Lasers organiques solides

Sebastien Forget

▶ **To cite this version:**

Sebastien Forget. Lasers organiques solides. Optique [physics.optics]. Université paris 13, 2017. ⟨tel-01662173⟩

HAL Id: tel-01662173

https://theses.hal.science/tel-01662173v1

Submitted on 12 Dec 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HAL Authorization

UNIVERSITÉ PARIS 13

Habilitation à Diriger des Recherches

Présentée par Sébastien Forget

Maître de Conférences à l'Institut Galilée, Université Paris 13

Laboratoire de Physique des Lasers,
UMR 7538 Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, CNRS.

Lasers organiques solides

Soutenance le 12/06/2017 à l'Université Paris 13, devant le jury composé de :

Mme Véronique Bardinal, Directrice de Recherche au CNRS, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS), Toulouse	*Rapporteuse*
Mme Emmanuelle Deleporte, Professeur à l'ENS Cachan, Laboratoire Aimé Cotton, CNRS et Université Paris 11, Orsay	*Rapporteuse*
Mme Isabelle Ledoux-Rak, Professeur à l'ENS Cachan, Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, Institut d'Alembert, Cachan	*Rapporteuse*
Mme Anne Amy-Klein, Professeur à l'université Paris 13, Laboratoire de Physique des Lasers, Villetaneuse	*Examinatrice*
M. Patrick Georges, Directeur de recherche au CNRS, Institut d'optique Graduate School, Palaiseau	*Examinateur*
M. Luc Museur, Professeur à l'université Paris 13, Laboratoire de Physique des Lasers, Villetaneuse	*Examinateur*

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 5

CURRICULUM VITAE 7

FORMATION ET TITRES UNIVERSITAIRES 7
EXPERIENCE PROFESSIONNELLE 7
RESPONSABILITES SCIENTIFIQUES 8
A. CONGRES ET CONFERENCES 8
B. COMITES DE RECRUTEMENT 8
C. EXPERTISE SCIENTIFIQUE 8
D. AUTRES RESPONSABILITES COLLECTIVES 9
PRODUCTION SCIENTIFIQUE 9
PRIX ET DISTINCTIONS 9

LISTE EXHAUSTIVE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS 10

ARTICLES DANS DES REVUES INTERNATIONALES A COMITE DE LECTURE 10
CONFERENCES INVITEES 13
OUVRAGE COMPLET 14
CHAPITRES DE LIVRES 14
BREVETS 15
COMMUNICATIONS A DES CONGRES INTERNATIONAUX 15
COMMUNICATIONS A DES CONGRES NATIONAUX 22
AUTRES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS 26

ENCADREMENT DE DOCTORANTS 29

ENCADREMENTS DE POST-DOCTORANTS 32

ENCADREMENTS STAGES M1/M2 33

RESPONSABILITES DE CONTRATS DE RECHERCHE ET COLLABORATIONS 34

PROJETS DE RECHERCHES ET FINANCEMENTS OBTENUS 34
COLLABORATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES 35

DIFFUSION DE LA CONNAISSANCE ET VULGARISATION SCIENTIFIQUE 37

DIFFUSION DE LA CONNAISSANCE PAR L'ECRIT 37
A DESTINATION DU GRAND-PUBLIC 37
A DESTINATION D'UN PUBLIC SCIENTIFIQUE MAIS NON-SPECIALISTE 38
A DESTINATION DES ETUDIANTS (HORS COURS CLASSIQUES) 38
DIFFUSION DE LA CONNAISSANCE PAR L'ORAL 39

PRESENTATION DE PLUSIEURS CONFERENCES « GRAND PUBLIC » **39**
A DESTINATION D'UN PUBLIC SCIENTIFIQUE **39**
DIFFUSION DE LA CONNAISSANCE PAR L'EXPERIENCE **39**
CREATION DE FONTAINES LASER **39**
MOOC « LA PHYSIQUE : VIVE[Z] L'EXPERIENCE » **40**
ASSOCIATION « ATOUTS SCIENCE » **41**

DEROULEMENT DE CARRIERE ET GRANDES ORIENTATIONS THEMATIQUES **43**

PHILOSOPHIE GENERALE **43**
DEROULEMENT DE CARRIERE **44**
1. AVANT MON RECRUTEMENT AU LPL **44**
2. APRES MON RECRUTEMENT AU LPL **45**

