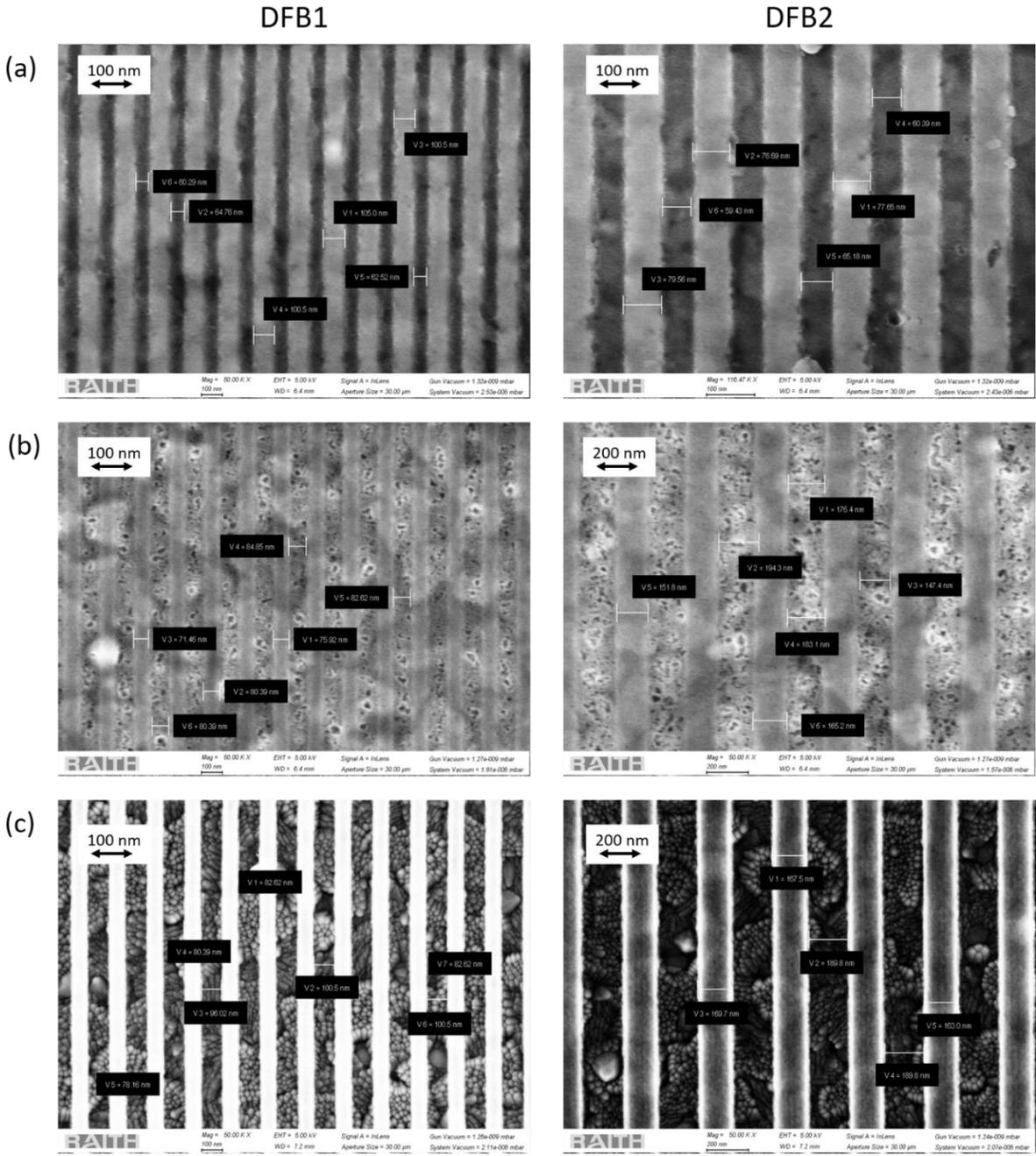


Figure 3.3.4 : Image MEB des motifs insolés à une dose de $700 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour l'optimisation de l'étape de développement pour un temps de développement : (a) 2 minutes, (b) 5 minutes et (c) 8 minutes. La première colonne représente le réseau d'ordre 1 et la deuxième colonne le réseau d'ordre 2.

3.3.2.4. Dose optimale

Après avoir optimisé tous les paramètres du processus de fabrication des cavités, tels que l'enrésinement (*spin coating*), le recuit et le développement, nous nous penchons désormais sur l'identification de la dose optimale. Cette étape cruciale consiste à varier la dose d'insolation tout en maintenant les autres paramètres constants. Plus précisément, nous dessinons plusieurs structures identiques, une matrice de structure, sur un même échantillon, chacune avec une dose différente.

Rappelons que la période du réseau d'ordre 1 constitué d'un pas de SiO₂ et l'espacement considéré comme le milieu organique dans notre cas, est de $\Lambda_1 = 190 \text{ nm}$ avec $d_{\text{SiO}_2} = d_{\text{org}} = 95 \text{ nm}$ et la période d'ordre 2 est de $\Lambda_2 = 380 \text{ nm}$ avec $d_{\text{SiO}_2} = d_{\text{org}} = 190 \text{ nm}$, avec un duty cycle de 50%.

En fixant les paramètres idéaux pour nos applications, tels que présentés dans le tableau 3.3.5, nous avons fait varier la dose d'insolation de 400 à 1300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. La figure 3.3.5 illustre les images MEB avec les mesures des pas obtenues pour certaines doses (entre 720 et 780 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) offrant des valeurs de pas proches.

Tableau 3.3.5 : Paramètres des essais pour l'étape de développement.

Etapes	Paramètres	
Dépôt de la résine <i>Spin coating</i>	Résine utilisée	HSQ liquide (Fox-16)
	Vitesse de dépôt	4000 tour/min
	Epaisseur de la résine	60 nm
Pré-recuit	Temps et température	10 min à 85°C
Lithographie électronique	Taille de champ	200 μm x 200 μm
	Vitesse d'accélération	30 kV
	Diamètre du diaphragme	15 μm
	Distance de travail	6,5 mm
	Courant	Entre 60 et 90 pA
Développement	Dose d'exposition	De 400 à 1300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
	Solution de développement	MFCD26 :H ₂ O + NaCl (1 :1, 4% NaCl)
	Temps de développement	10 minutes

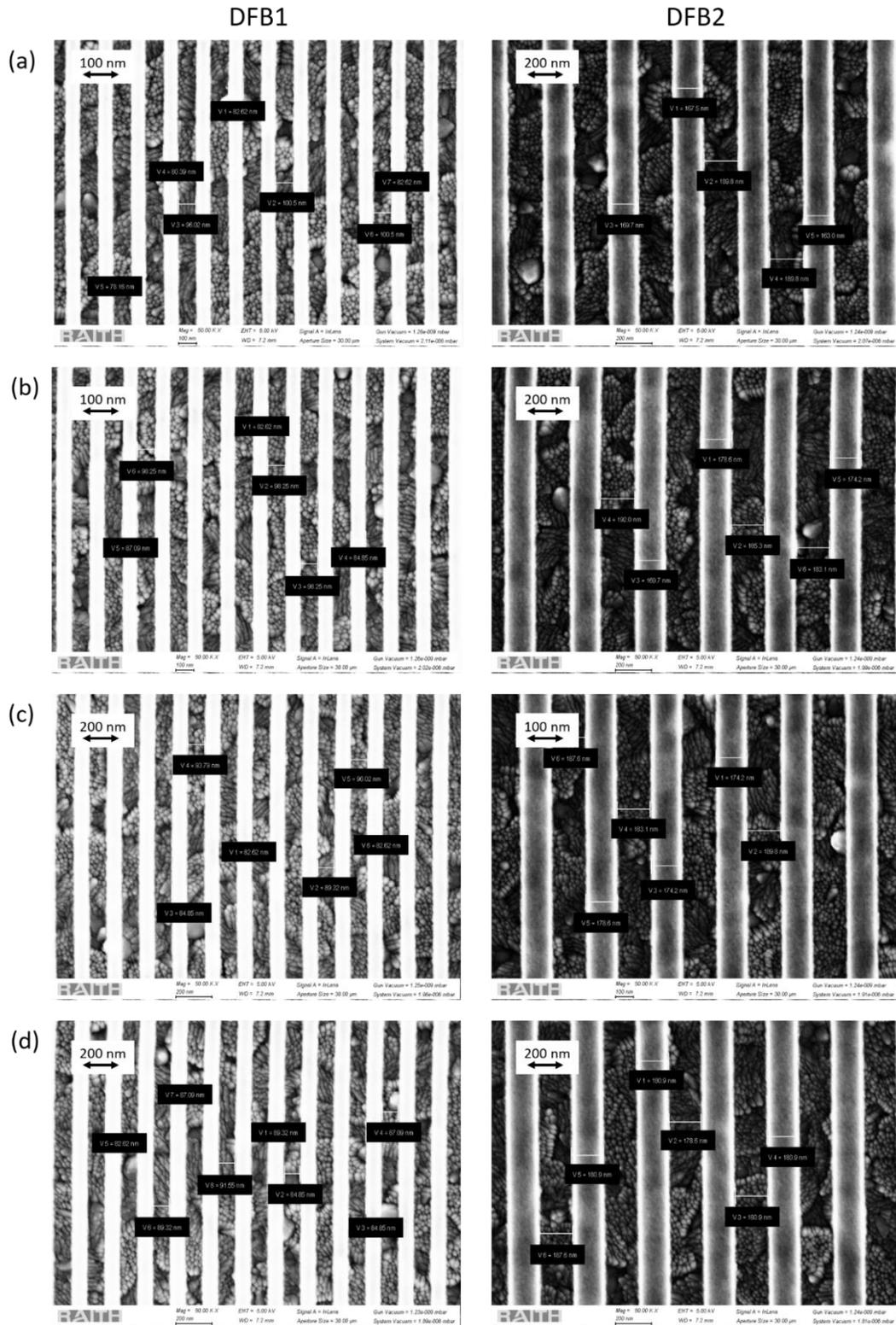


Figure 3.3.5 : Image MEB du test de dose pour l'identification de la dose optimale du réseau d'ordre 1 et 2 à une dose de : (a) 720 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, (b) 740 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, (c) 760 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ et (d) 780 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que la dose optimale est de $740 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Cette valeur offre les dimensions adéquates à un écart relatif de 5% (écart entre la valeur calculée et la valeur mesurée sur les images MEB). Cette incertitude observée peut être attribuée aux incertitudes géométriques induites par la fabrication, en particulier, la résolution du microscope optique à balayage d'environ 5%.

Une image MEB d'une des structures fabriquées par notre processus, réalisée cette fois-ci avec un porte échantillon rotatif, est représentée sur la figure 3.3.6. Cette image met en évidence les trois réseaux constituant notre cavité, à savoir, les deux réseaux d'ordre 1 de chaque côté, ainsi que le réseau d'ordre 2 au milieu, tous bien développés.

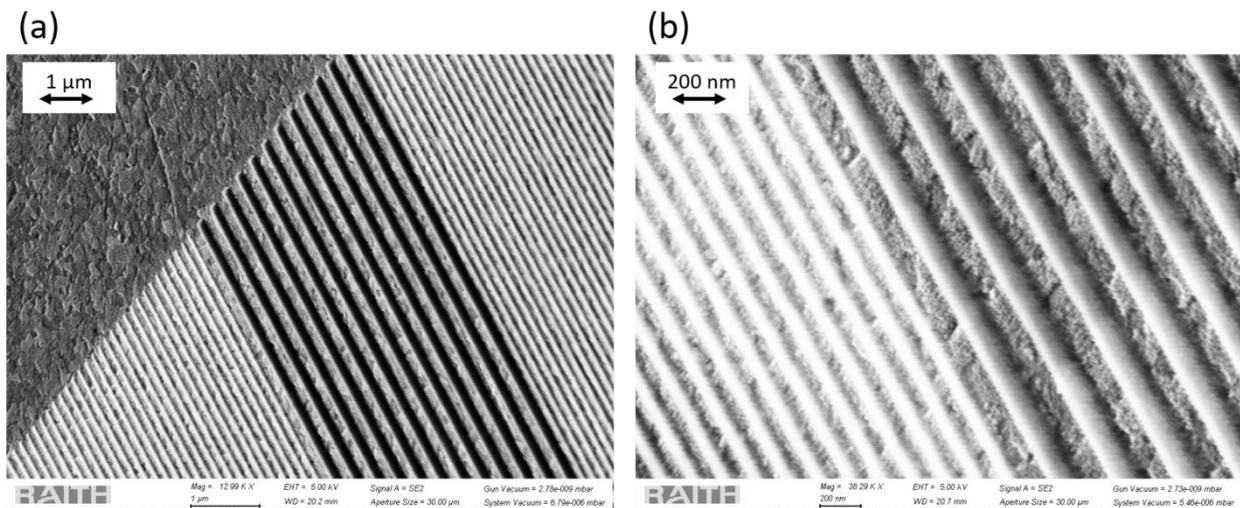


Figure 3.3.6 : Image MEB d'une structure avec une dose de $740 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ sur un porte échantillon rotatif à un grossissement de : (a) 13K X et (b) 40K X.

Ces résultats constituent une validation prometteuse de notre approche. Cependant, notre objectif ultime est d'obtenir un effet laser en utilisant ces cavités. Pour y parvenir, nous devons dans la prochaine étape, déposer notre milieu à gain (le matériau organique) sur ces structures. Ensuite, nous caractériserons optiquement le composant pour confirmer l'accord entre la longueur d'onde de résonance de la cavité et l'émission du matériau organique.

3.4. Dépôt des matériaux organiques

Une étape intermédiaire vers la réalisation de la diode laser organique est d'étudier la réponse spectrale sous pompage optique de la cavité fabriquée (DFB d'ordres mixtes) contenant une couche organique à gain. Cette section détaille les choix des matériaux organiques ainsi que la technique de dépôt nécessaire. Le choix de la couche organique, qui constitue notre milieu à gain, porte essentiellement sur deux aspects :

- La longueur d'onde d'émission intrinsèque du matériau organique : cette caractéristique de la couche organique doit permettre d'accorder son émission à la longueur d'onde de résonance de la cavité ;

- La technique de dépôt utilisée : il s'agit de choisir entre deux méthodes de dépôt, notamment le *spin coating* (ou *dip coating*), et l'évaporation sous vide.

3.4.1. Choix du matériau organique

Les matériaux semi-conducteurs organiques adaptés à l'obtention de l'effet laser se classent essentiellement en deux groupes : les polymères et les matériaux à petite masse molaire (ou petites molécules).

Les avancés spectaculaires dans le domaine des diodes électroluminescentes organiques (OLED) sont principalement dues à l'utilisation des petites molécules organiques semi-conductrices. Toutefois, un problème courant des organiques est leur tendance à interagir entre eux, ce qui conduit au phénomène d'extinction (*quenching*) des excitons singulets (*singulet-singulet quenching*). Ce mécanisme de perte réduit d'une manière directe l'efficacité de fluorescence de ces matériaux. Pour pallier ce problème, une méthode consiste à éloigner physiquement les molécules émettrices les unes des autres dans la couche active. Cette séparation des molécules est obtenue en introduisant le dopant (les molécules émettrices) dans une matrice hôte. Les molécules de la matrice agissent comme des bras espaceurs dans la structure moléculaire afin d'isoler les molécules dopantes. Ce système « *Guest : Host* » contient généralement moins de 5% de concentration de dopant. Dans ce type de structure, le matériau hôte (*Host*) tient un rôle actif dans le processus laser. En effet, il absorbe le rayonnement du pompage optique et transfère son énergie aux molécules émettrices (le dopant) *via* un mécanisme de transfert d'énergie de type Förster, détaillé dans le chapitre 1, paragraphe 1.2.3.2.1.1). Pour concevoir un système « *guest : host* » efficace, il est essentiel de respecter deux critères clés pour garantir un transfert d'énergie optimal entre les molécules de la matrice « *Guest* » et celles du dopant « *Host* » :

- Correspondance spectrale : Le spectre d'émission de la molécule hôte doit se chevaucher avec le spectre d'absorption du dopant. Un chevauchement significatif entre ces deux spectres augmente l'efficacité du transfert d'énergie ;
- Concentration optimale du dopant : La concentration du dopant doit être bien ajustée. Une faible concentration rend le transfert d'énergie peu efficace, tandis qu'une concentration élevée peut provoquer une extinction accrue des excitons (*singlet-singlet quenching*) réduisant ainsi la performance lumineuse.

