

# Les lasers organiques

## Une quête qui dure depuis 50 ans...

Alexis P.A. FISCHER, Mahmoud CHAKAROUN, Azzedine BOUDRIOUA  
 Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire de Physique des Lasers, UMR CNRS 7538

De récentes avancées dans le domaine des lasers organiques et des diodes électroluminescentes organiques (OLED) permettent de relancer avec plus d'optimisme la quête de l'effet laser dans des matériaux organiques en pompage électrique. Quels sont les derniers obstacles qui empêchent la démonstration de la première diode laser organique ? Cette question peut être abordée sous un angle particulier : comment transformer une OLED en une diode laser organique ?

Cet article se concentre sur la diode laser organique (DLO) pompée électriquement qui n'a, à ce jour, toujours pas été démontrée. Le principal obstacle est lié à la faible mobilité des matériaux organiques qui limite la densité de courant des OLED bien en dessous du seuil laser à atteindre.

En outre, les progrès qui restent à réaliser doivent être considérés à la lumière de récents développements dans deux domaines : premièrement les progrès des lasers sous pompage optique qui ont permis de réduire les seuils laser drastiquement, et deuxièmement les avancées importantes dans le domaine des OLED avec des efficacités et des densités de courant en très forte augmentation.

L'article comprend trois parties : dans la première partie nous balayerons l'histoire des lasers organiques pompés optiquement pour analyser quantitativement la réduction des seuils lasers. La deuxième partie présentera les évolutions des densités de courant dans les OLED. Enfin, la troisième partie sera consacrée aux perspectives de réalisation de la diode laser organique.

### Une brève histoire du laser organique...

#### Les colorants en solution

Les lasers organiques ont jalonné l'histoire des lasers quasiment depuis leur origine. En effet, si l'histoire des lasers commence en 1960, celle des lasers organiques

débuta dès 1966 avec la démonstration quasi concomitante par plusieurs équipes aux USA et en Allemagne du laser à colorant. A quelques mois d'intervalle, P.P. Sorokin et J.R. Lankard des laboratoires IBM à Yorktown Height (NY) d'un côté, F.P. Schäffer, W. Schmidt et J. Wolze de l'université de Marburg de l'autre, publient les premières démonstrations de l'effet laser en utilisant comme milieu à gain des matériaux organiques en solution. Ils sont suivis de près par B.H. Soffer et B.B. McFarland qui en 1967 présentent des lasers organiques à base de rhodamine 6G en solution dans de l'éthanol mais aussi en matrice solide de polyméthacrylate (PMMA). Ces premiers lasers organiques présentent des largeurs de raie de 6 nm ( $Q = 95$ ) en cavité à miroir diélectrique, et de seulement 60 pm ( $Q = 9500$ ) avec un réseau placé dans la cavité.

Les années 90 voient un renouveau des activités sur les lasers à colorants avec de nombreuses avancées : ils ne fonctionnent plus seulement en régime pulsé mais également en régime continu (CW) avec des seuils laser sensiblement plus faibles à 550 W/cm<sup>2</sup>. Le pompage par diode laser remplace le pompage par lampe à arc ou le pompage par un autre laser, ce qui permet de construire des lasers plus compacts.

#### Les colorants en matrices polymères : vers des lasers à l'état solide

Mais l'innovation la plus importante du point de vue de la diode laser vient de la transparence des polymères comme les

PMMA (polyméthacrylate), HEMA (hydroxyéthylméthacrylate) et ORMOSIL (*organically modified silicate*) qui permettent de disposer d'un milieu à gain solide constitué d'une matrice polymère dans laquelle est dispersé le colorant laser. Il est alors possible de s'affranchir des problèmes de fluide et de construire des lasers encore plus compacts. Bien que ce soit Soffer et Mc Farland qui aient, dès 1967, présenté les lasers organiques en matrice PMMA, Maslyukow *et al.* de l'université de Moscou ont développé en 1995 des lasers à l'état solide à partir de différentes rhodamines en matrice dans le PMMA. Ces lasers présentaient des largeurs à mi-hauteur de 6 nm soit un facteur de qualité de l'ordre de 100 avec un seuil laser de seulement 4 mJ/cm<sup>2</sup> pour des impulsions de 10 ns.