DETAILS DE MES TRAVAUX DE RECHERCHE ET PROJETS **52**

TRAVAUX DE THESE (2000-2003) **52**
1. CADRE DE LA THESE **52**
2. RESULTATS OBTENUS **53**
L'OSCILLATEUR. 53
L'AMPLIFICATEUR 54
LA CONVERSION DE FREQUENCE 54
APPLICATION A LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE RESOLUE EN TEMPS 54
ATER A L'INSTITUT D'OPTIQUE GRADUATE SCHOOL (2003-2004) **55**
1. ETUDE PAR THERMOGRAPHIE INFRAROUGE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE CRISTAUX LASERS **55**
2. REALISATION ET ETUDE D'UN MICROLASER CR:YAG/ND :$GdVO_4$ HAUTE CADENCE **56**
ATER A PARIS 7 – MATERIAUX ET PHENOMENES QUANTIQUES (2004-2005) **57**
1. OPTIQUE NON-LINEAIRE DANS LES LASERS A CASCADE QUANTIQUE **57**
2. EFFETS THERMIQUES DANS LES LASERS A CASCADE QUANTIQUE **58**
RECHERCHE AU LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES LASERS (2005-PRESENT) **59**
1. VUV **59**
A. CONTEXTE ET ENJEUX 59
B. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET RESULTATS 60
2. PHOTONIQUE ORGANIQUE **62**
A. CONTEXTE ET ENJEUX 62
LES OLEDS : SITUATION PAR RAPPORT AU CONTEXTE INTERNATIONAL / ENJEUX ACTUELS DE LA RECHERCHE 62
LES LASERS ORGANIQUES : SITUATION PAR RAPPORT AU CONTEXTE INTERNATIONAL / ENJEUX ACTUELS DE LA RECHERCHE 69
B. ASPECTS PHOTOPHYSIQUE ET MATERIAUX 75
NOUVEAUX MATERIAUX PI-CONJUGUES 75
ETUDE DES PHENOMENES DE « QUENCHING » 76
ETUDE DE LA DIFFUSION DES EXCITONS SINGULETS DANS LES OLEDS : APPLICATION AU CONTROLE DE LA COULEUR 81
ETUDE DE LA DIFFUSION DES EXCITONS TRIPLETS DANS LES OLEDS 84
MESURE DE GAIN DANS LES MATERIAUX ORGANIQUES 86
ETUDE DE LA POLARISATION DE LA LUMIERE 88
C. ASPECTS « DISPOSITIFS » : LASERS ORGANIQUES 89
UNE NOUVELLE ARCHITECTURE : LE LASER ORGANIQUE A CAVITE VERTICALE EXTERNE (VECSOL) 91
EXTENSION VERS L'UV : LE VESOUL 93

UNE MEILLEURE FINESSE SPECTRALE GRACE A UN RESEAU DE BRAGG VOLUMIQUE : LE VECSOLOV 95
PLUS COMPACT ET MOINS CHER : LE PROJET VECSPRESSO 97
AMELIORATION DE LA DUREE DE VIE : THERMIQUES ET PHOTODEGRADATION 102
3. PERSPECTIVES 105
VERS LE POMPAGE PAR LED : PROJET EDELVEIS ET SUITES 105
VERS UN LASER SOLIDE CONTINU : LE CAS EPINEUX DES TRIPLETS 109
VERS UN LASER SOLIDE ORGANIQUE FEMTOSECONDE ? 111

ARTICLES EN LIEN AVEC MON TRAVAIL DE THESE 119

ARTICLES EN LIEN AVEC MON TRAVAIL DE POST-DOC A L'INSTITUT D'OPTIQUE 122

ARTICLES EN LIEN AVEC MON TRAVAIL DE POST-DOC AU LABORATOIRE MPQ 124

ARTICLES EN LIEN AVEC LA PHYSIQUE DES MATERIAUX ORGANIQUES 126

ARTICLES EN LIEN AVEC LES OLEDS 129

ARTICLES EN LIEN AVEC LES LASERS ORGANIQUES 132

INTRODUCTION

« L'HDR ne se réduit pas à un récit biographique de chercheur.e. Elle constitue précisément le moment du dépassement d'une identité autocentrée dans la recherche pour élaborer une identité épistémique partageable »

Extrait de « Intérêts de l'HDR dans le parcours académique des enseignant.e.s-chercheur.e.s dans le supérieur », trouvé sur le site de la CP-CNU

Je n'ai pas réussi à comprendre en profondeur l'énoncé cité en exergue, ni trouvé de « guide » universel pour la rédaction d'un mémoire d'HDR acceptable. D'aucuns en font une simple compilation d'article, d'autres l'occasion de développer certains points en profondeur, ou de proposer de nouveaux axes de recherche. J'ai choisi de proposer un mémoire assez court et synthétique (hors publications en annexes) qui n'ambitionne pas de décrire en détails chacune des mes activités de recherches – tâche dévolue aux publications et mémoires de thèse encadrés - mais plutôt de survoler ces dernières en tentant de les mettre en perspective et en contexte.