Parmi les matériaux organiques les plus couramment utilisés dans les lasers en pompage optique [30], [117], ainsi que dans le domaine des OLED [118], se trouve le système Guest-Host Alq3 :DCM2. Dans le cadre de cette thèse, nous le choisissons comme matériau de référence. Ce système est composé d'une matrice à base d'Alq3 (Tris (8-hydroxyquinolinato) aluminium) et un dopant à base de DCM2 (4(dicyanométhylène) -2-méthyl -6-(p-diméthylaminostyryl) -4H-pyran).

La figure 3.4.1 représente les spectres d'absorption et d'émission des matériaux Alq3 et DCM2 à un dopage de 2 %. Il est évident que le spectre d'émission de l'Alq3 se chevauche efficacement avec le spectre d'absorption du DCM2. Après une excitation optique des

molécules d'Alq3, l'énergie est transférée aux molécules de DCM2 de manière non radiative par un transfert de Förster. Suite à ce transfert, les molécules de dopant émettent loin de la zone d'absorption de l'Alq3, ce qui entraîne une augmentation du décalage de Stokes. Cela permet de réduire l'absorption du milieu à gain à la longueur d'onde de résonance souhaitée entre 600 nm et 700 nm. Les structures moléculaires des deux composés, Alq3 et DCM2 sont également présentées sur la figure 3.4.1.

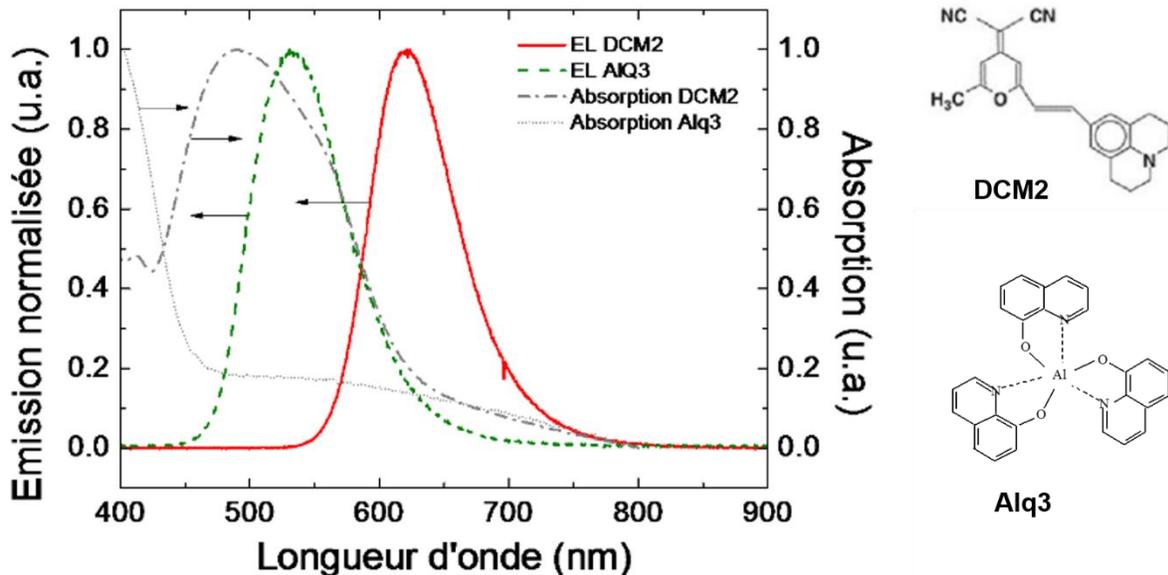


Figure 3.4.1 : Spectres d'émission et d'absorption de l'Alq3 et du DCM2 respectivement [17].

3.4.2. Choix de la technique de dépôt des matériaux organiques

3.4.2.1. Technique d'évaporation sous vide

La technique d'évaporation sous vide, également connue sous le nom d'évaporation thermique, est une méthode couramment utilisée pour déposer des petites molécules organiques. Elle consiste à chauffer le matériau à déposer sous vide, où la température et la pression sont optimisées pour favoriser son évaporation ou sa sublimation. La matière évaporée se condense à l'état solide sur le substrat pour former une couche mince. Grâce au vide secondaire poussé du bâti, les particules possèdent un libre parcours moyen très élevé, supérieur à la distance entre le creuset et l'échantillon. Cela permet aux particules de se déposer sur le substrat avec peu de collisions, conservant leur énergie cinétique initiale, ce qui favorise un dépôt anisotrope.

Le bâti utilisé pour évaporer les matériaux organiques est présenté sur la figure 3.4.2 (a). Les matériaux à évaporer, sous forme de poudre, sont chargés dans des creusets situés dans la partie inférieure, appelés « creusets organiques » (voir Figure 3.4.2 (b)). Les creusets métalliques sont, quant à eux, réservés à l'évaporation de métaux tels que l'aluminium, qui sert de cathode dans une OLED. Le système comprend également un

plateau fixe « G » et trois plateaux rotatifs motorisés, qui peuvent accueillir des masques d'évaporation pour créer des motifs avec une précision millimétrique :

- Un plateau « S » avec deux portes substrats de chaque côté de l'axe du manipulateur ;
- Un plateau « M » porte-masque avec 8 ensembles de masques ;
- Un plateau « C » avec des caches interchangeables offrant 4 positions différentes.

Les échantillons sont placés sur les portes échantillons en partie haute du bâti.

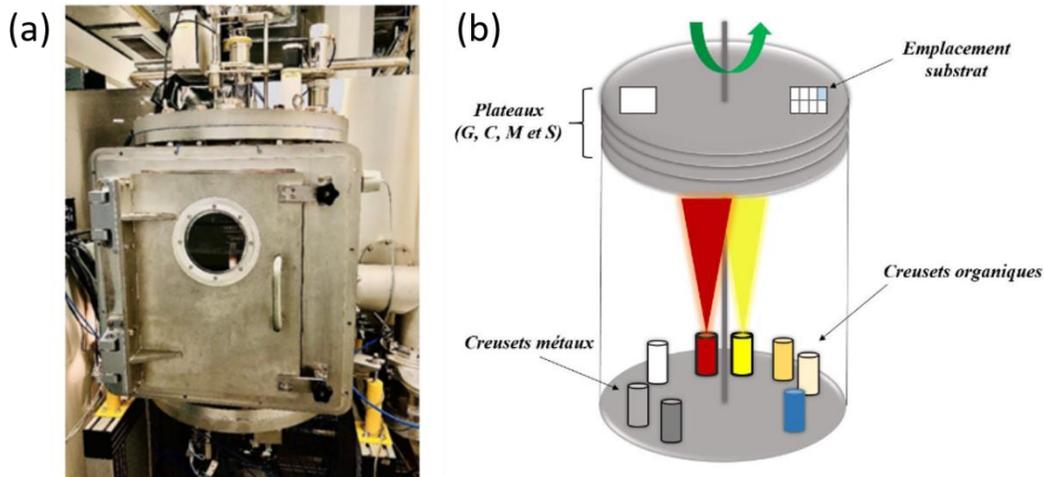


Figure 3.4.2: Technique d'évaporation sous vide (a) Photographie du bâti d'évaporation sous vide des matériaux organiques (b) Schéma de principe d'un bâti d'évaporation.

Après avoir établi un vide secondaire dans l'enceinte (à une pression de 10^{-7} mbar), les deux matériaux sont chauffés. L'Alq3 s'évapore à environ 230°C et le DCM2 vers 110°C . ces températures sont ajustées pour atteindre les vitesses de dépôt souhaitées. Pour mesurer ces vitesses, deux balances à quartz sont utilisées. Une fois le cache de protection des échantillons retiré, le chauffage est maintenu jusqu'à l'obtention de l'épaisseur souhaitée.

3.4.2.2. Choix du pourcentage de dopage du DCM2 dans la matrice d'Alq3

Afin d'optimiser le taux de dopage du DCM2 dans la matrice d'Alq3, nous avons réalisé différentes couches actives d'Alq3 d'épaisseur 180 nm, en variant les concentrations de DCM2 de 1 % à 4 %.

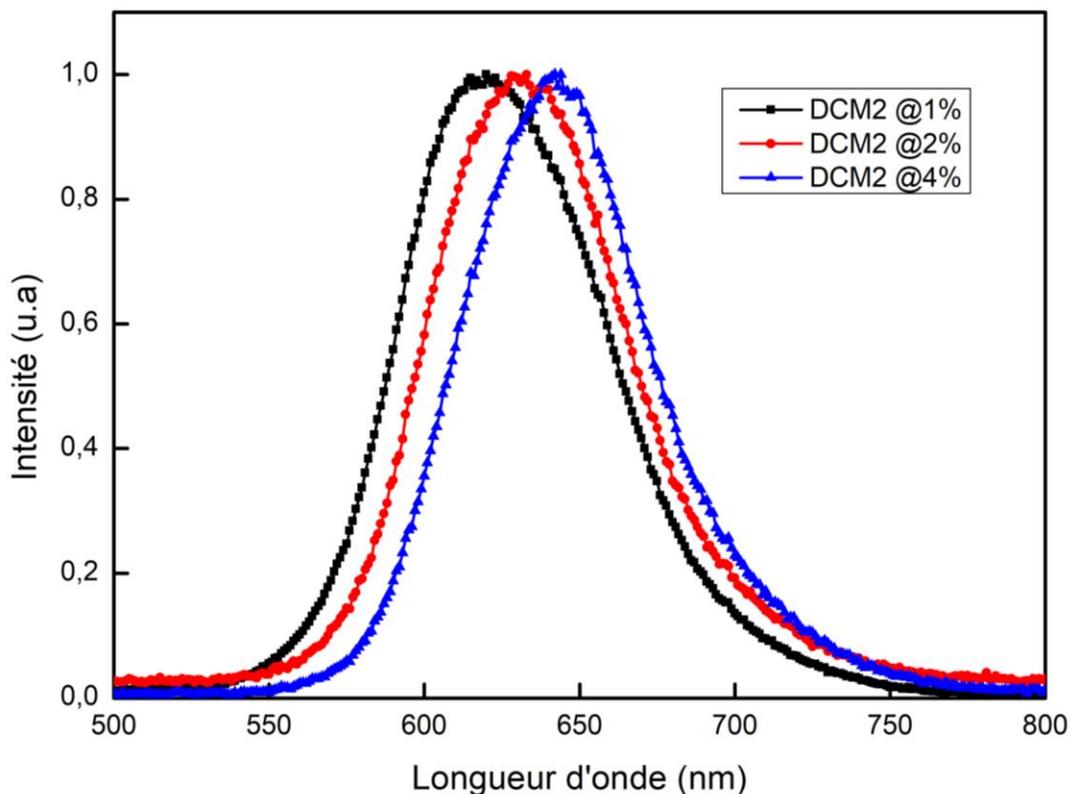


Figure 3.4.3 : Spectre de photoluminescence de la couche d'Alq3 selon le pourcentage de dopage du DCM2 @X%.

La figure 3.4.3 présente les spectres de photoluminescence mesurés pour ces couches active d'Alq3 avec les différentes concentrations de DCM2. On remarque qu'une concentration de 1 % est suffisante pour inhiber l'émission verte provenant de l'Alq3. L'émission lumineuse provient uniquement des molécules de DCM2. On observe également que plus le taux de dopage du DCM2 est élevé, plus le spectre se décale vers des longueurs d'onde plus élevées. Le phénomène de décalage vers le rouge du spectre d'émission du DCM2 a été décrit pour la première fois par Bulovic *et al.* [32]. Ce décalage d'énergie est expliqué par l'autopolarisation des molécules dopantes, résultant d'interactions de type dipôle/dipôle. En d'autres termes, à mesure que la concentration de molécules dopantes augmente, plus ces molécules sont proches, et plus le champ électrique local augmente entre elles. Selon Bulovic *et al.*, cette perturbation du champ électrique décale le spectre d'émission du DCM2 vers des énergies plus faibles.

3.4.2.3. OLED à base d'Alq3:DCM2

L'objectif de cette thèse est de transformer une OLED en OLD (Organic laser diode) sous excitation électrique. Pour y parvenir, nous étudions l'impact des matériaux choisis dans cette réalisation. Dans ce paragraphe, notre étude porte sur une hétéro-structure OLED basée sur la matrice Alq3:DCM2 à 2%, hors cavité. Les figures 3.4.4 (a) et (b)

représentent, respectivement, la structure complète de l'hétéro-structure et le diagramme de bandes de l'OLED réalisée.

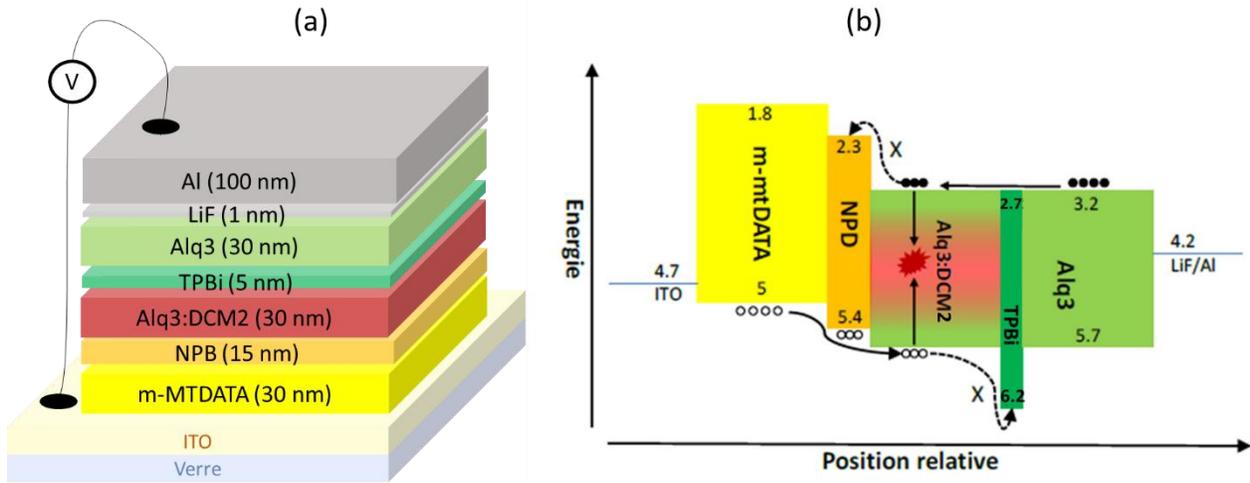


Figure 3.4.4 : (a) Représentation en couche superposée de l'hétéro-structure. (b) Diagramme énergétique.

L'OLED est composée des couches suivantes (dans l'ordre) :

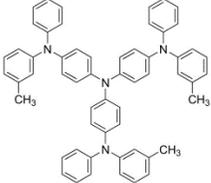
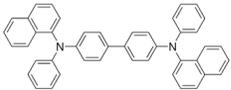
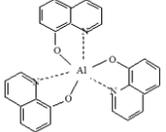
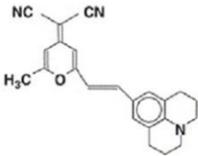
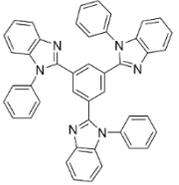
- **Couche d'injection de trous (HIL) :** Cette couche de 30 nm, est constituée de 4,4',4''-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine(m-MTDATA). Les trous dans cette couche ont une mobilité μ_h élevée, environ de $1,5 \cdot 10^{-5}$ à $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, bien supérieure à celle des électrons μ_e environ de $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [119]. Cette couche réduit la barrière de potentiel rencontrée par les trous et facilite leur injection dans la couche de transport avec des niveaux d'énergies LUMO et HOMO de 1,8 eV et 5 eV respectivement.
- **Couche de transport des trous (HTL) :** La couche HTL composée de 15 nm de N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (NPB). Elle a un niveau d'énergie HOMO de 5,6 eV. Les trous dans cette couche ont une mobilité μ_h de $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [120]. Cette couche réduit la barrière de potentiel rencontrée et facilite l'injection de trous dans la couche émettrice.
- **Couche d'émission (EML) :** La couche EML a été décrite dans le paragraphe 1.6.1 qui s'agit d'une matrice d'Alq3:DCM2 à un dopage de 2%.
- **Couche de blocage des trous (HBL) :** La couche HBL est une fine couche de 5 nm de 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1H-benzimidazole) (TPBi). Ces molécules sont couramment utilisées dans les dispositifs car elles ont une faible affinité électronique ($\chi \sim 2,7 \text{ eV}$) et une grande énergie d'ionisation ($IE \sim 6,2 -$

6,7 eV) [121]. Ces caractéristiques assurent d'excellentes propriétés de blocage des trous, meilleures que celles des molécules d'Alq3.

