

# Photonique organique : développements récents et défis

La photonique organique s'intéresse de manière générale aux phénomènes et aux composants dans lesquels des photons interagissent avec des matériaux organiques, qui peuvent aller de la molécule isolée au film – amorphe ou cristallisé – de petites molécules pi-conjuguées ou de polymères, en passant par les fullerènes et les tissus biologiques... A l'occasion des 25 ans de la SFO, nous faisons la part belle à l'optoélectronique organique, qui a environ le même âge, tant les développements rapides dans ce domaine préfigurent une modification profonde du paysage traditionnel des sources et des capteurs de lumière. Voici un aperçu non exhaustif des développements récents dans quelques domaines clés : les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les cellules solaires, les lasers et l'optique non linéaire.

## » Bernard GEFROY

Laboratoire de physique des interfaces et des couches minces, CEA & Ecole Polytechnique, Palaiseau

## » André MOLITON

XLIM MINACOM, université de Limoges

## » Joseph ZYSS

Laboratoire de physique quantique et moléculaire, Institut d'Alembert, ENS de Cachan

## » Sébastien CHENAIS,

## » Sébastien FORGET

Laboratoire de physique des lasers, université Paris 13, Villetaneuse

[sebastien.chenais@univ-paris13.fr](mailto:sebastien.chenais@univ-paris13.fr)

## Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

La première diode électroluminescente organique efficace a été réalisée en 1987 par Tang et Van Slyke (Eastman Kodak), suivie de près par la première diode à base de polymères (Burroughes et coll. en 1990), donnant le signal de départ d'un développement spectaculaire qui a conduit dès la fin des années quatre-vingt dix à des produits commerciaux.

Les matériaux organiques utilisés pour l'électroluminescence sont des matériaux moléculaires pi-conjugués, c'est-à-dire comportant une alternance de simples et doubles liaisons (un article complet a été consacré à la physique des OLEDs dans le

Photoniques n°29, mai-juin 2007, pp. 37-43). Les principaux avantages des OLEDs pour la visualisation sont un temps de réponse élevé, un large angle de vue, un excellent contraste, une faible consommation, une large gamme de couleurs associée à une bonne saturation, une fine épaisseur et la possibilité de fabriquer des dispositifs souples. La forte augmentation des durées de vie obtenue depuis 2002 a permis à la technologie OLED de gagner en crédibilité et de nombreux écrans sont maintenant fabriqués industriellement pour les lecteurs MP3 et les téléphones portables. Actuellement, la durée de vie des écrans OLED à matrice active (AMOLEDs) dépasse les 50 000 heures. Fin 2007, Sony a commercialisé un téléviseur OLED de 11 pouces de diagonale (XEL-1). Offrant une image de qualité supérieure au plasma et au LCD avec un contraste de 1 pour 1 million et un angle de vision proche de 160 degrés ; ce téléviseur se caractérise par une remarquable finesse de 3 mm soit 50 fois moins qu'un écran LCD. Si la dimension de l'écran reste encore modeste pour un téléviseur, cette commercialisation met en évidence la remarquable progression de cette nouvelle technologie qui était limitée jusqu'à des objets commerciaux de petite taille. Par ailleurs, la technologie OLED se prête bien à la réalisation de dispositifs flexibles, et différents démonstrateurs ont été fabriqués récemment sur support plastique [1] ou acier. Grâce à l'augmentation

spectaculaire des efficacités lumineuses obtenue ces dernières années, le domaine de l'éclairage s'ouvre maintenant à la technologie OLED. Une efficacité lumineuse de 102 lm/W a été reportée récemment par Universal Display Corporation pour une brillance de 1 000 cd/m<sup>2</sup>. Cela en fait une source plus efficace qu'un tube fluorescent traditionnel (90 lm/W.) L'objectif de 150 lm/W annoncé par le département de l'énergie américain (DOE) pour 2015 semble donc atteignable.