Ce mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches est donc structuré en 3 parties.

La première est une notice de « titres et travaux » exhaustive (le « récit biographique » sus-mentionné), comprenant la liste de toutes les publications et conférences relatives à mon travail de recherche depuis ma thèse inclue. J'y ai également fait figurer quelques détails sur les thèses que j'ai pu encadrer, sur les projets dont j'ai eu la responsabilité ou sur les collaborations mises en place au cours de ma carrière. Enfin, une partie de ce chapitre traite des aspects de vulgarisation et de diffusion de la connaissance auxquels j'accorde une importance particulière.

La seconde partie et le cœur de ce mémoire est un résumé de mes activités de recherche depuis ma thèse[1]. Autour d'un thème général unique et constant, l'étude et la réalisation de sources de lumière (essentiellement cohérentes), les variations multiples en termes de domaine spectral, de matériaux ou de structures sont abordées en suivant de façon très peu originale le cours temporel de ma carrière. Cela nous amènera des lasers cristallins solides (thèse) aux lasers à semi-conducteurs dans le moyen infrarouge (post doc), puis aux sources ultraviolettes à base de processus non-linéaires dans des vapeurs métalliques (début de mes activités en tant que maitre de conférences) et enfin et pour l'essentiel du manuscrit à la partie qui m'occupe maintenant principalement depuis plusieurs années, les sources de lumières organiques (lasers et diodes électroluminescentes). Je conclurais cette partie par des perspectives donnant un aperçu de l'orientation que je souhaite donner à la suite de mes recherches pour les années à venir.

Le troisième volet (ou « annexe » malgré son importance) consiste en une compilation commentée d'articles, permettant de mettre en perspective certains travaux particulièrement significatifs et d'aller plus en détails dans les aspects non traités en profondeur dans le corps du manuscrit.

Enfin une dernière remarque : le titre. Comme il est souvent difficile de résumer une quinzaine d'années de carrière, avec ses changements d'affectations et de thématiques, en un énoncé unique (ou alors très vague et sans saveur : « sources de lumière » ?), j'ai choisi de mettre en avant mon activité de recherche principale, et de simplement intituler ce manuscrit « lasers organiques solides ».

---

[1] *Un autre débat récurrent : faut-il inclure les activités de thèse dans un mémoire d'HDR ? J'ai choisi de les évoquer de façon très concise (3 pages) car en tant que premier contact avec la recherche et point de départ de mon recrutement en tant qu'enseignant-chercheur je leur accorde une importance - au moins symbolique - forte.*

Curriculum Vitae, liste de publications et encadrement

CURRICULUM VITAE

Sébastien Forget, Maître de Conférences,
né le 17 Mars 1976.

Laboratoire de Physique des Lasers,
UMR 7538,
Institut Galilée,
Université PARIS 13 et CNRS,
99, Avenue Jean-Baptiste Clément,
93430 Villetaneuse – France

Tél. : +33 (0) 1 49 40 40 02

Courrier électronique : sebastien.forget@univ-paris13.fr

Page web de l'équipe : http://www-lpl.univ-paris13.fr:8088/lumen/

Page web personnelle : http://www-lpl.univ-paris13.fr:8088/lumen/page%20perso%20SF.html

Formation et titres universitaires

- **1995-1998** : **Diplôme d'ingénieur** de l'Ecole Centrale de Marseille (anciennement Ecole Nationale Supérieure de Physique de Marseille).
- **1999 :** Diplôme d'Etudes Approfondies (**DEA**) « Optique et Photonique », Université Paris 11.
- **2000-2003 : Thèse de doctorat**, Université Paris 11 (2002), effectuée au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, sous la direction de Patrick Georges : « *Sources lasers picosecondes à haute cadence dans l'ultraviolet* ». (Jury : Alain Barthélemy, Richard Moncorgé, *rapporteurs*, Jean-Jacques Clair, Jean-Philippe Fève, François Balembois, Patrick Georges).