- **Couche de transport des électrons (ETL) :** La couche ETL est composée de 30 nm de molécules d'Alq3. Les niveaux HOMO et LUMO de cette couche ont des énergies respectives de 5,7 – 5,9 eV et 3,2 eV respectivement. Les mobilités des porteurs sont typiquement de $\mu_h = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour les trous et $\mu_e = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour les électrons [121], ce qui assure un meilleur équilibre des densités de charges dans le dispositif. La plupart des couches de transport utilisées ont des affinités χ inférieures ou égales à 3,2 eV [121], cela correspond au niveau LUMO de la couche d'émission dans la majorité des dispositifs émettant dans le rouge et le vert. De plus, la haute température de cristallisation de l'Alq3 ($T_c > 150^\circ\text{C}$) améliore la stabilité et la durabilité du dispositif.
- **Cathode :** La couche est constituée d'une fine couche de 1 nm de fluorure de lithium (LiF). Celle-ci améliore le mécanisme d'injection des électrons grâce à la formation de dipôles à l'interface organique-cathode [119], [122]. Enfin, nous terminons par le dépôt d'environ 100 nm d'Aluminium à travers le masque de cathode.

Le tableau 3.4.1 rapporte la liste des matériaux organiques utilisés, ainsi que leur structure moléculaire et leurs niveaux HOMO-LUMO.

Tableau 3.4.1 : Matériaux et composés utilisés dans l'hétéro-structure organique.

Nom complet	Abréviation	Formule topologique	LUMO-HOMO ou ϕ_M^{**}	Application
4,4',4''-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine	m-MTDATA		1.8 eV – 5 eV	HIL
N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine	NPB		2.3eV – 5.4 eV	HTL
Tris-(8_hydroxyquinoline)aluminium	Alq3		3.2 eV – 5.7 eV	EL (Host) et ETL
[2-methyl-6-[2-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]quinolizin-9-yl)ethenyl]-4Hpyran-4-ylidene] propane-dinitrile	DCM2			EL (Guest)
2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1H-benzimidazole)	TPBi		6.2 eV – 2.7 eV	HBL
Fluorure de lithium	LiF	-	-	
Aluminium	Al	-	4.06 – 4.26 eV	Cathode
Indium Tin Oxide	ITO	-	4.17 – 4.78 eV	Anode

** ϕ_M représente le travail de sortie

La surface totale des OLEDs fabriquées est de 4 mm x 1,5 mm.

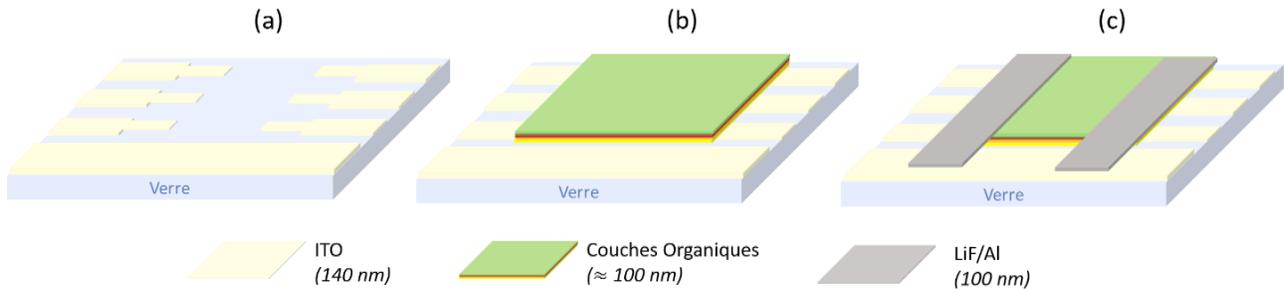


Figure 3.4.5 : a) Substrat verre/ ITO gravé. b) Dépôt des différentes couches organiques. c) Structure finale de l'échantillon après le dépôt de la cathode (six OLEDs sur le même échantillon)

La fabrication des OLED consiste en plusieurs étapes, comme illustré sur la figure 3.4.5. Voici un résumé de ces étapes :

- (a) Le substrat en verre est recouvert d'une fine couche d'ITO (140 nm). Cette couche est gravée pour assurer les contacts métalliques et éviter les court-circuits entre l'anode d'ITO et la cathode d'aluminium ;
- (b) Ensuite, les différentes couches organiques sont déposées sur presque toute la surface de l'échantillon ;
- (c) Enfin, la dernière étape consiste en le dépôt de la cathode métallique (généralement l'Al).

Pour évaluer la qualité du composant, nous avons effectué une mesure de qualification. Cette caractérisation consiste à mesurer le courant et la luminance de l'OLED pour différentes amplitudes d'excitation à l'aide d'un source-mètre et d'un puissance-mètre optique. Elle permet notamment de détecter d'éventuels court-circuits causés par des effets de bord pendant le processus de fabrication. Ces courants de court-circuit présentent une caractéristique linéaire symétrique autour de la tension nulle.

La figure 3.4.6 représente la caractéristique IVL mesurée. Pour éviter tout risque de destruction du composant, la tension d'excitation est limitée à 14 V. Cette caractéristique est bien conforme à celle d'une OLED normale, bien que les électrodes soient structurées. L'OLED émet effectivement de la lumière dès l'apparition d'un courant, avec une tension seuil d'environ 7 V.

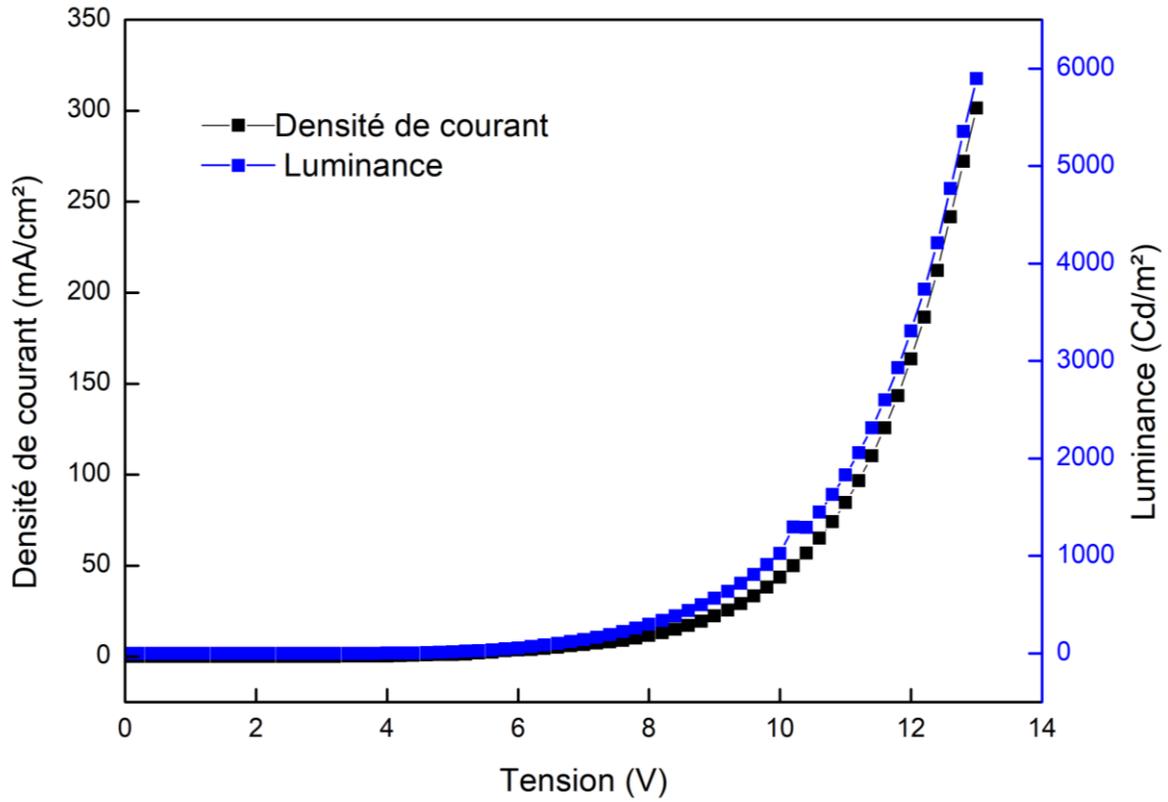


Figure 3.4.6 : Caractéristique courant – Luminance / tension et de l’OLED en régime continu

Le spectre d’émission, représenté sur la figure 3.4.7 révèle une émission dans le rouge centré sur 620 nm, ce qui correspond bien au spectre du milieu émetteur utilisé (l’Alq3 dopé DCM2 à 2%).

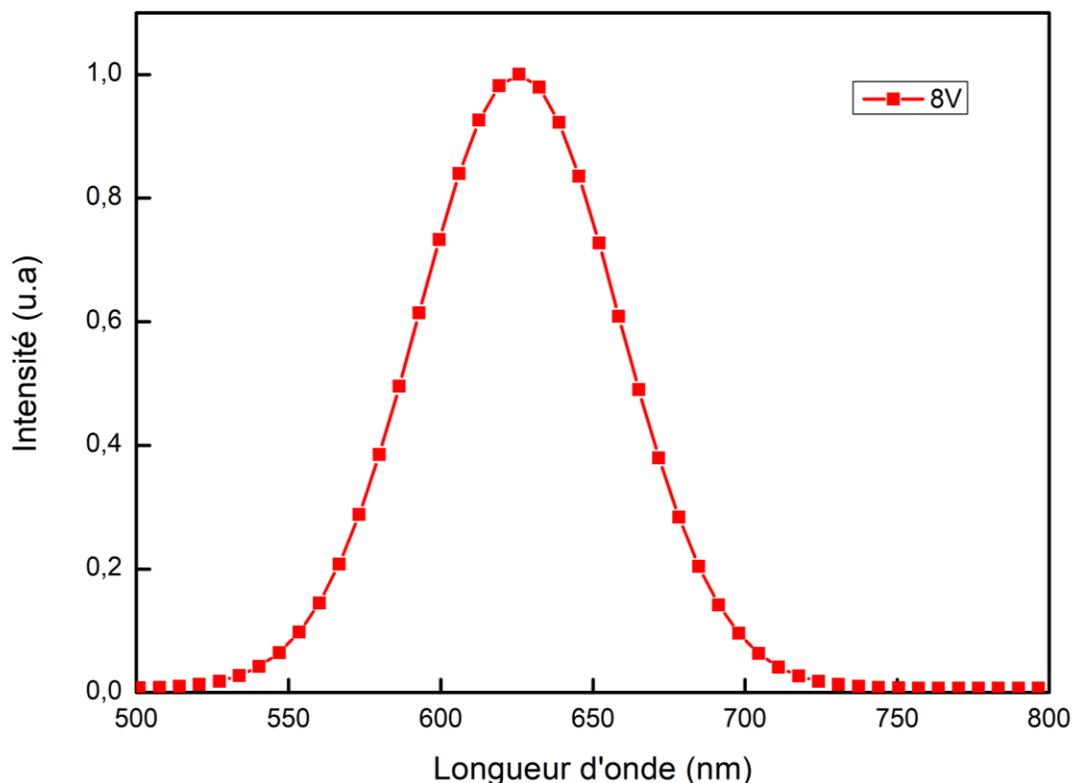


Figure 3.4.7 : Spectre d'électroluminescence de l'OLED : m-MTDATA(30 nm) / NPB(15 nm) / Alq3DCM2@2% (30 nm) / TPBi (5 nm)/ Alq3(30nm) / Lif(1 nm) / Al(100 nm).

3.5. Etude de l'émission d'un matériau organique dans la cavité sous pompage optique

Le but de cette partie est l'obtention de l'effet laser sous pompage optique avec les cavités fabriquées. Cet effet est conditionné par plusieurs facteurs. L'un de ces facteurs est l'accord entre l'émission du matériau organique et la résonance de la cavité.

Un autre facteur majeur jouant sur l'obtention de l'effet laser est le facteur de qualité de la cavité. Ce dernier dépend de la configuration de la cavité, notamment de l'indice du matériau constituant la cavité et de la géométrie des réseaux qui la composent. Ce facteur a été calculé à l'aide des modélisations et des simulations numériques du chapitre 2. Dans cette section, nous avons déposé une couche d'Alq3 :DCM2 (2%) d'épaisseur 200 nm (épaisseur optimale déterminée pas simulation dans le chapitre 2 dans le paragraphe 2.3.3.1.2) et nous visons à exciter notre composant afin d'obtenir l'effet laser.

3.5.1. Présentation du banc de caractérisation active

Pour caractériser nos échantillons qui seront décrits dans le paragraphe 3.5.2, nous avons utilisé le banc expérimental présenté sur la figure 3.5.1 qui permet une mesure active de la photoluminescence. Il s'agit, notamment, de caractériser la réponse spectrale de la cavité DFB d'ordres mixtes avec le matériau à gain organique choisi. Comme illustré sur

la figure 3.5.1, les cavités DFB sont excitées optiquement par un laser Nd:YAG (en régime impulsif) triplé en fréquence à une longueur d'onde de 355 nm. Deux filtres (visible et IR) permettent de filtrer la lumière résiduelle à 532 nm et 1024 nm. Une lame $\lambda/2$ associée à un cube polariseur permettent de polariser horizontalement la lumière incidente et servent également d'atténuateur. Une lame de verre est intercalée pour envoyer une partie du faisceau sur un détecteur pour mesurer l'énergie de pompe. Le faisceau laser est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un objectif (x20) avec une ouverture numérique de 0,45, formant ainsi un spot d'un diamètre de 146 μm .

La matrice d'Alq3 absorbe le faisceau laser à 355 nm et transfère l'énergie par le mécanisme de Förster au dopant DCM2 qui émet entre 600 et 650 nm.

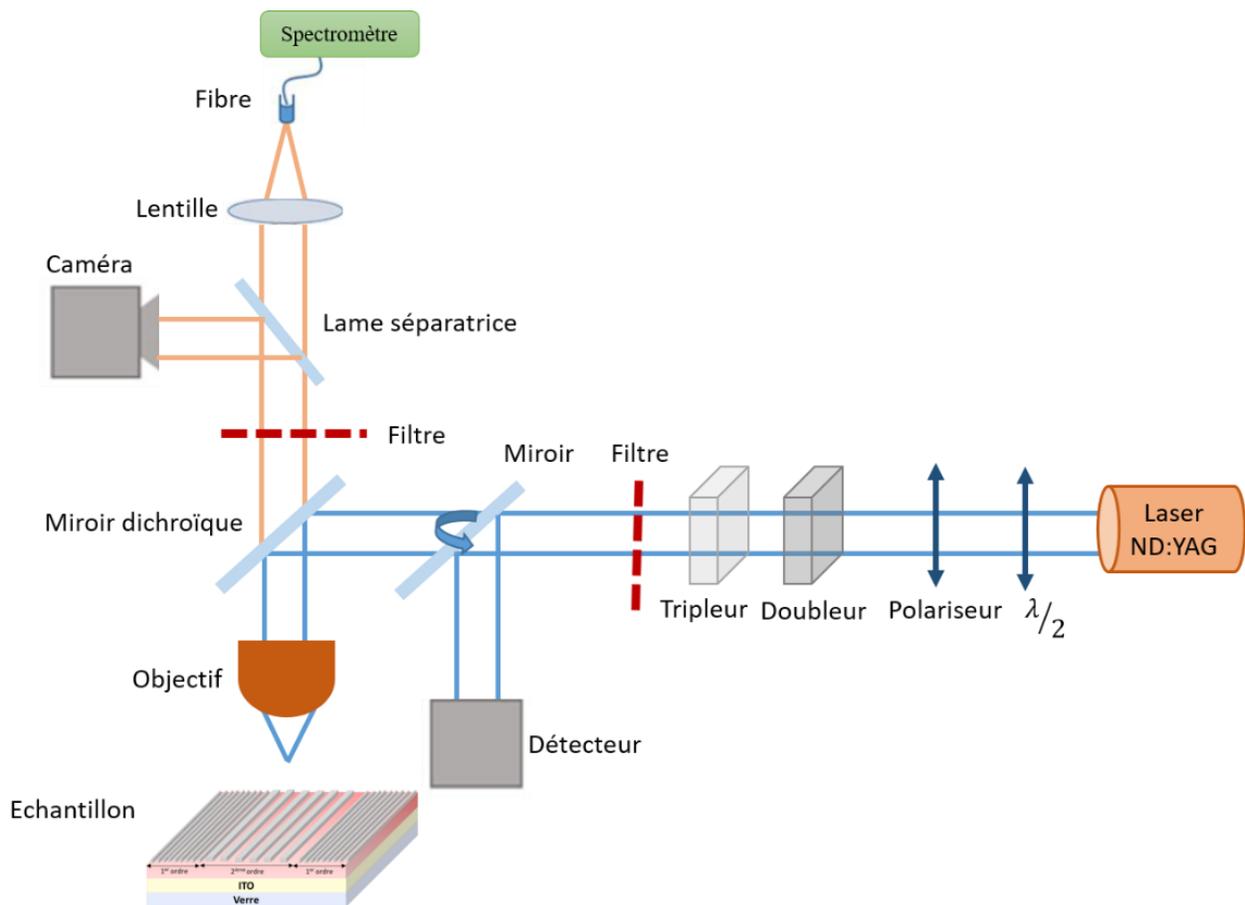


Figure 3.5.1 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la réalisation du pompage optique des cavités DFB d'ordres mixtes.