#### Des petites molécules organiques en couches minces

En 1997, V. Kozlov et d'autres collaborateurs de S. Forrest à l'université de Princeton publient dans la revue Nature, les preuves de l'émission laser dans une couche mince organique déposée sous vide composée de DCM2 (4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(4-diméthylaminostyryl)-4H-pyran), co-évacuée avec de l'Alq3 (tris-(8-hydroxyquinoline)aluminium) dans des structures guidantes de type ruban (*figure 1a*) ou des structures DFB (*figure 1b*). Ces deux matériaux co-évacués en couches minces constituent un système dit hôte-dopant (*guest-host system*)

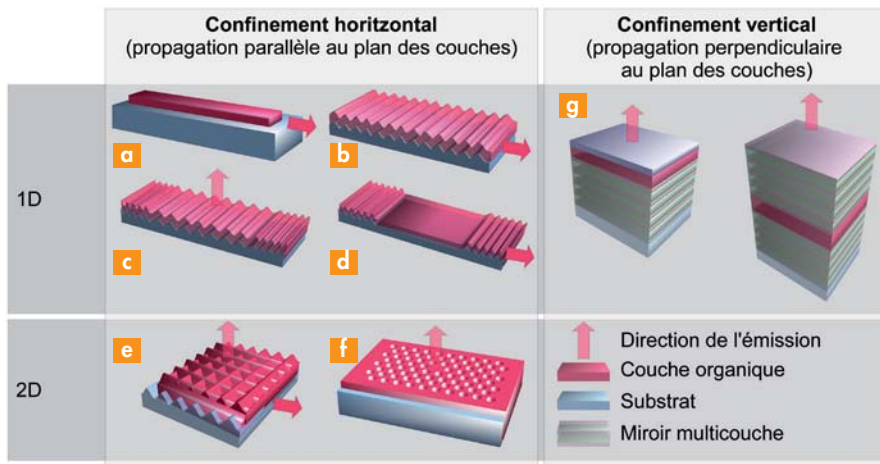


Figure 1. Différents types de cavité : a) cavité ruban, b) et c) structures DFB 1D, d) structures DBR, e) structures DFB 2D, f) cavité de type défaut dans un cristal photonique, g) microcavités Fabry-Perot.

introduit quelques années auparavant pour les hétéro-structures OLED afin de réduire les pertes par absorption et permettant de réduire les seuils laser jusqu'à  $1 \text{ mJ/cm}^2$ . Ces résultats constituent une avancée importante pour une deuxième raison. En effet, ces petites molécules organiques co-évaporées sous vide en films minces sont structurables par les procédés de la microélectronique. Dès lors, il est possible de réaliser une grande variété de cavités laser compactes sur des substrats variés. Ces cavités peuvent être classées suivant deux critères : le premier est la dimension 1D ou 2D du confinement et le second est l'axe de la cavité qui peut être perpendiculaire ou contenu dans le plan de la couche mince organique. Ces différentes cavités laser sont illustrées à la figure 1.

## Les différents types de cavités pompées optiquement

### Les structures DFB à une dimension

Considérons tout d'abord les cavités permettant un confinement 1D et dont l'axe de propagation de la lumière est contenu dans le plan de la couche mince. Outre les guides d'onde (figure 1a) rapportés par Kozlov *et al.* et mentionnés plus haut, il faut citer les cavités à rétroaction répartie (*distributed feedback* – DFB) introduites dès 1971 par Kogelnik et Shank (figure 1b) avec de la rhodamine. S. Riechel de l'université de Munich en

2000 et G. Helliotis de l'Imperial Collège à Londres en 2003 rapportent également des avancées significatives en termes de réduction de seuil avec ce type de cavité. Parmi les expériences recensées dans la littérature, on peut citer celle de Tsutsumi et Yamamoto qui en 2006 réalisent une structure DFB par l'intermédiaire d'un réseau holographique dynamique et obtiennent ainsi l'effet laser avec un facteur de qualité  $Q = 2160$ , et un seuil laser de seulement  $130 \mu\text{J/cm}^2$ .