Experience professionnelle

- **1999-2000** : Service National (scientifique du contingent) au CEA Saclay, Laboratoire National Henri Becquerel.
- **2003-2004** : A.T.E.R à l'Université Paris 11, Ecole Supérieure d'Optique, recherche au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique.
- **2004-2005** : A.T.E.R (1/2 poste) à l'Université Paris 7, recherche au Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques.
- **Sept. 2005-présent :** maître de conférences au LPL, Institut Galilée, Université Paris 13.

Responsabilites scientifiques

A. CONGRES ET CONFERENCES

- Membre puis vice-président (à partir de 2013) du comité scientifique de Horizons de l'Optique, le congrès général biennal de la Société Française d'Optique (SFO).
- Initiateur et membre du comité scientifique « International workshop on hybrid inorganic-organic photonics », organisé par l'OMNT, 29 novembre 2016 à Grenoble.
- Membre du comité scientifique commun du congrès Optique Bordeaux 2016 (SFO/SFP, juillet 2015).
- Membre du comité scientifique commun du congrès Optique Bretagne 2015 (SFO, juillet 2015).
- Membre du comité d'organisation du congrès Optique Paris 13 (SFO, juillet 2013).

B. COMITES DE RECRUTEMENT

- Membre élu et vice-président du comité d'experts à l'université Paris 13, sections 29-30 (2008-2012, réélu pour 2013-2017 puis pour 2018-2022).
- Membre extérieur nommé au Comité Consultatif de Spécialistes de l'Institut d'Optique Graduate School (2015-2020).
- Membre en 2014 du comité de sélection pour le poste de MCF 0218, section 30, au LPL (Paris 13).
- Membre en 2012 du comité de sélection pour le poste de MCF 0209, section 30, au LPL (Paris 13).
- Membre en 2011 du comité de sélection pour le poste de MCF 0541, section 28/63, au laboratoire MPQ (Paris 7).

C. EXPERTISE SCIENTIFIQUE

- Expert de l'OMNT (Observatoire des Micro- et nanoTechnologies), thématique « Electronique Organique » (depuis 2013) : rédaction de synthèses annuelles et de courts rapports de veille scientifique.
- Expert pour l'ANR, programmes « blanc international » 2012, « ASTRID » 2012, générique 2015.
- Expert pour l'ERC (European Research Council), programme « advanced grants » en 2012.
- Expert pour la NSERCC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada) en 2013 et 2014.
- Expert pour la DFG (Deutsche ForschungsGemeinschaft, ou Fondation Allemande pour la Recherche) en 2015.

- Rapporteur pour des journaux internationaux à comité de lecture (en moyenne 5-6 revues par an): Nature Communications, JACS, Laser and Photonics Review, Advanced Materials, Applied Physics Letters, Advanced Optical materials, Optics Letters, Optics Express, Optics Communications, Optical materials...

D. AUTRES RESPONSABILITES COLLECTIVES

- Membre élu au conseil de laboratoire du LPL (depuis 2014).
- Chargé de communication du LPL (2009-2014).
- Membre de la cellule « diffusion de la connaissance du LPL » (depuis 2009).
- Création et administration du site web de l'équipe « photonique organique » au LPL.
- Porteur ou responsable scientifique de plusieurs projets (ANR, CNRS, BQR Université, etc : voir liste complète dans la partie correspondante).
- Responsable de la deuxième année de la spécialité « Energétique » (Ecole d'ingénieur Sup Galilée) depuis 2011.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Synthèse qualitative au 1er janvier 2017 (voir la liste complète à suivre) :

- 50 publications (34 articles dans des journaux internationaux à comité de lecture et 16 conférences avec proceedings), h-index = 16 (source ISI Web of Science) ou 19 (source Google Scholar).
- Environ 70 communications internationales (+ 25 nationales), dont 10 conférences invitées.
- 3 brevets (2003, 2012, 2015).
- 1 ouvrage complet (Springer, 2012) + 4 chapitres de livre (2009, 2010, 2014, 2017)

PRIX ET DISTINCTIONS

- Prime d'Encadrement Doctoral (2008-2011 et 2016-2020) / Prime d'Excellence Scientifique (2012-2015).
- Finaliste du prix « le gout des sciences » (prix du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche pour la diffusion de la connaissance scientifique) pour la création de fontaines laser (2010), avec P-E Pottie et C.Daussy (LPL).
- Nominé au prix Jean Jerphagnon (2013).