La luminescence est collectée par le même objectif de microscope à l'aide d'un trou de 5 μm puis dirigée sur un miroir dichroïque associé à un filtre de fluorescence qui permet de couper le faisceau à 355 nm et récupérer uniquement la lumière visible correspondant à l'émission de l'organique dans une fibre de diamètre 105 μm . Une partie du faisceau est envoyée sur une caméra CCD qui permet d'observer l'échantillon, le positionnement du spot laser d'excitation sur la cavité et la vérification de l'alignement entre l'excitation et la

détection. L'autre partie du faisceau est envoyée sur un spectromètre à réseau (USB 2000+, *Ocean Optics*) dont la résolution spectrale est de 4,5 nm.

3.5.2. Présentation de l'échantillon à caractériser

Dans cette partie, nous présenterons deux types d'échantillons utilisés dans notre étude. Les échantillons se distinguent par l'épaisseur de la couche de SiO₂ : l'un possède une couche épaisse de 300 nm et l'autre une couche plus fine de 60 nm. Cette variation d'épaisseur a été spécifiquement choisie pour étudier son effet sur la réponse spectrale des cavités en pompage optique. Comme démontré dans le chapitre 2 (section 2.4.2), ces deux épaisseurs représentent les conditions optimales pour maximiser le contraste d'indice, ainsi de maximiser le facteur de qualité de la cavité.

1. Échantillon avec cavité épaisse (300 nm)

Sur un substrat de verre recouvert de 140 nm d'ITO, 70 motifs ont été fabriqués par lithographie électronique dans une résine négative HSQ de 300 nm d'épaisseur. Ces motifs sont répartis en une matrice de 10 lignes et 7 colonnes, correspondant à différentes géométries et doses d'irradiation, comme le montre la figure 3.5.2.

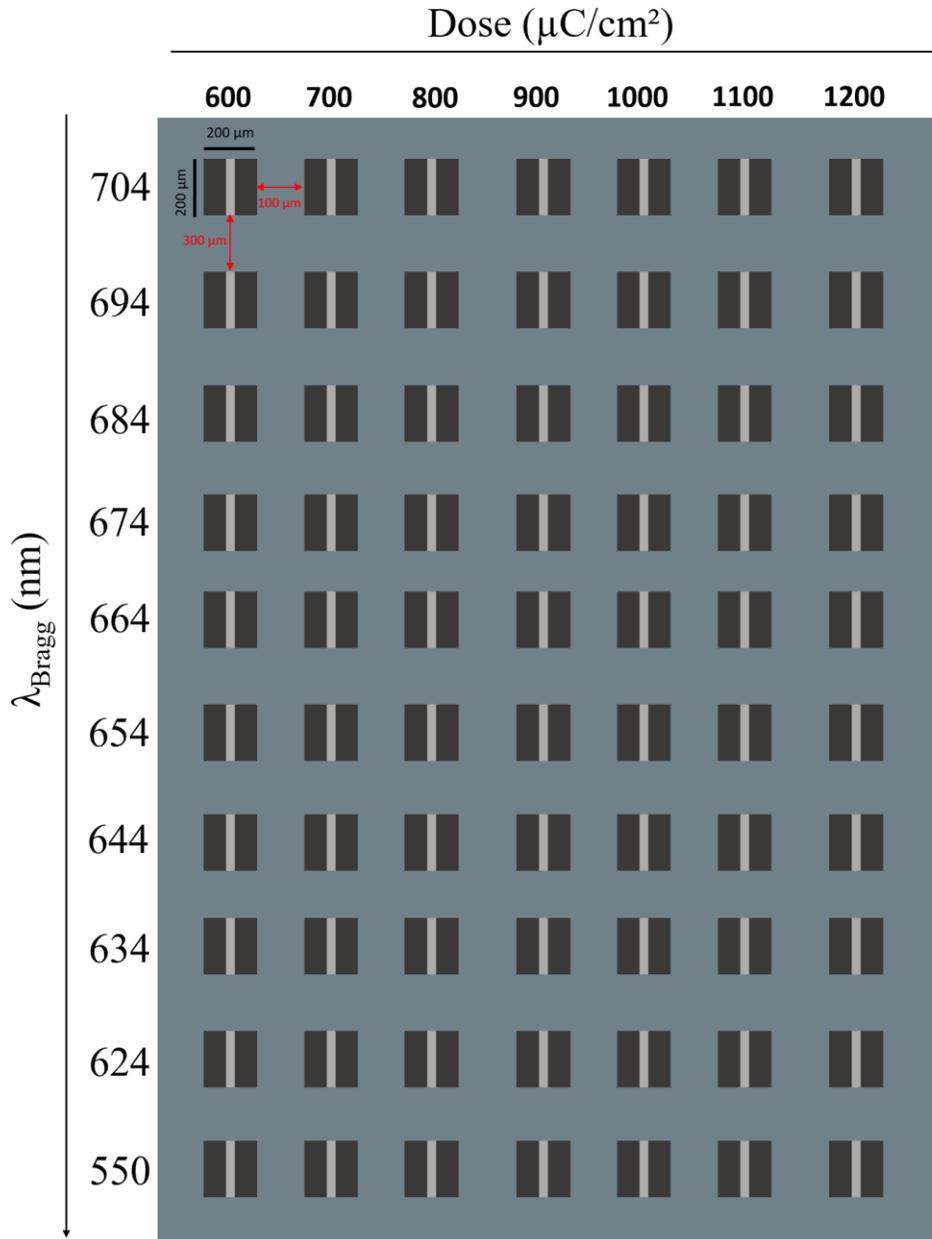


Figure 3.5.2 : Matrice des cavités avec différentes doses et différentes géométries pour une épaisseur de SiO_2 de 300 nm.

Chaque structure est répétée tous les 100 μm horizontalement et tous les 300 μm verticalement. La longueur d'onde nominale du réseau constituant chaque cavité est calculée par l'équation de la condition de Bragg. Avec une incertitude sur l'indice effectif du milieu, la longueur de Bragg varie entre $550 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{Bragg}} \leq 704 \text{ nm}$. Et la dose varie entre $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \leq \text{Dose} \leq 1200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Le milieu à gain déposé sur la matrice de cavité consiste en 200 nm d'Alq3 dopé avec $\sim 2\%$ de DCM2.

2. Échantillon avec cavité mince (60 nm)

Un autre ensemble de motifs a été lithographié sur un substrat de verre également recouvert de 140 nm d'ITO, utilisant la même résine HSQ de seulement 60 nm. Ces motifs sont répartis en 42 motifs sont de 6 lignes et 7 colonnes, correspondant à six géométries différentes et sept doses différentes, illustrées sur la figure 3.5.3. La longueur de Bragg varie entre 598 nm et 630 nm, ajustée selon l'indice effectif, avec des doses allant de 400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ à 1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. L'effet de la variation de la dose sur la géométrie des motifs et la longueur d'onde de résonance est également étudié, en tenant compte de l'augmentation de la largeur des fractions de HSQ due à la diffusion des électrons. Le milieu à gain est identique à celui de l'échantillon précédent, pour une émission spontanée maximale proche de 602 nm. Les longueurs d'onde de résonance sont données dans la première colonne du tableau 3.5.1.

Tableau 3.5.1 : Dimensions des fractions des deux empilements constituant la cavité DFB d'ordres mixtes.

λ_{Bragg} (nm)	Duty cycle (%)	N_{eff}	d_{SiO_2} (nm)	d_{Org} (nm)	$2d_{\text{SiO}_2}$ (nm)	$2d_{\text{Org}}$ (nm)
598	40	1,660	76	114	152	228
604	45	1,642	86	105	171	209
611	50	1,625	95	95	190	190
618	55	1,607	105	86	209	171
624	60	1,590	114	76	228	152
630	65	1,572	124	67	247	133

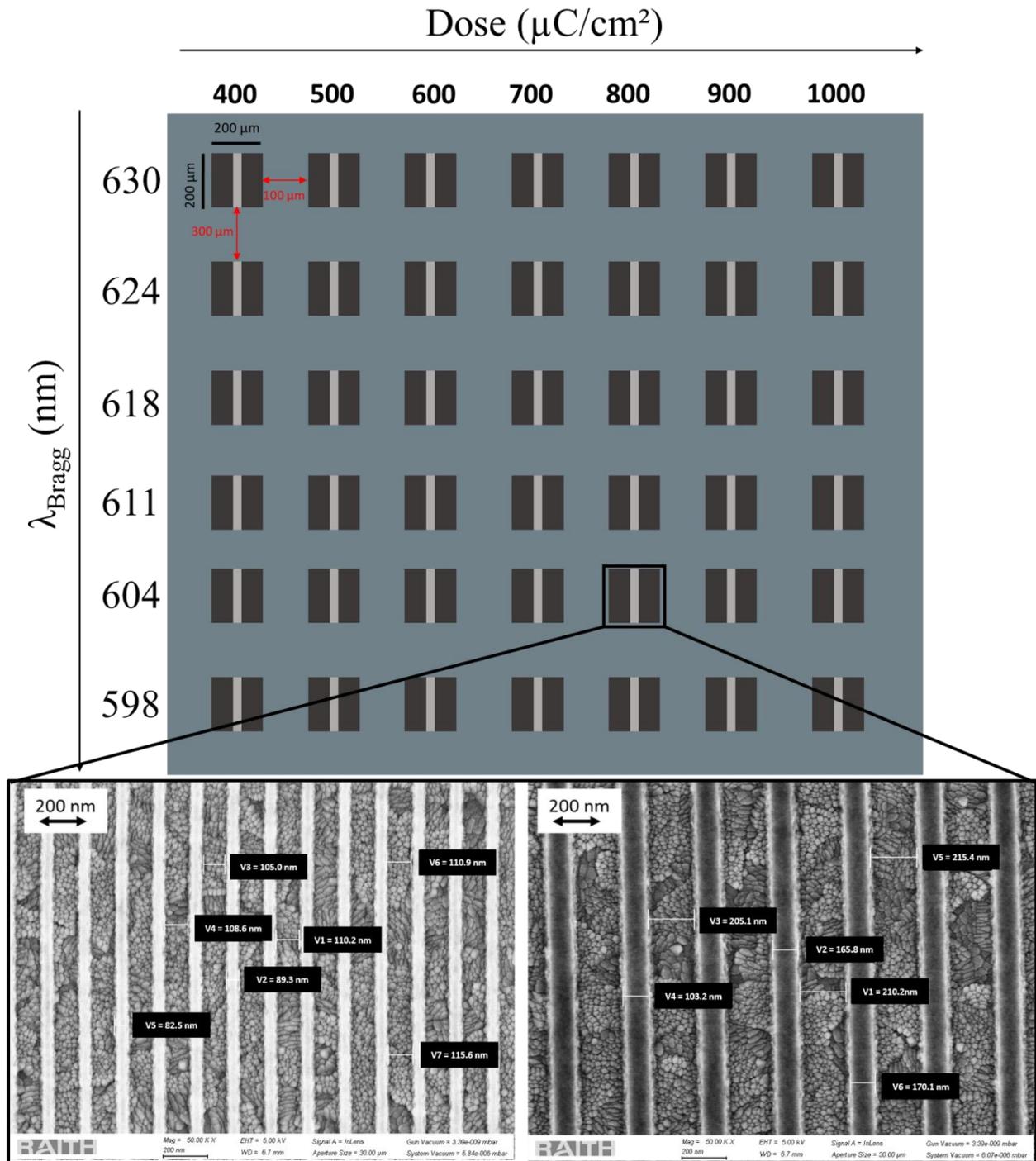


Figure 3.5.3 : Matrice des cavités avec différentes doses et différentes géométries pour une épaisseur de SiO_2 de 300 nm. Deux photos MEB correspondant à (gauche) réseau d'ordre 1 et (droite) réseau d'ordre 2 composant la cavité DFB d'ordres mixtes.

3.5.3. Résultats et interprétations

3.5.3.1. Caractérisation des cavités épaisses

Nous avons entrepris l'excitation des cavités d'épaisseur de 300 nm au moyen d'une source laser à 355 nm, avec différentes énergies de pompe.

Les spectres collectés à différentes énergies de pompe sont présentés sur la figure 3.5.4. Nos résultats expérimentaux indiquent que l'émission spontanée en dehors de la cavité du milieu à gain Alq3:DCM2 se produit à 553 nm au lieu des 620 nm attendus. Cette déviation dans la longueur d'onde d'émission du milieu organique est due à une erreur expérimentale qui a résulté en une concentration plus faible de DCM2 dans la matrice Alq3. Par conséquent, nous observons principalement l'émission dans le vert provenant de la couche d'Alq3 au lieu de celle provenant du dopant DCM2 (dans le rouge). Nous nous sommes alors concentrés uniquement sur la cavité dont la réponse est la plus proche de celle du milieu organique ainsi déposé. Il convient de noter qu'une déviation relative de 6% entre la longueur d'onde de Bragg nominale de la cavité calculée à l'aide de l'équation (2.14) et la longueur d'onde de résonance expérimentale (la longueur d'onde d'émission de la cavité) a été observée dans les travaux précédents [123]. Cette déviation observée peut être attribuée aux incertitudes géométriques induites par la fabrication, mais aussi aux incertitudes des indices effectifs qui ont probablement été sous-estimés. En conséquence, nous avons choisi de nous concentrer sur la ligne de cavités avec la longueur d'onde nominale la plus proche, qui est de 550 nm. En tenant compte de la déviation observée de 6%, nous avons visé une réponse de cavité autour de 585 nm. Sur les différents spectres de la figure 3.5.4, nous observons l'émergence d'un pic avec des longueurs d'onde d'émission observées variant entre 584,8 nm et 588,96 nm, correspondant à la longueur de cavité estimée.

Le spectre d'émission intrinsèque de la couche d'Alq3:DCM2 sans cavité est présenté sur le même graphique de la figure 3.5.4 afin de comparer le pic d'émission de la couche organique avec et sans la présence de la cavité.

Nous remarquons sur cette figure la présence de trois pics à 519 nm, 551 nm et 586 nm. En observant l'image de la cavité en action dans la figure 3.5.4, nous remarquons les trois zones luminescentes qui couvrent la cavité DFB2. Deux zones bordant les DFB1 qui présentent une émission rouge, et une troisième centrée dans le DFB2 et qui présente une émission verte. Pour rappel, le DFB2 sert à diffracter la lumière à l'intérieur de la cavité vers l'extérieur. Dans le cas d'une émission stimulée assurée par les DFB1, cette dernière est diffractée par la DFB2 et en particulier au niveau des premières périodes du DFB2. Nous pensons que les deux zones rouges observées au niveau la frontière du DFB2 correspondent à l'émission rouge guidée et amplifiée dans le DFB1 et diffractée par le DFB2. Cela montre que l'émission rouge observée sur l'image insérée et sur le spectre de fluorescence est la signature du bon fonctionnement de la cavité bien que la couche organique est non adapté à l'émission laser (le dopage de DCM2 est très faible et donc très peu des molécule rouges). L'émission verte dans le DFB2 est probablement due à la diffraction de la lumière émise par la couche organique qui est diffractée sur des

angles inclinés par rapport à la normale et qui vérifie la condition de Bragg (sur ces longueurs d'ondes dans le vert). Cependant, l'émission ne présente pas de rétrécissement spectral en augmentant l'énergie de pompe jusqu'à la destruction du milieu organique.