## Les cellules solaires organiques

La recherche d'énergies renouvelables conduit actuellement au développement de cellules photovoltaïques où les matériaux organiques conducteurs peuvent jouer un rôle essentiel, compte tenu de leur aptitude à séparer les paires électron-trou et à transporter ces charges jusqu'aux électrodes dans des configurations électroniques spécifiques. En effet, les matériaux organiques pi-conjugués peuvent se comporter comme des donneurs d'électrons (matériaux de type p comme le P3HT : poly-3-octylthiophène, ou le PCDTBT : polycarbazole), ou comme des accepteurs d'électrons (matériaux de type n comme le C60 ou un de ses dérivés, le PCBM). Dans ces mêmes matériaux organiques photo-excités, des paires électron-trou (excitons) se révèlent stables

»»»

sur une dizaine de nanomètres. Il en résulte que si l'on juxtapose (structure bi- ou multicouches) ou si l'on mélange (composite interpénétré) un matériau donneur avec un matériau accepteur, on peut former respectivement des jonctions bi- ou multicouches, ou des réseaux d'hétéro-jonctions dans le volume (cellules BHJ pour Bulk Hetero-Junction). Dans ces dernières, le rayonnement solaire peut ainsi être converti en charges électriques dans toute l'épaisseur du composant et non pas seulement au niveau de la jonction P-N (silicium). Il en résulte que les handicaps des semi-conducteurs organiques (faible mobilité des porteurs par exemple) peuvent être compensés par la mise en oeuvre de structures spécifiques bien adaptées à la conversion photon-électron.

Sur le plan pratique, les BHJ (hétéro-jonctions) classiques de type P3HT:PCBM présentaient, jusqu'en 2004, un rendement de l'ordre de 3%, qui a pu être porté à environ 5% en 2005 suite à un traitement thermique [2]; le rôle de ce dernier est de générer des domaines de taille nanométrique (de l'ordre de 10nm) favorables d'une part à une bonne séparation des paires électron-trou et, d'autre part, à une bonne collecte des charges ainsi séparées (bonne percolation du système). Par usage d'une cellule tandem où la couche intermédiaire est de type TiOx, le rendement a été porté à 6,3% en 2007 [3].

Sur le plan théorique, un rendement énergétique théorique maximum de 12 à 15% a été évalué [4] à partir de donneurs à très faibles gaps (pour augmenter le nombre de photons absorbés) et dont le niveau du haut de la bande remplie (bande HOMO) est profond afin que la tension en circuit ouvert soit grande (proche de 0,9 V). De telles valeurs sont particulièrement encourageantes pour envisager des développements pratiques à grande échelle de cellules solaires organiques.

### Lasers organiques

Il y a 25 ans, laser organique était synonyme de laser à colorant, c'est-à-dire dont