### Les cavités DFB à deux dimensions

En 2000, S. Riechel *et al.* comparent les cavités DFB 1D et les DFB 2D (figure 1e) et montrent que ces dernières ont des seuils plus faibles et une efficacité plus grande que les premières avec un seuil de  $315 \mu\text{J/cm}^2$  pour un facteur de qualité de 1920. En 2005, les équipes de L. Samuel de l'université de St Andrews et de Barnes de l'université d'Exeter obtiennent avec une structure DFB 2D réalisée sur un substrat  $\text{SiO}_2$  un seuil laser de  $50 \mu\text{J/cm}^2$  et une largeur de raie de  $0,74 \text{ nm}$  à la limite de résolution.

### Les cavités de type défaut dans un cristal photonique

Les cavités de type défaut dans un cristal photonique sont plus qu'une variante des structures DFB 2D (figure 1f). En effet, elles offrent de bons facteurs de qualité et de faibles volumes modaux ce

## Gamme complète d'appareils portables

### Photométrie - Colorimétrie

**Spectroradiomètre CL-500A**  
Précis & performant  
Source LED/EL,  
Température de couleur, IRC...

**Photomètre Chromamètre CS-100A**  
Simple & rapide  
A filtre, luminance et couleur...

**Luminancemètre LS-100/LS-110**  
Compact & précis  
Luminance toutes conditions, petite surface...

**Photomètre Chromamètre CL-200A**  
Polyvalent & léger  
Eclaircement,  
R&D et Production...

**Luxmètre T-10A**  
Efficace & performant  
Nombreuses conditions d'éclairage, multipoints...

**KONICA MINOLTA**

**ScienTec, c'est aussi :**

- Spectroradiomètres
- Vidéocolorimètres
- Photomètres
- Luxmètres
- Chromamètres
- Sources de référence

info@scientec.fr / www.scientec.fr  
01.64.53.27.00

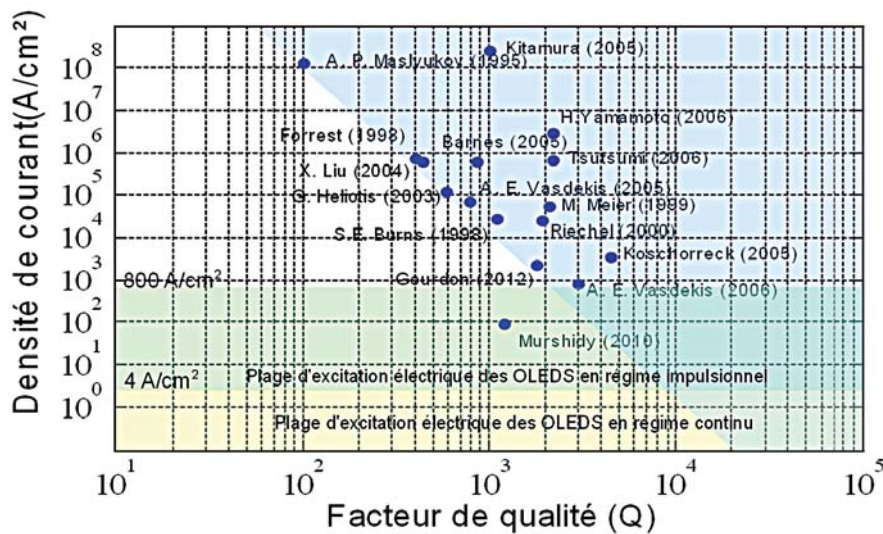


Figure 2. Densité de courant équivalente au seuil laser mesuré en pompage optique en fonction du facteur de qualité pour différentes expériences de la littérature.

qui est très favorable à l'effet Purcell et donc à une approche de laser sans seuil ou à faible seuil. En 2010, Murshidy *et al.* rapportent une émission laser issue du défaut de type L3 dans un cristal photonique réalisé dans une membrane de nitrure de silicium et caractérisé par un facteur de qualité  $Q = 1200$ . En 2005, Kitamura *et al.* réalisent un cristal photonique dans une membrane d'oxyde de silicium ( $Q \sim 1000$ ) et y déposent le système hôte dopant Alq3:DCM2 pour obtenir une émission laser. En 2012, Gourdon *et al.* de l'université Paris 13 obtiennent l'effet laser avec un cristal photonique gravé dans du nitrure de silicium et recouvert d'un système hôte-dopant à base d'Alq3 et de DCJTb (4-(dicyanométhylène)-2-t-butyl-6(1,1,7,7-tetraméthyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran) offrant une largeur de raie de 4 nm à la limite de résolution, avec un seuil laser de  $9,7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  – qui est parmi les seuils laser les plus faibles.