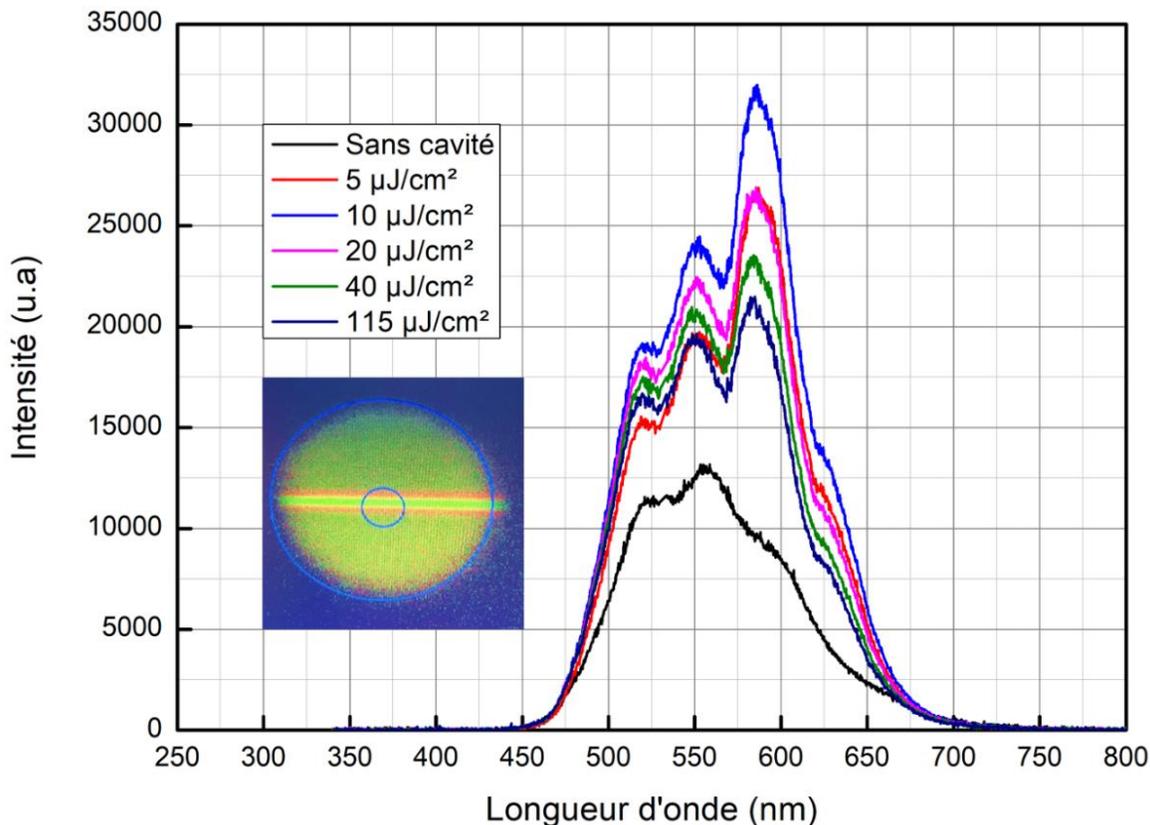


Figure 3.5.4 : Spectres d'émission du DCM2 dans la cavité à une longueur d'onde nominale 550 nm et une dose de 1100 µC/cm².

La figure 3.5.5 montre l'énergie de sortie de la même cavité (550 nm à 1100 µC/cm²) mesurée en fonction de l'énergie de pompe. Cette figure a révélé un plateau de saturation de l'émission spontanée aux alentours de 500 µJ/cm². Cette saturation est probablement due à la dégradation thermique de la couche organique sous l'effet d'un pompage optique intense.

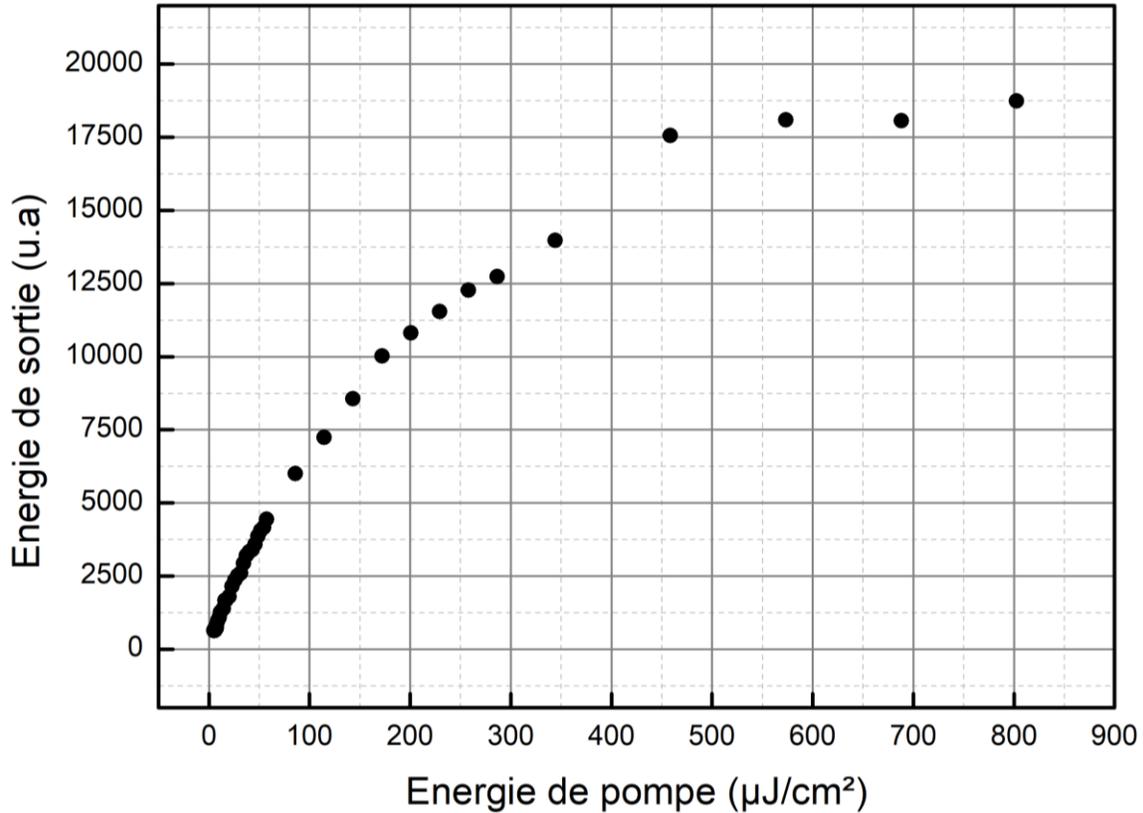


Figure 3.5.5 : Energie de sortie en fonction de l'énergie de pompe pour la cavité centrée à une longueur d'onde nominale 550 nm et une dose de 1200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Nous nous sommes également intéressés par la cavité résonnant à une longueur d'onde proche de 620 nm qui correspond au pic d'émission de la molécule DCM2. La figure 3.5.6 présente le spectre d'émission d'une cavité centrée à 620 nm et qui a été fabriquée en utilisant une dose de 1100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Les spectres d'émission montrent l'apparition d'un pic de fluorescence autour de cette longueur d'onde de fonctionnement de la cavité à 620 nm. Le niveau de puissance de ce pic reste relativement faible à cause de la faible concentration de la molécule DCM2. L'émission à 620 nm est loin de toute émission qui pourrait provenir de la molécule d'Alq3 qui présente un spectre d'émission très large qui couvrirait, même légèrement, les autres pics d'émission inférieurs à 620 nm.

Certes le pic à 620 nm ne permet pas de dire qu'un effet laser, ou une émission stimulée, a eu lieu dans nos structures photoniques mais, néanmoins, valide les procédés de fabrications de la cavité DFB2. En effet, l'absence de l'effet laser est principalement attribuée à des imperfections dans la manipulation durant le dépôt de la structure *guest-host* du Alq3:DCM2. Les défauts survenus au cours de cette étape critique peuvent influencer de manière significative la longueur d'onde d'émission du milieu à gain évitant ainsi l'accord avec la longueur d'onde nominale de la cavité.

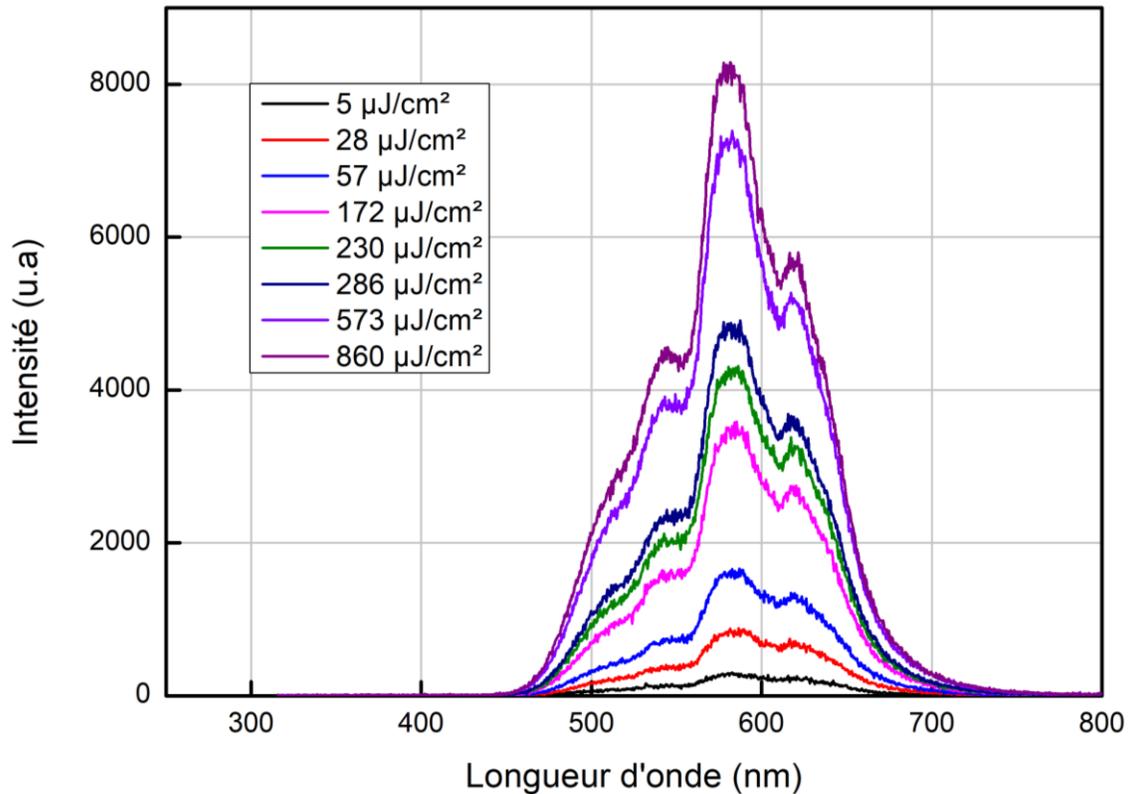


Figure 3.5.6 : Spectres d'émission du DCM2 dans la cavité à une longueur d'onde nominale 624 nm et une dose de 1100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Cela démontre que, malgré les aléas de la manipulation, les structures réalisées possèdent les caractéristiques optiques attendues et sont fonctionnelles. La maîtrise des étapes de fabrication et de caractérisation est donc primordiale pour progresser dans l'optimisation des performances des cavités organiques et leur utilisation dans des applications optoélectroniques avancées.

3.5.3.2. Caractérisation des cavités minces

Comme a été évoquée dans le chapitre 2, malgré l'intérêt des cavités épaisses qui permettrait d'avoir un facteur de confinement dans le milieu organique plus important et donc un facteur de qualité plus fort et un seuil plus faible, à l'heure actuelle ces cavités plus épaisses posent un problème quant à leur compatibilité avec le pompage optique. En effet, des structures trop profondes (ou une rugosité trop importante) pourraient compromettre la continuité de l'électrode supérieure et donc l'acheminement de charge dans le milieu organique sur la totalité de la surface active. D'ailleurs, la démonstration de l'effet stimulé sous pompage électrique fait par le groupe d'Adachi a été faite en utilisant une cavité de 60 nm d'épaisseur. Cela a permis, dans le cas de leurs travaux, d'avoir un maximum de champ optique autour de la zone de recombinaison et donc de maximiser l'émission stimulée des dipôles organiques. Nous avons alors mené des

études préliminaires en fabriquant une matrice de cavités DFB dans une couche de HSQ de 60 nm de la même manière de qui a été fait dans le cas des cavités de 300 nm.

La figure 3.5.7 illustre les spectres d'émission obtenus à différentes énergies de pompage pour une cavité d'une épaisseur de 60 nm, centrée spécifiquement à 604 nm et réalisée avec une dose de 800 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Le spectre du milieu à gain en dehors de la cavité est également présenté sur la figure. Dans cette première étude, nous n'avons pas observé de modification significative sur le spectre d'émission de la cavité par rapport à l'émission du milieu organique en dehors de la cavité. Il est probable qu'un décalage plus important entre la longueur d'onde de résonance à laquelle les cavités ont été conçues et la longueur d'onde de résonance des cavités réalisées soit en cause.

Afin de mieux comprendre le fonctionnement de nos cavités, nous sommes actuellement en train de réaliser un banc expérimental de caractérisation en passif des cavités optiques contenant du milieu organique. Ce banc sera détaillé dans les perspectives de ce manuscrit.

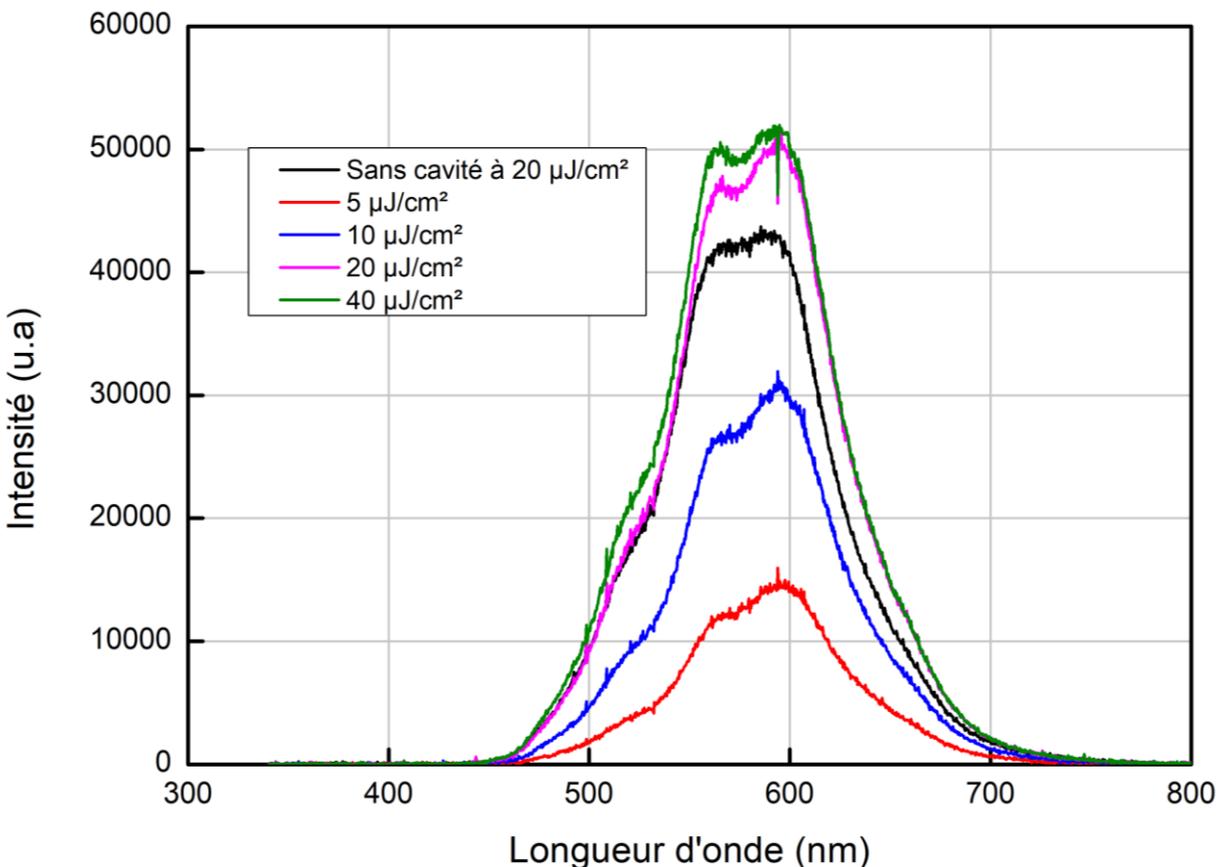


Figure 3.5.7 : Spectres d'émission du DCM2 dans la cavité (d'épaisseur 60 nm) à une longueur d'onde nominale 604 nm et une dose de 800 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

3.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les procédés de fabrication que nous avons développés dans la salle blanche de l'université USPN dans le cadre de cette thèse pour réaliser des cavités DFB 1D d'ordres mixtes. Nous avons optimisé ces procédés pour obtenir des cavités optiques dans une couche de HSQ d'une épaisseur de 60 nm ou d'une épaisseur 300 nm, déposée sur une couche d'ITO de 140 nm. En parallèle, nous avons également développé un banc expérimental basé sur un microscope inversé, offrant une résolution spatiale de l'ordre de 5 μm (en diamètre). Cette résolution spatiale nous permet de détecter l'émission diffractée uniquement du DFB2, ce qui améliore la qualité de la mesure en termes de rapport signal sur bruit (l'émission spontanée provenant du reste de la structure). Les images MEB réalisées montrent que les motifs obtenus correspondent parfaitement aux structures conçues ou attendues.