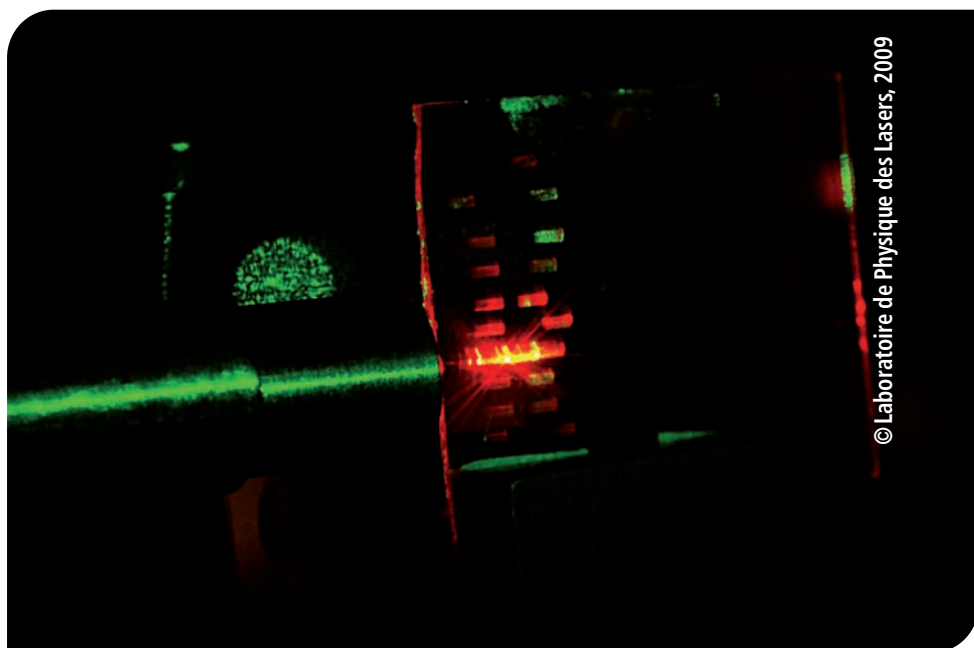


Figure 1. Réseau de lasers organiques de type DBR à émission rouge.

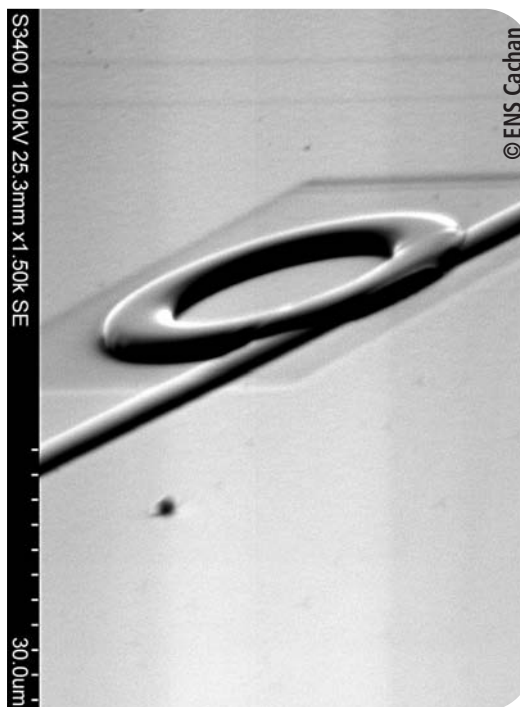


Figure 2. Image MEB d'un micro-anneau polymère en couplage vertical destiné à la biodétection sans marqueur.

le milieu à gain est une solution liquide de molécules  $\pi$ -conjuguées (DCM, rhodamine...): la variété des molécules disponibles, couplée au fait qu'une molécule donnée possède un spectre d'émission très large, en faisait alors le seul laser accordable disponible, capable de couvrir tout le spectre du proche UV au proche IR.

L'époque est aussi marquée par les débuts de la génération d'impulsions femtosecondes par verrouillage de modes, qui exploite la grande bande passante des colorants. Puis ces derniers ont été progressivement délaissés, quand cela était possible, au profit de solutions tout-solide (OPO, laser titane:saphir, lasers à fibre, super-continuum) plus efficaces et plus faciles à manipuler...

On assiste aujourd'hui à un regain d'intérêt pour des lasers organiques tout-solide (figure 1), ravivé par les progrès réalisés dans le domaine des OLEDs (matériaux, techniques d'encapsulation): la perspective de disposer de lasers compacts, à bas

coût, fabriqués à grande échelle et largement accordables est prometteuse dans le domaine des capteurs, du diagnostic médical, des télécommunications.

Les lasers organiques restent toutefois aujourd'hui limités par leur faible durée de vie (de l'ordre du million d'impulsions, à cause de la photodégradation). La faculté qu'ont les milieux organiques de se plier à des géométries extrêmement variées rend aussi possible l'étude de comportements non conventionnels

dans des microcavités laser (microdisque, par exemple).