### Les micro-cavités Fabry-Pérot

Les microcavités Fabry-Pérot réalisées avec des miroirs diélectriques multicouches (figure 1g) offrent un confinement 1D selon un axe perpendiculaire au plan des couches qui permet également d'atteindre de hauts facteurs de qualité. Parmi les premiers résultats, S. Forrest et son équipe en 1998 rapportent l'effet laser avec un facteur de qualité  $Q = 420$  et un seuil à  $300 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Toujours en 1998,

S. Burns du laboratoire Cavendish obtient  $15 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  et une largeur de raie de 15 nm. En 2005, Koschorreck *et al.* progressent encore et démontrent l'effet laser en plaçant un milieu à gain composé d'Alq3 et de DCM2 entre deux miroirs diélectriques multicouches et obtiennent ainsi un facteur de qualité  $Q = 4500$  et un seuil de seulement  $20 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ . Le plus faible seuil mesuré avec ce type de microcavités a été obtenu par Granlund *et al.* de l'université de Linköping avec  $120 \text{ nJ}/\text{cm}^2$  et étonnamment avec un facteur de qualité de seulement  $Q = 167$ .

### Des variantes avec des seuils laser de plus en plus bas

À noter que des structures DBR (figure 1d) obtenues en gravant du nitrure de gallium et avec comme milieu à gain une coumarine ont été testées par Vasdekis de l'université de St. Andrews en 2006. Elles permettent d'obtenir des facteurs de qualités  $Q \sim 1000$  et des seuils de l'ordre de  $6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , ce qui est parmi les plus faibles seuils. À ce jour, l'un des plus faibles seuils laser rapportés dans la littérature est celui d'une structure DFB proposée en 2007 par C. Karnutsch *et al.* de l'université de Karlsruhe combinant deux réseaux (figure 1c) : un réseau de pas d'ordre un assurant le confinement encadre un pas d'ordre deux qui permet l'extraction lumineuse hors du plan. Ce système qui fonctionne presque comme

une structure DBR réduit le seuil à seulement  $36 \text{ nJ}/\text{cm}^2$  (le seuil laser le plus faible jamais observé).

L'ensemble de ces expériences est représenté à la figure 2 par des points ayant pour abscisse le facteur de qualité, et pour ordonnée le seuil laser exprimé en densité de courant équivalente. De ce nuage de points, il est possible d'extrapoler une tendance marquée par la limite inférieure de la zone bleue qui indique que le seuil laser diminue lorsque le facteur de qualité  $Q$  augmente.

### Remplacer le pompage optique par une excitation électrique

Ces expériences montrent qu'il est possible de réaliser des lasers organiques sous pompage optique avec de très faibles seuils, mais comment remplacer l'excitation optique par une excitation électrique ? Comment un courant peut-il traverser un matériau organique réputé *a priori* isolant ?

### Les polymères conducteurs

Pour répondre à ces questions, arrêtons-nous sur les polymères conducteurs. Les travaux sur ces derniers ont été menés par les chimistes Heeger, McDiarmid et Shirakawa à partir du début des années 1970. Le polymère modèle est la molécule de polyacétylène constituée par le motif carbone-hydrogène [C-H] répété plusieurs dizaines de milliers de fois en une longue chaîne moléculaire linéaire. Lorsque le polymère est oxydé par un halogène comme l'iode, ce qui correspond à un dopage P, ou réduit par un alcalin comme le sodium, ce qui correspond à un dopage N, la molécule devient conductrice. D'une chaîne à une autre la conduction se fait par saut. C'est ainsi que A. McDiarmid, A. Heeger de l'université de Pennsylvanie et H. Shirakawa de l'université de Kyoto publièrent, en 1977, une conductivité de  $300 \text{ S m}^{-1}$  pour le polyacétylène dopé avec de l'iode, soit une augmentation de 7 ordres de grandeur par rapport au polyacétylène non dopé. En 2000, ils reçoivent tous les trois le prix Nobel de chimie pour les « polymères conducteurs ». En fait, même

les petites molécules linéaires ou cycliques dont le motif n'est pas répété des milliers de fois mais qui contiennent des liaisons conjuguées présentent également une conduction certes plus faible (de l'ordre de  $10^{-5} \text{ S m}^{-1}$ ), mais suffisante pour des applications en couche très mince.