Ensuite, nous avons déposé sur ces structures le matériau organique Alq3:DCM2, dont la longueur d'onde d'émission se situe autour de 620 nm et qui se caractérise par un coefficient de gain laser élevé. Nous avons réalisé différentes matrices de structures DFB avec une périodicité et une dose différente. Dans le cas de la cavité HSQ d'une épaisseur de 300 nm, l'émission de la cavité montre une modification prometteuse du spectre d'émission du milieu organique, avec l'apparition d'un pic correspondant à la longueur d'onde de résonance de la cavité étudiée. Malgré l'absence de l'effet laser, la présence d'une émission caractéristique indique que les cavités fonctionnent conformément aux attentes théoriques.

Conclusion générale et perspectives

Au terme de ce travail de thèse, nous avons présenté les fondements des semi-conducteurs organiques et des dispositifs OLED, la conception, la simulation numérique, et la fabrication d'une cavité DFB d'ordres mixtes.

Le chapitre 1 a posé les bases théoriques autour de la diode laser organique. Nous avons décrit les semi-conducteurs organiques et les principes de fonctionnement des OLEDs, et introduit les concepts clés des lasers, y compris les différents types d'états excitoniques et polaroniques présents dans le milieu à gain organique, ainsi que les mécanismes de transition radiative et non radiative. Nous avons également exploré diverses architectures de cavités rapportées dans la littérature pour réaliser des lasers organiques en pompage optique. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux cavités DFB d'ordres mixtes particulièrement prometteuses pour deux raisons : premièrement, leur adaptabilité à l'excitation électrique, et deuxièmement, leur capacité à présenter un haut facteur de qualité.

Dans le chapitre 2 nous nous sommes concentrés sur la conception numérique d'une cavité DFB d'ordres mixtes. Cette démarche a permis de déterminer l'épaisseur idéale de la couche d'ITO = 140 nm et celle de la couche organique = 200 nm, maximisant ainsi le facteur de confinement de la lumière $\Gamma = 0,37$. Parallèlement, l'étude sur l'épaisseur de la couche d'ITO a permis d'optimiser le contraste d'indice nécessaire pour maximiser le facteur de qualité du dispositif. Nous avons obtenu un contraste d'indice de $\Delta n = 0,041$ avec une épaisseur de SiO₂ de 300 nm, tandis que pour une épaisseur de SiO₂ de 60 nm, le contraste d'indice était de $\Delta n = 0,031$. Ensuite, nous avons procédé à une étude numérique de la réponse de la cavité DFB d'ordres mixtes à l'aide de la méthode FDTD. La structure de la cavité, composée de réseaux de SiO₂ formant trois sections — deux réseaux du premier ordre séparés par un réseau de diffraction du second ordre — a été ajustée pour confiner efficacement la lumière dans les réseaux DFB1 et l'extraire par des modes diffractifs grâce au réseau DFB2. Les simulations ont montré que la configuration avec 500 périodes du DFB1 et 5 périodes du DFB2, avec un rapport cyclique de 50% et des flancs droits, est optimale et devrait permettre d'atteindre des facteurs de qualité supérieurs à 800.

Dans la première partie du chapitre 3 de ce manuscrit, nous avons détaillé les processus de fabrication utilisés pour réaliser les cavités DFB d'ordres mixtes étudiées numériquement dans le chapitre précédent. La réalisation de ces cavités a nécessité l'utilisation de divers équipements disponibles dans la salle blanche CPN2 de l'université USPN. Ces cavités ont été réalisées sur des substrats d'ITO, où nous avons testé deux couches de résines électro-sensibles HSQ de différentes épaisseurs : 60 nm et 300 nm. Différentes configurations de cavités DFB ont ensuite été réalisées sur ces deux couches de HSQ afin d'optimiser le facteur de qualité et d'ajuster la longueur d'onde de résonance de la cavité à celle de l'émission du milieu à gain organique de Alq₃ : DCM2. Les images

MEB obtenues ont confirmé que les motifs fabriqués correspondaient parfaitement aux designs prévus, validant ainsi les processus de fabrication développés. Un banc expérimental équipé d'un microscope inversé, permettant une résolution spatiale de 5 μm et une résolution spectrale de 0,02 nm, a été monté pour étudier la lumière émise des structures DFB. Bien que l'effet laser n'ait pas été atteint, la modification du spectre d'émission observée, notamment l'apparition d'un pic à la longueur d'onde de résonance de la cavité démontre que les cavités fonctionnent conformément aux prédictions théoriques.

Enfin, bien que l'obtention de l'effet laser reste à atteindre, ce travail, qui a été très chronophage et exigeant en termes d'équipements scientifiques de fabrication et de caractérisation, a abouti à des cavités dont la réponse est en bonne concordance avec les études et les simulations numériques. Ce travail pourrait constituer une étape importante pour des recherches futures au sein de l'équipe et ouvre la voie à de nouvelles expériences pour surmonter les défis restants et aller vers la diode laser organique.

La poursuite de ce travail pourrait concerner trois aspects principaux : une compréhension plus exhaustive des interactions entre les structures constituant la cavité DFB d'ordres mixtes, une optimisation de cette cavité en termes de facteur de qualité, et une meilleure compréhension des interactions complexes au sein des matériaux organiques et de leur impact sur les performances des dispositifs lasers. Cela permettra de définir le milieu à gain organique idéal pour la réalisation de la diode laser organique.

Du point de vue des matériaux, il serait intéressant de développer des méthodes numériques et expérimentales pour mesurer et prédire les paramètres photophysiques des molécules organiques à gain afin d'aboutir à une description complète du fonctionnement du milieu à gain dans une diode laser organique, et produire une « figure de mérite » pour ce milieu à gain. Cette figure de mérite servirait de feuille de route pour les chimistes, indiquant quels éléments sont déterminants pour obtenir des performances maximales en vue de la réalisation d'une diode laser organique. Ce rapprochement inédit est ce que nous proposons de mettre en œuvre dans un nouveau travail de thèse récemment initié au sein de l'équipe PON.

Concernant la cavité DFB d'ordres mixtes, il conviendrait de se focaliser sur le développement de bancs de caractérisation permettant des mesures passives des cavités DFB, soit en mesurant la lumière transmise par la structure photonique, soit la lumière diffractée perpendiculairement à la structure photonique. Ce banc devrait nous permettre de prévenir tout désaccord et mauvais alignement entre la structure DFB d'ordre 1 et la structure DFB d'ordre 2, ainsi qu'avec le spectre d'émission de la molécule organique à gain. Une fois cette problématique résolue, il serait pertinent de tester le pompage électrique en déposant des hétérostructures d'OLED sur les cavités DFB obtenues. Toute l'expertise développée par l'équipe PON concernant le pompage électrique impulsif sub-nanoseconde, ces dernières années, sera sans doute un atout majeur pour le succès de cette étape.

Enfin, il serait également intéressant de proposer et d'étudier d'autres architectures de cavités DFB ou des microcavités cristaux photoniques que l'équipe a déjà étudiées et développées dans le passé.

Bibliographie

- [1] J. Clayden, N. Greeves, et S. Warren, *Organic Chemistry*. Oxford University Press, 2012.
- [2] S. Schols, *Device Architecture and Materials for Organic Light-Emitting Devices: Targeting High Current Densities and Control of the Triplet Concentration*. Springer Netherlands, 2014.
- [3] M. Pope, C. E. Swenberg, M. Pope, et C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Second Edition, Second Edition. Oxford, New York: Oxford University Press, 1999.
- [4] G. G. Stokes, « XXX. On the change of refrangibility of light », *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 142, p. 463-562, 1997.
- [5] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Third edition, Corrected at 4. printing. New York, NY: Springer, 2010.
- [6] F. Gourdon, « Francois Gourdon », 2013.
- [7] M. Kasha, « Phosphorescence and the role of the triplets state in the electronic excitation of complex molecules », vol. 41, p. 401-419, 1947.
- [8] A. Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*. Springer Netherlands, 2011.
- [9] Th. Förster, « Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz », *Ann. Phys.*, vol. 437, n° 1-2, p. 55-75, 1948.
- [10] D. L. Dexter, « A Theory of Sensitized Luminescence in Solids », *J. Chem. Phys.*, vol. 21, n° 5, p. 836-850, 1953.
- [11] A. Bernanose, « Electroluminescence of organic compounds », *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 6, n° S4, p. S54-S55, 1955.
- [12] C. W. Tang et S. A. VanSlyke, « Organic electroluminescent diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, n° 12, p. 913-915, 1987.
- [13] J. C. Scott, G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, L. Bozano, et S. A. Carter, « Injection, transport, and recombination in organic light-emitting diodes », p. 111-122, 1998.
- [14] O. W. Richardson, *On the negative radiation from hot platinum ..* Cambridge: Univ. Press, 1901.
- [15] « Electron emission in intense electric fields », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, vol. 119, n° 781, p. 173-181, 1928.
- [16] M. Langevin, « Recombinaison et diffusion des ions gazeux », *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 4, n° 1, p. 322-333, 1905.
- [17] A. Coens, « Anthony Coens »,
- [18] P. P. Sorokin et J. R. Lankard, *IBM J Res Dev. 10*, p. 162-3, 1966.
- [19] B. Schweitzer *et al.*, « The optical gain mechanism in solid conjugated polymers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 23, p. 2933-2935, 1998.
- [20] U. Scherf, S. Riechel, U. Lemmer, et R. F. Mahrt, « Conjugated polymers: lasing and stimulated emission », *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 5, n° 2-3, p. 143-154, 2001.
- [21] E. M. Calzado, P. G. Boj, et M. A. Díaz-García, « Amplified Spontaneous Emission Properties of Semiconducting Organic Materials », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, n° 6, p. 2546-2565, 2010.
- [22] F. Z. Henari et I. M. El-Deeb, « Optical Gain Coefficient Measurements for 1-(4'-(Diphenylamino)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)ethanone », *Opt. Photonics J.*, vol. 7, n° 12, Art. n° 12, 2017.
- [23] W. Lu, B. Zhong, et D. Ma, « Amplified spontaneous emission and gain from optically pumped films of dye-doped polymers », *Appl. Opt.*, vol. 43, n° 26, p. 5074-5078, 2004.

- [24] G. Jordan *et al.*, « Light amplification at 501nm and large nanosecond optical gain in organic dye-doped polymeric waveguides », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 16, p. 1611-14, 2006.
- [25] M. A. Baldo, R. J. Holmes, et S. R. Forrest, « Prospects for electrically pumped organic lasers », *Phys. Rev. B*, vol. 66, n° 3, p. 035321, 2002.
- [26] N. Tessler, G. J. Denton, et R. H. Friend, « Lasing from conjugated-polymer microcavities », *Nature*, vol. 382, n° 6593, p. 695-697, 1996.
- [27] M. Theander *et al.*, « Lasing in a Microcavity with an Oriented Liquid-Crystalline Polyfluorene Copolymer as Active Layer », *Adv. Mater.*, vol. 13, n° 5, p. 323-327, 2001.
- [28] M. A. Díaz-García, F. Hide, B. J. Schwartz, M. D. McGehee, M. R. Andersson, et A. J. Heeger, « “Plastic” lasers: Comparison of gain narrowing with a soluble semiconducting polymer in waveguides and microcavities », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n° 24, p. 3191-3193, juin 1997.
- [29] T. Virgili *et al.*, « Influence of the orientation of liquid crystalline poly(9,9-dioctylfluorene) on its lasing properties in a planar microcavity », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 22, p. 4088-4090, 2002.
- [30] M. Koschorreck, R. Gehlhaar, V. G. Lyssenko, M. Swoboda, M. Hoffmann, et K. Leo, « Dynamics of a high-Q vertical-cavity organic laser », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 18, p. 1811-08, oct. 2005.
- [31] L. Persano, A. Camposeo, P. Del Carro, E. Mele, R. Cingolani, et D. Pisignano, « Low-threshold blue-emitting monolithic polymer vertical cavity surface-emitting lasers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 12, p. 1211-11, sept. 2006.
- [32] V. Bulović, V. G. Kozlov, V. B. Khalfin, et S. R. Forrest, « Transform-Limited, Narrow-Linewidth Lasing Action in Organic Semiconductor Microcavities », *Science*, vol. 279, n° 5350, p. 553-555, 1998.
- [33] A. Schülzgen *et al.*, « Near diffraction-limited laser emission from a polymer in a high finesse planar cavity », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 3, p. 269-271, 1998.
- [34] S. Forget et S. Chénais, *Organic Solid-State Lasers*, vol. 175. in Springer Series in Optical Sciences, vol. 175. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [35] R. Xia, G. Heliotis, Y. Hou, et D. D. C. Bradley, « Fluorene-based conjugated polymer optical gain media », *Org. Electron.*, vol. 4, n° 2, p. 165-177, 2003.
- [36] M. D. McGehee, M. A. Díaz-García, R. Gupta, F. Hide, et A. J. Heeger, « Semiconducting polymer distributed feedback lasers », *Applied Physics Letters*, vol. 72, p. 1536-1538, 1998.
- [37] C. Kallinger *et al.*, « A Flexible Conjugated Polymer Laser », *Adv. Mater.*, vol. 10, n° 12, p. 920-923, août 1998.
- [38] M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, A. Timko, et O. Nalamasu, « Organic solid-state lasers with imprinted gratings on plastic substrates », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 4, p. 410-411, 1998.
- [39] G. Heliotis *et al.*, « Blue, surface-emitting, distributed feedback polyfluorene lasers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 11, p. 2118-2120, 2003.
- [40] M. McGehee, M. Díaz-García, R. Gupta, F. Hide, et A. Heeger, « Semiconducting polymer distributed feedback lasers », *Appl. Phys. Lett. - APPL PHYS LETT*, vol. 72, p. 174 vol.2, 1997.
- [41] S. V. Frolov *et al.*, « Microlasers and Micro-LEDs from Disubstituted Polyacetylene », *Adv. Mater.*, vol. 10, n° 11, p. 869-872, 1998.
- [42] M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, et Z. Bao, « Organic lasers based on Forster transfer », *Synthetic Metals*, vol. 91, p. 65-68, 1997.