Un vrai défi à relever dans ce domaine reste la réalisation d'un laser sous pompage électrique qui serait à l'OLED ce que la diode laser est à la LED. Mais des obstacles imprévus apparaissent, comme la réabsorption des photons émis par les porteurs de charge (radicaux chargés, appelés polarons), montrant bien que la physique des semi-conducteurs organiques ne procède pas simplement de celle des semi-conducteurs inorganiques. Les recherches s'orientent actuellement vers des structures de type transistor émetteur de lumière (LEFET : *Light Emitting Field Effect Transistor*) ou vers des solutions hybrides, telle que celle récemment démontrée par l'équipe d'I. Samuel de l'université de St Andrews, dans laquelle un courant alimente une LED inorganique bleue qui pompe à son tour optiquement une couche de polymère [5].

### Optique non linéaire organique

L'optique non linéaire est un domaine reconnu de la photonique organique qui n'a cessé de évoluer et de progresser depuis trois décennies. Les propriétés non linéaires quadratiques, cubiques ou autres des molécules ont rejoint dans les handbooks modernes les caractéristiques plus classiques telles que l'indice de réfraction ou le spectre d'absorption. Les technologues peuvent ainsi accéder à une base élargie de matériaux moléculaires pour les domaines des technologies de l'information, ou plus récemment les biotechnologies et l'imagerie biomédicale.

Les équipes américaines, dont celles d'A. Jen à l'université de Washington à Seattle, affichent des progrès spectaculaires dans le domaine des polymères électro-optiques à base de molécules dipolaires greffées [6] qui atteignent des efficacités électro-optiques de l'ordre de 400 pm/V. La stabilité des composants de modulation est maintenant assurée sur le long terme et leur bande passante dépasse 110 GHz avec des tensions d'extinction inférieures au volt pour des guides de l'ordre du centimètre.

Les équipes françaises ont également su rester à la pointe. C'est ainsi que l'ingénierie moléculaire ONL a élargi son champ d'action en se dotant d'un cadre « multipolaire » qui englobe et dépasse le paradigme antérieur de la diode moléculaire et de ses modes d'assemblage à caractère dipolaire. Ces travaux, menés conjointement de Bagneux à Cachan et au CEA Saclay depuis plus de dix ans, ont permis à l'optique non linéaire organique d'accéder à une approche « active », se prêtant à l'écriture et à la lecture de véritables hologrammes non linéaires « sur mesure » par mélange d'ondes cohérent « tout-optique », sans recours à des dépôts d'électrodes.

Les développements actuels les plus spectaculaires de l'optique non linéaire organique relèvent sans doute de leurs applications à l'imagerie biologique (voir figure 2). La technique de la microscopie confocale de fluorescence à deux photons bénéficie ainsi des propriétés de nouvelles générations de « marqueurs » ayant des rendements élevés en absorption à deux photons. La génération de second harmonique connaît un puissant renouvellement avec le développement de nouvelles nanoparticules non linéaires pour le marquage. La résolution de la microscopie confocale (typiquement 300 nm en dimensions transverses et le double en longitudinal) peut-être amenée largement en deçà de la limite de diffraction dans le cadre d'une configuration dite STED (*Stimulated Emission Depletion*) ; initiée à Göttingen par une équipe du MPI, elle permet d'obtenir de belles images d'organelles cellulaires avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres seulement. ■

### Références

1. I. Yagi et al., *Journal of SID* 16/1, 15, 2008.
2. M. Reyes-Reyes et al., *APL* 87, 083506 (2005).
3. J.Y. Kim et al., *Science* 317, 222 (2007).
4. G. Dennler et al., *Adv. Mat.* 20, 579 (2008).
5. Y. Yang et al., *APL* 92 163306 (2008).
6. S.H. Jang et A. Jen, *Introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices*, chap. 16 pp. 467-512, Edits. S.Sun et L.Dalton, CRC Press 2008.