Mais existe-il des molécules qui soient aussi luminescentes?

### De l'électroluminescence des composés organiques aux hétéro-structures OLED

Le français André Bernanose de la faculté de pharmacie de Nancy présentait dès 1953 des travaux sur l'électroluminescence de l'acridine, et Pope *et al.* de l'université de New York rapportaient dès 1963 l'électroluminescence dans un cristal d'anthracène d'épaisseur 10 à 100  $\mu\text{m}$  et avec des tensions de 400 volts. Ces premières expériences posaient deux problèmes : tout d'abord la faible conduction et surtout l'épaisseur du matériau organique placé entre deux électrodes font que plusieurs centaines de volts sont nécessaires pour injecter quelques microampères. Ensuite, ces travaux pionniers offraient des rendements très faibles car du point de vue électrique les dispositifs étaient des capacités, c'est-à-dire une monocouche entre deux électrodes. Les efficacités s'améliorent dès lors qu'on réalise, à l'instar des diodes, des empilements de couches très minces d'au moins deux matériaux organiques dont l'un est électroluminescent et qui présentent entre eux une barrière de potentiel forçant la recombinaison radiative des charges.

Dans leur première publication de 1984, Tang et Van Slyke présentent justement une OLED constituée de deux couches organiques évaporées sous vide en couches minces d'épaisseur d'environ 100 nm placées entre une anode transparente d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) et une cathode faite d'un alliage d'argent et de magnésium. Ils utilisent comme couche d'injection de trous une phtalocyanine de cuivre (CuPC) et l'Alq3 comme matériau électroluminescent. Cette première OLED a une efficacité lumineuse de 1,5 lm/w, 1000 cd/m<sup>2</sup>, un rendement quantique de 1 % et une densité de courant maximale de l'ordre 50 mA/cm<sup>2</sup>.

### Doper pour augmenter l'efficacité

Pour augmenter davantage l'efficacité, ils introduisent en 1987 un « dopage » de la couche d'émission. En fait, ils co-éva-porent du DCM2 avec l'Alq3 au niveau de la zone de recombinaison pour améliorer l'efficacité via un transfert de Förster. Ils introduisent le système hôte-dopant qui est utilisé pour les lasers organiques en pompage optique comme précédemment évoqué. L'empilement peut être complété d'une couche d'injection de trous (CIT) et d'une couche de transport de trous (CTT) qui présente la barrière de potentiel avec la couche d'émission (CE). Sur cette dernière peut être déposée éventuellement une couche de blocage des trous (CBT) suivie d'une couche de transport d'électrons (CTE) (Tang et Van Slyke, 1994) et d'une couche d'injection des électrons (CIE).

### Des rendements qui deviennent intéressants

Avec de telles structures, les rendements quantiques externes peuvent atteindre 5 % soit presque 25 % de rendement quantique interne ce qui constitue la limite théorique avec les matériaux fluorescents. De telles OLED offrent comme performances typiques 20 000 cd/m<sup>2</sup> et des densités de courant qui peuvent atteindre quelques 100 mA/cm<sup>2</sup>.

En 2002, l'équipe de K. Leo de l'université de Dresde en collaboration avec Liu de l'université de Jinlin (Chine) introduit les OLED PIN avec un dopage des couches de transports d'électrons et de trous qui offrent des performances encore supérieures avec plus de 4 A/cm<sup>2</sup> et 55 000 cd/m<sup>2</sup>. En fait le dopage N par des métaux très réactifs comme le lithium ou le strontium dans la couche d'injection des électrons avait été introduit dès 1998 par Kido de l'université de Yamagata (Japon).

Pour atteindre des densités de courant supérieures, les excitations électriques doivent être délivrées sous forme impulsionnelle.

### Des densités de courant importantes

En 2003, W. Yokoyama et H. Sasabe obtiennent avec une OLED à 2 couches

en utilisant des impulsions de 5  $\mu\text{s}$  une densité de courant de  $j = 1163 \text{ A/cm}^2$ , une luminance de  $1,8 \cdot 10^6 \text{ cd/m}^2$  et un rendement quantique de seulement 0,07 %. Wei *et al.* obtiennent en 2005, avec une OLED à 4 couches,  $5,66 \cdot 10^6 \text{ cd/m}^2$  et frôlent les 100 A/cm<sup>2</sup> avec des impulsions de 5  $\mu\text{s}$ .