- [43] C. X. Sheng, R. C. Polson, Z. V. Vardeny, et D. A. Chinn, « Studies of π -conjugated polymer coupled microlasers », *Synth. Met.*, vol. 135-136, p. 147-149, 2003.
- [44] S. V. Frolov, M. Shkunov, Z. V. Vardeny, et K. Yoshino, « Ring microlasers from conducting polymers », *Phys. Rev. B*, vol. 56, n° 8, p. R4363-R4366, 1997.
- [45] S. V. Frolov, Z. V. Vardeny, et K. Yoshino, « Plastic microring lasers on fibers and wires », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 15, p. 1802-1804, 1998.
- [46] Y. Kawabe *et al.*, « Whispering-gallery-mode microring laser using a conjugated polymer », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 2, p. 141-143, 1998.
- [47] R. Österbacka, M. Wohlgenannt, M. Shkunov, D. Chinn, et Z. V. Vardeny, « Excitons, polarons, and laser action in poly(*p*-phenylene vinylene) films », *J. Chem. Phys.*, vol. 118, n° 19, p. 8905-8916, 2003.
- [48] M. D. McGehee et A. J. Heeger, « Semiconducting (Conjugated) Polymers as Materials for Solid-State Lasers », *Adv. Mater.*, vol. 12, n° 22, p. 1655-1668, 2000.
- [49] P. P. Sorokin et J. R. Lankard, « Stimulated Emission Observed from an Organic Dye, Chloro-aluminum Phthalocyanine », *IBM J. Res. Dev.*, vol. 10, n° 2, p. 162-163, 1966.
- [50] F. P. Schäfer, W. Schmidt, et J. Volze, « ORGANIC DYE SOLUTION LASER », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 9, n° 8, p. 306-309, 1966.
- [51] F. P. Schäfer, « Organic dyes in laser technology », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 9, n° 1, p. 9-25, 1970.
- [52] B. B. Snavely, « Flashlamp-excited organic dye lasers », *Proc. IEEE*, vol. 57, n° 8, p. 1374-1390, 1969.
- [53] B. I. Stepanov et A. N. Rubinov, « LASERS BASED ON SOLUTIONS OF ORGANIC DYES », *Sov. Phys. Uspekhi*, vol. 11, n° 3, p. 304, 1968.
- [54] O. G. Peterson, S. A. Tuccio, et B. B. Snavely, « cw OPERATION OF AN ORGANIC DYE SOLUTION LASER », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 17, n° 6, p. 245-247, 2003.
- [55] H. Kogelnik et C. V. Shank, « STIMULATED EMISSION IN A PERIODIC STRUCTURE », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 18, n° 4, 2016.
- [56] I. P. Kaminow, H. P. Weber, et E. A. Chandross, « POLY(METHYL METHACRYLATE) DYE LASER WITH INTERNAL DIFFRACTION GRATING RESONATOR », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 18, n° 11, p. 497-499, 2003.
- [57] V. G. Kozlov, V. Bulović, P. E. Burrows, et S. R. Forrest, « Laser action in organic semiconductor waveguide and double-heterostructure devices », *Nature*, vol. 389, n° 6649, Art. n° 6649, 1997.
- [58] T. Granlund *et al.*, « A polythiophene microcavity laser », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 288, n° 5, p. 879-884, 1998.
- [59] S. Riechel *et al.*, « A nearly diffraction limited surface emitting conjugated polymer laser utilizing a two-dimensional photonic band structure », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 15, p. 2310-2312, 2000.
- [60] A. E. Vasdekis, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, P. Andrew, et W. L. Barnes, « Low threshold edge emitting polymer distributed feedback laser based on a square lattice », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, n° 16, p. 161102, 2005.
- [61] M. Koschorreck, R. Gehlhaar, V. G. Lyssenko, M. Swoboda, M. Hoffmann, et K. Leo, « Dynamics of a high-Q vertical-cavity organic laser », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 18, p. 181108, 2005.
- [62] D. Pisignano *et al.*, « Emission properties of printed organic semiconductor lasers », *Opt. Lett.*, vol. 30, n° 3, p. 260-262, 2005.

- [63] A. Rose, Z. Zhu, C. F. Madigan, T. M. Swager, et V. Bulović, « Sensitivity gains in chemosensing by lasing action in organic polymers », *Nature*, vol. 434, n° 7035, p. 876-879, 2005.
- [64] C. Karnutsch *et al.*, « Improved organic semiconductor lasers based on a mixed-order distributed feedback resonator design », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 13, p. 131104, 2007.
- [65] E. B. Namdas *et al.*, « Low Thresholds in Polymer Lasers on Conductive Substrates by Distributed Feedback Nanoimprinting: Progress Toward Electrically Pumped Plastic Lasers », *Adv. Mater.*, vol. 21, n° 7, p. 799-802, 2009.
- [66] M. Hirade, H. Nakanotani, R. Hattori, A. Ikeda, M. Yahiro, et C. Adachi, « Low-threshold blue emission from first-order organic DFB laser using 2,7-bis[4-(N-carbazole)phenylvinyl]-9,9'-spirobifluorene as active gain medium », *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 504, n° 1, p. 1-8, 2009.
- [67] F. Gourdon *et al.*, « Optically pumped lasing from organic two-dimensional planar photonic crystal microcavity », *APL: Organic Electronics and Photonics*, vol. 5, 2012
- [68] G. Barbillon, F. Gourdon, E. Cambriil, N. Fabre, A. M. Yacomotti, et S. Bouchoule, « SiNx/organic photonic crystal microcavity optimization for the fabrication of thin-film micro-laser », *Opt. Commun.*, vol. 325, p. 15-22, 2014.
- [69] A. S. D. Sandanayaka *et al.*, « Indication of current-injection lasing from an organic semiconductor », *Appl. Phys. Express*, vol. 12, n° 6, p. 061010, 2019.
- [70] A. S. D. Sandanayaka *et al.*, « Toward continuous-wave operation of organic semiconductor lasers », *Sci. Adv.*, vol. 3, n° 4, p. e1602570, 2017.
- [71] Y. Yang, G. Turnbull, et I. Samuel, « Hybrid optoelectronics: A polymer laser pumped by a nitride light-emitting diode », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 163306-163306, 2008.
- [72] K. Yoshida, J. Gong, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, G. A. Turnbull, et I. D. W. Samuel, « Electrically driven organic laser using integrated OLED pumping », *Nature*, vol. 621, n° 7980, p. 746-752, 2023.
- [73] H. Kogelnik et C. V. Shank, « STIMULATED EMISSION IN A PERIODIC STRUCTURE », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 18, n° 4, p. 152-154, 1971.
- [74] D. Pisignano *et al.*, « First-order imprinted organic distributed feedback lasers », *Synth. Met.*, vol. 153, n° 1, p. 237-240, 2005.
- [75] N. Tsutsumi, A. Fujihara, et D. Hayashi, « Tunable distributed feedback lasing with a threshold in the nanojoule range in an organic guest-host polymeric waveguide », *Appl. Opt.*, vol. 45, n° 22, p. 5748-5751, 2006.
- [76] C. A. M. Senevirathne *et al.*, « Markedly Improved Performance of Optically Pumped Organic Lasers with Two-Dimensional Distributed-Feedback Gratings », *ACS Photonics*, vol. 8, n° 5, p. 1324-1334, 2021.
- [77] C. Murawski, K. Leo, et M. C. Gather, « Efficiency Roll-Off in Organic Light-Emitting Diodes », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 47, p. 6801-6827, 2013.
- [78] K. Hayashi *et al.*, « Suppression of roll-off characteristics of organic light-emitting diodes by narrowing current injection/transport area to 50 nm », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, n° 9, p. 093301, 2015.
- [79] C. V. Shank, J. E. Bjorkholm, et H. Kogelnik, « TUNABLE DISTRIBUTED-FEEDBACK DYE LASER », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 18, n° 9, p. 395-396, 1971.
- [80] A. Yariv, P. Yeh, A. Yariv, et P. Yeh, *Photonics: Optical Electronics in Modern Communications*, Sixth Edition, Sixth Edition. in The Oxford Series in Electrical and Computer Engineering. Oxford, New York: Oxford University Press, 2006.
- [81] C. Karnutsch, *Low Threshold Organic Thin Film Laser Devices*. Cuvillier Verlag, 2007.

- [82] A. Yariv, « Coupled-mode theory for guided-wave optics », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 9, n° 9, p. 919-933, 1973.
- [83] A. Vespérini, « Etude du spectre d'émission de lasers à rétroaction répartie dans des couches minces de polymères excités par plusieurs faisceaux », 2007.
- [84] W. Streifer, D. Scifres, et R. Burnham, « Coupled wave analysis of DFB and DBR lasers », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 13, n° 4, 1977.
- [85] I. D. W. Samuel et G. A. Turnbull, « Organic Semiconductor Lasers », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 4, p. 1272-1295, 2007.
- [86] « Study of lasing action based on Förster energy transfer in optically pumped organic semiconductor thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 84, n° 8, p. 4096-4108, 1998.
- [87] M. McGehee, M. Diaz-Garcia, R. Gupta, F. Hide, et A. J. Heeger, « Semiconducting polymer distributed feedback lasers », in *Conference Proceedings. LEOS '97. 10th Annual Meeting IEEE Lasers and Electro-Optics Society 1997 Annual Meeting*, 1997.
- [88] A. S. D. Sandanayaka *et al.*, « Indication of current-injection lasing from an organic semiconductor », *Appl. Phys. Express*, vol. 12, n° 6, p. 061010, 2019.
- [89] « Coens - 2013 - Thesis - Toward the organic laser diode ».
- [90] « Ouirimi et al. - 2023 - Design, Fabrication and Validation of Mixed Order ».
- [91] K. Yee, « Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media », *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. 14, n° 3, p. 302-307, 1966.
- [92] A. Taflove et M. E. Brodwin, « Numerical Solution of Steady-State Electromagnetic Scattering Problems Using the Time-Dependent Maxwell's Equations », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 23, n° 8, p. 623-630, 1975.
- [93] « 1975 Index, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 23, n° 12, p. i-xiv, déc. 1975, doi: 10.1109/TMTT.1975.1128752.
- [94] « Twenty-Year Index of the IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility », *IEEE Trans. Electromagn. Compat.*, vol. EMC-21, n° 1, 1979.
- [95] « Hagness et al. - 2005 - Finite-Difference Time-Domain Methods ».
- [96] « Inan et Marshall - 2011 - Numerical Electromagnetics The FDTD Method.pdf ».
- [97] D. Sullivan, « Electromagnetic Simulation Using the FDTD Method, Second Edition », *IEEE Microw. Theory Tech Soc*, 2013.
- [98] J.-P. Berenger, « A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves », *J. Comput. Phys.*, vol. 114, n° 2, p. 185-200, 1994.
- [99] A. Sandanayaka *et al* « Indication of current-injection lasing from an organic semiconductor », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 12, n° 6, p. 061010, 2019.
- [100] S. Riechel *et al.*, « A nearly diffraction limited surface emitting conjugated polymer laser utilizing a two-dimensional photonic band structure », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 15, p. 2310-2312, 2000.
- [101] K. Yoshida, J. Gong, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, G. A. Turnbull, et I. D. W. Samuel, « Electrically driven organic laser using integrated OLED pumping », *Nature*, vol. 621, n° 7980, p. 746-752, 2023.
- [102] J. Solard, « Jeanne Solard », 2021.
- [103] J. Penaud, « Contributions à la conception et à la réalisation de transistors MOS à grille multiple », These de doctorat, Lille 1, 2006.
- [104] A. A. Tseng, K. Chen, C. D. Chen, et K. J. Ma, « Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development », *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, vol. 26, n° 2, p. 141-149, 2003.

- [105] D. Eon, « GRAVURE ET TRAITEMENT PAR PLASMA DE MATERIAUX ORGANOSILICIES SIOC(H) POUR DES APPLICATIONS EN LITHOGRAPHIE AVANCEE ET COMME ISOLANT D'INTERCONNEXION EN MICROELECTRONIQUE ».
- [106] H. Namatsu, T. Yamaguchi, M. Nagase, K. Yamazaki, et K. Kurihara, « Nano-patterning of a hydrogen silsesquioxane resist with reduced linewidth fluctuations », *Microelectron. Eng.*, vol. 41-42, p. 331-334, 1998.
- [107] Bernd E. Maile, W. Henschel, H. Kurz, B. Rienks, R. Polman, et P. Kaars, *Sub-10 nm Linewidth and Overlay Performance Achieved with a Fine-Tuned EBPG-5000 TFE Electron Beam Lithography System*, vol. 39, p. 255, 2000.
- [108] K. Lister, S. Thoms, D. Macintyre, C. Wilkinson, J. Weaver, et B. Casey, « Direct imprint of sub-10 nm features into metal using diamond and SiC stamps », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom. Off. J. Am. Vac. Soc.*, vol. 22, 2004.
- [109] H. Namatsu, Y. Takahashi, K. Yamazaki, T. Yamaguchi, M. Nagase, et K. Kurihara, « Three-dimensional siloxane resist for the formation of nanopatterns with minimum linewidth fluctuations », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 16, n° 1, p. 69-76, 1998.
- [110] St. Trelenkamp, J. Moers, A. Van Der Hart, P. Kordoš, et H. Lüth, « Patterning of 25-nm-wide silicon webs with an aspect ratio of 13 », *Microelectron. Eng.*, vol. 67-68, p. 376-380, 2003.
- [111] M. Yan, J. Lee, B. Ofuonye, S. Choi, J. H. Jang, et I. Adesida, « Effects of salty-developer temperature on electron-beam-exposed hydrogen silsesquioxane resist for ultradense pattern transfer », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 28, n° 6, p. C6S23-C6S27, 2010.
- [112] W. Henschel, Y. M. Georgiev, et H. Kurz, « Study of a high contrast process for hydrogen silsesquioxane as a negative tone electron beam resist », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 21, n° 5, p. 2018-2025, 2003.
- [113] D.-H. Kim, S.-K. Kang, G.-Y. Yeom, et J.-H. Jang, « Nanometer-Scale Fabrication of Hydrogen Silsesquioxane (HSQ) Films with Post Exposure Baking », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, n° 3, p. 1918-1922, 2013.
- [114] J. Vila-Comamala, S. Gorelick, V. A. Guzenko, E. Färm, M. Ritala, et C. David, « Dense high aspect ratio hydrogen silsesquioxane nanostructures by 100 keV electron beam lithography », *Nanotechnology*, vol. 21, n° 28, p. 285305, 2010.
- [115] A. E. Grigorescu et C. W. Hagen, « Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ: state of the art », *Nanotechnology*, vol. 20, n° 29, p. 292001, 2009.
- [116] S.-W. Nam *et al.*, « Contrast enhancement behavior of hydrogen silsesquioxane in a salty developer », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.*, vol. 27, n° 6, p. 2635-2639, 2009.
- [117] M. Kitamura, S. Iwamoto, et Y. Arakawa, « Enhanced light emission from an organic photonic crystal with a nanocavity », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 15, p. 151119, 2005.
- [118] C. W. Tang et S. A. VanSlyke, « Organic electroluminescent diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, n° 12, p. 913-915, 1987.
- [119] J. Shinar, Éd., *Organic Light-Emitting Devices: A Survey*. New York, NY: Springer, 2004.
- [120] P. Juhasz *et al.*, « Charge injection and transport properties of an organic light-emitting diode », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 7, p. 47-52, 2016.

- [121] A. Kulkarni, « Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes », *Chem. Mater.*, 2004.
- [122] L. S. Hung, C. W. Tang, et M. G. Mason, « Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n° 2, p. 152-154, 1997.
- [123] A. Ouirimi, A. C. Chime, N. Loganathan, M. Chakaroun, D. Lenstra, et A. P. A. Fischer, « Design, Fabrication and Validation of Mixed Order Distributed Feed-Back Organic Diode Laser Cavity », *Photonics*, vol. 10, n° 6, p. 670, 2023.

Annexe

Light electrochemical cells (LEC)

L'objet de cette annexe est de présenter un travail que j'avais effectué au début de ma thèse concernant une nouvelle architecture d'OLED que l'on appelle LEC pour *Light Electrochemical Cell*. En effet, nous avons considéré ces structures pour leurs intérêts et propriétés qui diffèrent des OLED. Cependant, nous avons fait le choix de ne pas détailler cette partie dans ce manuscrit et pour cause, nous nous sommes rendus compte après plusieurs tentatives que cette piste n'était assez mûre pour en faire un travail de recherche de plusieurs années.

Malgré la démonstration du laser organique pompé électriquement [1,2], les principales difficultés pour les lasers organiques à diode (OLD) sont désormais bien identifiées. Bien que ces problèmes aient été mentionnés dans le chapitre 1 de ce manuscrit de thèse, il est essentiel de les rappeler :

- **Les excitons triplets non radiatifs créés directement** : En raison de leur durée de vie deux fois plus longue que celle des états singulets, la population des états triplets s'accumule pendant toute la durée de l'impulsion et devient une source d'absorption importante à haute densité de courant.
- **L'injection de courant électrique** : Elle produit une seconde source majeure d'absorption, résultant des porteurs de charge (polarons). Ces derniers ont un spectre d'absorption large, chevauchant avec le spectre d'émission de la plupart des matériaux organiques. Les polarons peuvent également interagir avec les états excités singulets par des processus d'annihilation, connus sous le nom d'annihilation singulet-polaron (SPA).
- **La présence de l'électrode métallique** : Elle induit une absorption optique élevée et empêche la réalisation d'une cavité avec un facteur de qualité élevé.
- **La faible mobilité des charges dans les matériaux organiques** : Cela empêche d'atteindre une haute densité de courant. En convertissant la densité d'excitation optique au seuil du laser, la densité de courant équivalente atteint plusieurs ordres de kA/cm^2 (sans prendre en compte les pertes liées aux électrodes et aux polarons et triplets). Cependant, lors du pompage électrique, il faut prendre en compte l'absorption des électrodes métalliques et l'absorption polaronique qui augmentent considérablement le seuil du laser, si elles ne sont pas réduites et contrôlées. Ces pertes augmentent avec la densité de porteurs.