En 2005, Yokoyama *et al.* démontrent avec des impulsions de 50 ns qu'il est possible d'injecter 12 000 A/cm<sup>2</sup> dans une couche de transport et 514 A/cm<sup>2</sup> dans une OLED bicouche.

En 2011, l'équipe de K. Leo (Dresde) obtient 6,2 kA/cm<sup>2</sup> avec des impulsions de 50 ns dans des monocouches de transport alors que la densité de courant n'est que de 230 A/cm<sup>2</sup> à 5  $\mu\text{s}$  dans la même structure. Avec des OLED de type PIN à 5 couches dont la couche émettrice est composée du système hôte-dopant Alq3:DCM2, les résultats montrent qu'il est possible d'atteindre 800 A/cm<sup>2</sup> avec des impulsions de 10 ns.

### Estimation des densités de courant nécessaires pour atteindre le seuil laser

Ces densités d'excitation électriques sont-elles proches de celles nécessaires pour atteindre le seuil laser ?

Pour faire la correspondance entre les densités d'excitation électriques et optiques on calcule le courant en considérant qu'il faut au moins autant d'excitons apportés électriquement que d'excitons obtenus sous pompage optique. Pour tenir compte du fait que tous les électrons ne conduisent pas à des recombinaisons radiatives on introduit le facteur d'efficacité  $\eta_{\text{interne}}$  de conversion.

### En continu, des facteurs de qualité encore trop faibles

À la figure 2, ce sont justement les densités d'excitation au seuil converties en densité de courant équivalentes qui sont représentées pour chaque expérience en fonction de leur facteur de qualité. Les densités de courant maximales que peuvent supporter les OLED en régime continu DC et en régime pulsé sont

représentées par les rectangles verts et jaunes respectivement.

L'extrapolation de la tendance fait penser que, si des facteurs de qualité de l'ordre de 10 000 à 20 000 étaient obtenus, les seuils d'excitation laser attendus pourraient être équivalents aux densités de courant des OLED en régime continu. Pour l'instant, les électrodes métalliques des OLED induisent d'importantes pertes par absorption qui empêchent d'atteindre ces facteurs de qualité.

**En impulsif, l'objectif semble proche**

En revanche, si l'on considère l'excitation électrique en régime impulsif, la limite de 800 A/cm<sup>2</sup> est voisine des seuils lasers les plus faibles. En effet, le seuil rapporté par Gourdon et al. en 2012 équivalent à 2,2 kA/cm<sup>2</sup> est à seulement un facteur 3 de la limite des 800 A/cm<sup>2</sup>. Le seuil rapporté par Murshidy équivaut à 91 A/cm<sup>2</sup> et celui de Kartnusth en 2007 équivaut à seulement 8 A/cm<sup>2</sup> soit respectivement un ordre et deux ordres de grandeur en dessous de ce qui est réalisable. En régime impulsif il y a donc d'ores et déjà des OLED offrant des densités de courant supérieures à celles

nécessaires pour atteindre le seuil laser. La marge disponible permet même de tenir compte en partie des faibles efficacités de conversion observées en régime impulsif nanoseconde.

**Combiner pompage électrique et cavité laser à haut facteur de qualité**

Reste à combiner le pompage électrique et la cavité laser à haut facteur de qualité notamment en limitant les pertes induites par les électrodes métalliques. Voici quelques pistes pour la réalisation de cavités à faible seuil compatibles avec la présence des électrodes :

- Les microcavités de type Fabry-Pérot peuvent être réalisées à partir de miroirs diélectriques multicouches dont l'un est terminé par une couche d'ITO. La cathode d'aluminium réduite à 10 nm pour limiter l'absorption métallique permet quand même une densité de courant de 1,2 A/cm<sup>2</sup> et le rendement quantique est de quelques pourcents (Coens, 2012).
- Des cavités de type cristaux photoniques gravées dans l'ITO permettraient d'obtenir une bonne densité de courant, un bon facteur de qualité et un faible volume modal.

- L'ITO se prête également à la gravure de structure DFB 1D et 2D et de DBR.

**Vers une démonstration de la diode laser organique dans les prochaines années ?**

Les avancées récemment réalisées (figure 3) montrent que les densités de courant maximales observées dans les OLED en régime impulsif sont au niveau des seuils lasers les plus faibles observés sous pompage optique. Ceci permet d'envisager avec davantage d'optimisme la réalisation d'OLED en microcavité à haut facteur de qualité. Pour être compatibles avec un pompage électrique, ces cavités laser à faible seuil laser peuvent être de type Fabry-Pérot, DBR ou DFB 1D ou 2D voire des cristaux photoniques gravés dans des couches d'oxyde transparentes et conductrices. Les progrès qui restent à réaliser concernent aussi bien les cavités laser à grand facteur de qualité et faible seuil combinées avec des électrodes, l'efficacité des OLED, ainsi que la réalisation de système d'excitation par impulsions électriques nanoseconde et sub-nanoseconde.

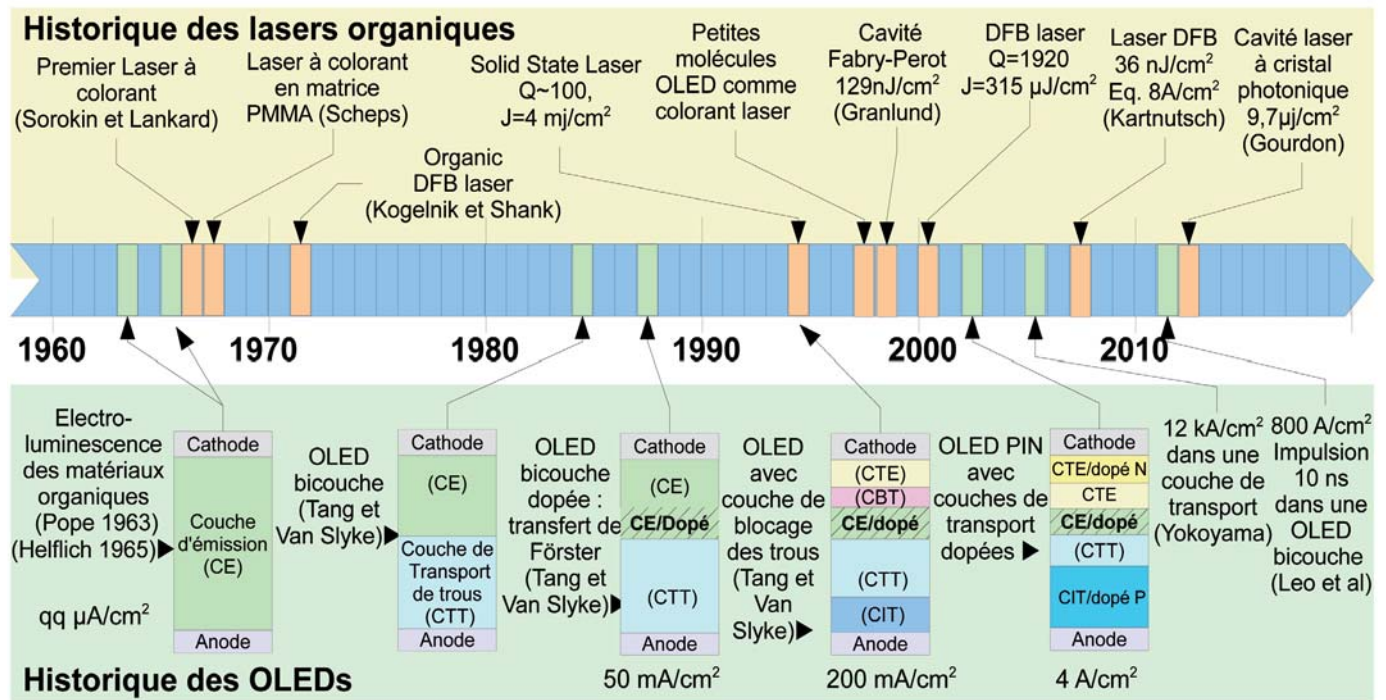


Figure 3. Frise chronologique retraçant l'évolution des lasers organiques et des diodes électroluminescentes organiques : CE : couche d'émission, CTT : couche de transport de trous, CIT : couche d'injection de trous, CTE : couche de transport d'électrons, CBT : couche de blocage de trous.