Nous proposons alors l'étude d'une nouvelle génération de dispositifs électroluminescents organiques appelés "Cellules Électrochimiques Luminescentes (*LEC – Light Electrochemical Cell*)", qui sont l'équivalent des diodes électroluminescentes organiques (OLED) dans une configuration planaire afin de bénéficier de la suppression des pertes polaroniques et optiques métalliques.

Les cellules électrochimiques électroluminescentes (LEC – pour *Light-emitting electrochemical cells*) suscitent depuis quelques années un engouement sans précédent en raison d'une fabrication simple, d'une faible tension de fonctionnement et une efficacité comparable à celle des OLED. De plus, la LEC possède une structure simple contenant une seule couche active et dont le fonctionnement ne dépend pas de l'alignement du niveau d'énergie aux interfaces métal/couche active [3,4]. L'avantage de la LEC réside dans sa couche active obtenue à partir d'un mélange d'un polymère conducteur émetteur et d'un liquide ionique. Une conséquence de l'utilisation de ce dernier est l'augmentation spectaculaire de la conductivité du polymère, ce qui permet à la LEC de fonctionner en configuration planaire comme le montre la figure 1 (a) ; contrairement à une OLED qui fonctionne en configuration multicouches. La présence des ions mobiles joue un rôle important dans le fonctionnement de la LEC. Selon le modèle de fonctionnement par dopage électrochimique (ECD – *Electro Chemical Doping model*), l'application d'un champ électrique continu induit des dopages électrochimiques successifs et crée dynamiquement des zones dopées p-n qui vont s'étendre dans la région intrinsèque de la couche émissive et une jonction p-i-n est finalement formée. Les dopages p et n augmentent la conductivité des polymères et garantissent un équilibre parfait entre les nombres d'électrons et des trous injectés favorisant ainsi une émission de lumière efficace.

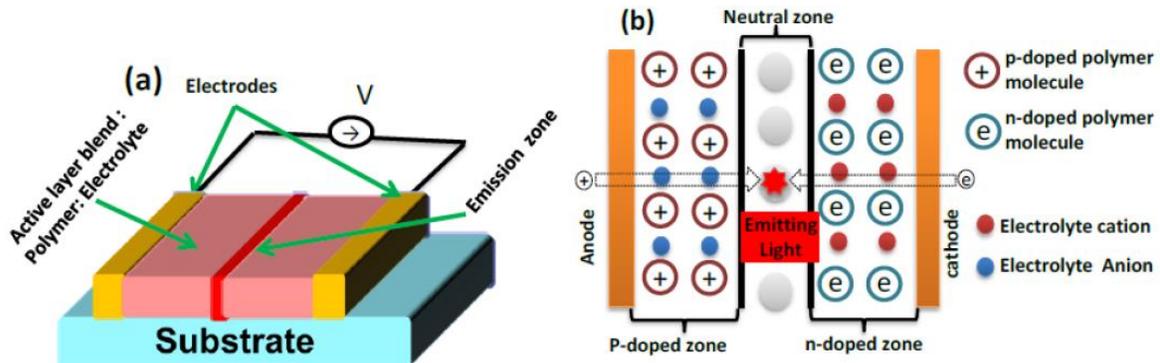


Figure 1 : (a) LEC en configuration planaire ; (b) mécanisme de fonctionnement du modèle ECD.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes concentrés sur le choix de la couche active à utiliser. La couche active des LECs se compose essentiellement de mélanges de polymères électroluminescents (ou de petites molécules organiques) et de matériaux électrolytes, qui sont un mélange de sels métalliques et de polymères de transport d'ions pour faciliter le mouvement des ions avant l'injection de charges et pendant le dopage électrochimique in situ. Le choix de chaque élément est essentiel pour augmenter l'efficacité notre dispositif :

- a. **Matériau luminescent organique (polymère) :** Nous avons besoin de molécules avec d'excellentes propriétés optoélectroniques, une haute efficacité de fluorescence et une électrochimie réversible - c'est-à-dire un dopage réversible de type n et p. Il est également nécessaire de prêter attention à leur capacité à former

des mélanges de couches actives uniformes avec une large gamme d'électrolytes. Le PPV [poly(p-phénylène vinylène)] et ses dérivés ont été intensivement étudiés depuis les années 90 [5,6]. Aujourd'hui, ils restent parmi les matériaux électroluminescents les plus précieux et fréquemment utilisés en raison de leur diversité structurale, de leur stabilité thermique, de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leur haute luminescence. D'autres matériaux et leurs dérivées pourraient également être d'excellents candidats pour fabriquer une LEC efficace [7,8,9,10]. Pour réduire l'absorption des polarons, une attention particulière doit être portée aux différentes positions de pic d'absorption induite par les polarons. Le F8T2 (Poly(9,9-dioctylfluorène-alt-bithiophène)) peut également être utilisé dans ce travail car son pic d'absorption polaronique de 1,8 eV [10] est éloigné du pic de fluorescence (2,25 eV) [11].

- b. **Mélange de sels métalliques et de polymère de transport d'ions** : Bien que les électrolytes jouent un rôle clé dans le mécanisme de fonctionnement de la LEC, ils peuvent être à l'origine de plusieurs limitations des performances du dispositif telles que la luminance maximale, la stabilité et la tension maximale appliquée qui dépendent de la stabilité électrochimique des électrolytes. Un bon électrolyte doit être électrochimiquement stable sur une large plage d'énergie englobant les niveaux HOMO et LUMO du semi-conducteur organique utilisé. De plus, Il est important de trouver des solvants permettant de former une solution homogène de mélange. Idéalement, le même solvant devrait être utilisé pour tous les constituants, mais des mélanges de solvants pourraient également être employés.

Une étude sur les dispositifs LECs a été développée dans le cadre de ma thèse. Nous avons réalisé des dispositifs LEC en utilisant des électrodes interdigitales avec des espacements variés allant de 4 μm à 1 mm. A titre d'exemple, un dispositif LEC a été fabriqué, composé d'électrodes interdigitales sur un substrat en verre recouvert d'une couche émettrice d'un polymère conjugué Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) mélangé avec du PEO:LiCF₃SO₃ [poly (oxyde d'éthylène: trifluorométhanesulfonate de lithium)] comme électrolyte.

Pour évaluer la qualité du composant, nous avons effectué une mesure IVL (Courant-Tension-Luminance). Cette caractérisation consiste à mesurer le courant et la luminance de la LEC pour différentes amplitudes d'excitation à l'aide d'un source-mètre et d'un puissance-mètre optique.

La figure 2 montre des résultats préliminaires obtenus. La figure 2 (a) est une image des électrodes interdigitales utilisées, séparées par 10 μm . La figure 2 (b) montre les caractéristiques optiques et électriques du dispositif réalisé. La LEC réalisée émet de la lumière sous de tensions de polarisation directes et inverses, ce qui prouve que le mode de fonctionnement est indépendant du choix des électrodes. La tension de fonctionnement obtenue est de l'ordre de 2.3 V qui est égale au gap d'énergie du polymère MEH-PPV utilisé. Ce résultat est encourageant, puisque nous avons réussi dans un premier temps à faire fonctionner une LEC avec une distance inter-électrodes

qui correspond à la longueur de la cavité du cristal photonique réalisée dans le cadre d'une thèse de notre équipe [12].

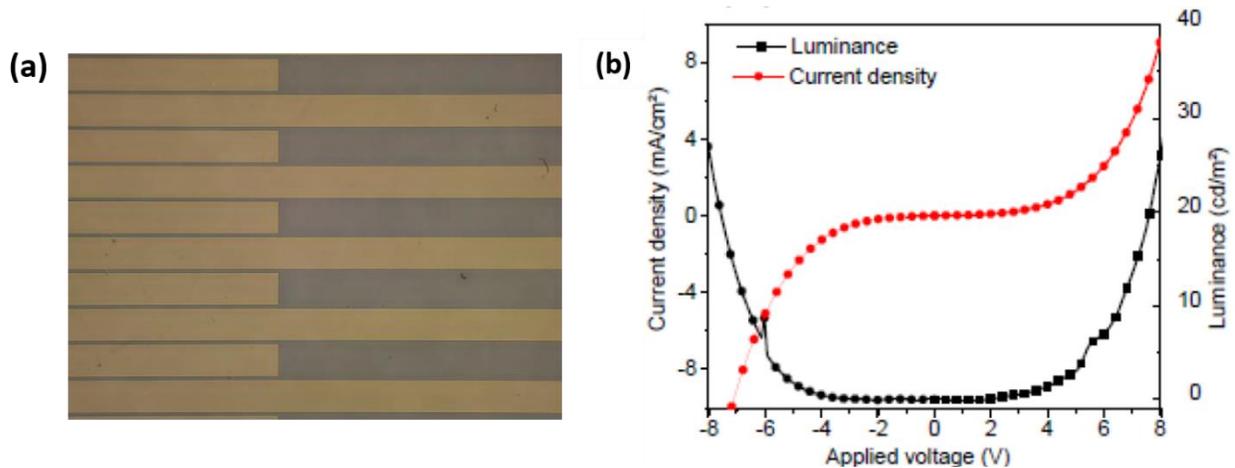


Figure 2 : (a) Vue de dessus des LEC rapide (b) Caractéristique densité de courant-tension-luminance-tension.

Références

- [1] A. S. D. Sandanayaka et al., *Appl. Phys. Express* 12, 061010 (2019).
- [2] K. Yoshida, J. Gong, A. L. Kanibolotsky, et al., *Nature* 621, 746–752 (2023).
- [3] Q. Pei, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *Science* 269, 1086 (1995).
- [4] S. B. Meier, et al., *Mater. Today* 17, 217 (2014).
- [5] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* 347, 539 (1990).
- [6] L. Duan, Y. Qiu, H. Wang, *Synthetic Metals* 137, 1133-1135 (2003).
- [7] Q. Pei, J. Y. Yang, *Am. Chem. Soc.* 118, 7416–7417 (1996).
- [8] Y. Kervella, M. Armand, O. Stephan, *J. Electrochem. Soc.* 148, H155 (2001).
- [9] R. Marcilla, D. Mecerreyes, G. Winroth, S. Brovelli, M. M. R. Yebra, F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.* 96, 043308 (2010).
- [10] P. A. Levermore, R. Jin, X. Wang, J. C. de Mello, D. D. C. Bradley, *Adv. Funct. Mater.* 19, 950 (2009).
- [11] Y. Y. Deng, H. Sirringhaus, *Phys. Rev. B* 72, 045207 (2005).
- [12] F. Gourdon, "Laser organique à base de microcavités à cristaux photoniques 2D," (2013).

Production scientifique

Articles RICL

1. Yara El Droubi, Amani Ouirimi, Mahmoud Chakaroun, Nixson Loganathan, Quentin Gaimard, Alexis P.A. Fischer and Azzedine Boudrioua, “*Spectral study of the emission of organic materials in a mixed order DFB cavity under optical pumping*”, En preparation pour soumission - Journal à préciser.

Conférences internationales

1. Yara El Droubi, Jeanne Solard, Quentin Gaimard, Mahmoud Chakaroun, Azzedine Boudrioua, *Design and investigation of a low-threshold organic laser diode using a mixed order DFB cavity*, European Optical Society Annual Meeting (EOSAM) 2022, Porto Portugal, 13 Septembre 2022. **(Présentation orale)**
2. Yara El Droubi, Amani Ouirimi, Nixson Loganathan, Quentin Gaimard, Mahmoud Chakaroun, Alexis P.A. Fischer, Azzedine Boudrioua, *Spectral study of the emission of organic materials in a mixed order DFB cavity under optical pumping*, European Optical Society Annual Meeting (EOSAM) 2024, Porto Portugal, 09 Septembre 2024. **(Présentation orale)**

Conférences nationales

1. Yara El Droubi, Amani Ouirimi, Nixson Loganathan, Quentin Gaimard, Mahmoud Chakaroun, Alexis P.A. Fischer, Azzedine Boudrioua, *Etude de la signature de la cavité DFB d’ordres mixtes pour la diode laser organique*, Société française d’optique, 01 juillet 2024. **(Présentation orale)**
2. Yara El Droubi, Jeanne Solard, Quentin Gaimard, Mahmoud Chakaroun, Azzedine Boudrioua, *OLED en cavité à base d’une anode de graphène*, Structure fédérative NAP MOSAIC, Villetaneuse, 29 mars 2022. **(Poster)**
3. Yara El Droubi, Mahmoud Chakaroun, Azzedine Boudrioua, *Conception et étude d’une diode laser organique à faible seuil en utilisant des cavités DFB d’ordre mixtes*, Journée école doctorale, Villetaneuse, 10 juin 2022. **(Poster)**
4. Yara El Droubi, Mahmoud Chakaroun, Azzedine Boudrioua, *Cellule organique électroluminescente rapide*, Société française d’optique, Dijon, 15 avril 2021. **(Poster)**
5. Yara El Droubi, Jeanne Solard, Quentin Gaimard, Mahmoud Chakaroun, Azzedine Boudrioua, *Réalisation d’une OLED dans une cavité DFB d’ordres mixtes*, Journée salle blanche, Villetaneuse, 10 juin 2021. **(Poster)**
6. Yara El Droubi, Jeanne Solard, Quentin Gaimard, Mahmoud Chakaroun, Azzedine Boudrioua, *Etude d’une OLED dans une cavité DFB d’ordres mixtes*, conférence Rencontres jeunes du C’Nano, Paris Saclay, lundi 4 octobre 2021. **(Poster)**

Résumé

Les travaux de cette thèse portent sur la conception, la réalisation et l'étude optique d'une cavité à rétroaction répartie DFB (*Distributed Feedback*) à base de SiO₂ sur une couche mince d'ITO (Indium Tin Oxide), utilisée comme anode dans les OLEDs (*Organic Light Emitting Diode*). L'étude numérique en utilisant un logiciel *open source* et des simulations 3D-FDTD, a permis de déterminer les épaisseurs des couches d'ITO et d'organique, ainsi que les paramètres de la géométrie des réseaux. Les résultats obtenus ont révélé des épaisseurs optimales de 140 nm pour la couche d'ITO et de 200 nm pour la couche organique, avec un facteur de confinement de la lumière de $\Gamma = 0,37$. Les épaisseurs de la couche de SiO₂ ont été ajustées à 60 nm et 300 nm pour répondre aux exigences spécifiques des dépôts organiques et de la résonance de la cavité, respectivement. Les simulations FDTD ont permis d'obtenir des facteurs de qualité supérieurs à 800 avec des cavités 500 périodes du DFB1 et 5 périodes du DFB2 avec un rapport cyclique de 50% et des flancs droits. La fabrication des cavités a été réalisée en salle blanche en utilisant la technique de lithographie électronique avec une résine électro-sensible négative, la HSQ, se transformant en SiO₂ sans nécessiter de gravure. Des réseaux d'épaisseurs de 60 nm et 300 nm ont été fabriqués sur la couche d'ITO, suivis du dépôt par évaporation sous vide d'une couche organique (Alq3 :DCM2). L'étude optique a montré l'apparition de plusieurs pics dans les spectres de fluorescence qui peuvent être expliqués par la contribution des différents réseaux DFB1 et DFB2. Pour certaines cavités, une modification spectrale de leur spectre de fluorescence est apparue, validant, ainsi, le fonctionnement des cavités obtenues.

Abstract

This thesis focuses on the design, fabrication, and optical study of a Distributed Feedback (DFB) cavity of SiO₂ on a thin layer of Indium Tin Oxide (ITO), used as the anode in Organic Light Emitting Diodes (OLEDs). The numerical design involved optimizing the geometric parameters of the cavity through waveguide and 3D-FDTD simulations to determine the thicknesses of the ITO and organic layers, as well as the parameters of the gratings. The results obtained revealed optimal thicknesses of 140 nm for the ITO layer and 200 nm for the organic layer, with a light confinement factor of $\Gamma = 0,37$. The SiO₂ layer thicknesses were adjusted to 60 nm and 300 nm to meet the specific requirements of organic deposition and cavity resonance, respectively. FDTD simulations achieved quality factors greater than 800 with cavities consisting of 500 periods of DFB1 and 5 periods of DFB2, featuring a 50% duty cycle and straight edges. The fabrication of the cavities was carried out in a cleanroom using electron beam lithography with a negative electron-sensitive resist, HSQ, which transforms into SiO₂ without the need for etching. Gratings with thicknesses of 60 nm and 300 nm were fabricated on the ITO layer, followed by the vacuum deposition of an organic layer. The optical study showed the appearance of several peaks in the fluorescence spectra, which at this stage, can be explained by the contribution of the different DFB1 and DFB2 gratings. For certain cavities, a spectral modification of their fluorescence spectrum appeared, indicating the functionality of our cavities.