LISTE EXHAUSTIVE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

ARTICLES DANS DES REVUES INTERNATIONALES A COMITE DE LECTURE

ACL 1]. A.Barbet, A. Paul, T. Gallinelli, F. Balembois, J-P. Blanchot,S. Forget, S.Chénais, F.Druon, and P. Georges
"LED pumped luminescent concentrators: a new opportunity for low cost solid-state lasers"
Optica 3, 465-468 (2016)

ACL 2]. O. Mhibik, S. Chénais, S. Forget, C. Defranoux, S. Sanaur
"Inkjet-printed vertically-emitting solid-state organic lasers"
Journal of Applied Physics, 119, 173101 (2016)

ACL 3]. O. Mhibik, S. Forget, D. Ott, G. Venus, I. Divliansky, L. Glebov and S. Chénais
"An ultra-narrow linewidth solution-processed organic laser"
Light: Science & Applications 5, e16026 (2016)
open access : http://www.nature.com/lsa/journal/v5/n2/full/lsa201626a.html

ACL 4]. I. Gozhyk, M. Boudreau, H. Rabbani Haghighi, N. Djellali, S. Forget, S. Chénais, C. Ulysse, A. Brosseau, R. Pansu, J.-F. Audibert, S. Gauvin, J. Zyss, and M. Lebental
"Gain properties of dye-doped polymer thin films"
Phys. Rev. B 92, 214202 (2015)

ACL 5]. Z.Zhao, O.Mhibik, M.Nafa, S.Chenais and S.Forget,
"High brightness diode pumped organic solid-state laser"
Appl. Phys. Lett. 106, 051112 (2015)

ACL 6]. Z.Zhao, O.Mhibik, T.Leang, S.Forget and S.Chenais,
"Thermal effects in thin-film organic solid-state lasers"
Optics Express Vol. 22, Issue 24, pp. 30092-30107 (2014)

ACL 7]. O.Mhibik, T.Leang, A.Siove, S.Forget and S.Chénais,
"Low-cost broadly tunable (450-670 nm) solid-state organic laser with disposable capsules"
Appl. Phys Lett. 102, 041112 (2013)

ACL 8]. T. Jeon, B. Geffroy, D. Tondelier, Y. Bonnassieux, S.Forget, S. Chenais, and E. Ishow
"White organic light-emitting diodes with an ultra-thin premixed emitting layer"
Thin Solid Films, Volume 542, 2 September 2013, Pages 263-269 (2013)

ACL 9]. I.Gozhyk, G.Clavier, R. Méallet-Renault, M.Dvorko, R. Pansu, J-F. Audibert, A. Brosseau, C.Lafargue, V.Tsvirkun, S.Lozenko, S.Forget, S. Chenais, C. Ulysse, J. Zyss, M. Lebental.
"An insight into polarization states of solid-state organic lasers"
Physical Review A vol.86, 043817 (2012)

ACL 10]. S.Chénais and S.Forget
"Recent advances in solid-state organic lasers"
Polymer International, Review paper, 61: 390–406 (2012)

ACL 11]. H. Rabbani-Haghighi, S.Forget, A. Siove and S. Chénais
"Analytical study of vertical external-cavity surface-emitting organic lasers"
The European Physical Journal Applied Physics, 56 , 34108 (2011)

ACL 12]. H. Benisty, A. Degiron, A. Lupu, A. De Lustrac, S. Chénais, S.Forget, M. Besbes, Gr. Barbillon, A. Bruyant, S. Blaize, and G.Lérondel
"Implementation of PT symmetric devices using plasmonics : principle and applications"
Optics Express, Vol. 19, Issue 19, pp. 18004-18019 (2011)

ACL 13]. S.Forget, H.Rabbani-Haghighi, N.Diffalah, A.Siove, S.Chenais
"Tunable Ultraviolet Vertically-emitting Organic Laser"
Applied Physics Letters, 98, 131102 (2011)

ACL 14]. S.Forget, S.Chenais, H.Rabbani, A.Siove, D.Tondelier, B.Geffroy, I.Gozhyk, M.Lebental, E.Ishow
"Red-emitting fluorescent Organic Light emitting Diodes with low sensitivity to self-quenching"
Journal of Applied Physics, 108, 064509 (2010)

ACL 15]. H. Rabbani-Haghighi, S.Forget, S. Chénais, A. Siove
"Highly-efficient, diffraction-limited laser emission from a Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Laser"
Optics Letters Vol. 35, Iss. 12, pp. 1968–1970 (2010)

ACL 16]. I.Apostol, N. Hurduc, A.M. Resmerita, M.C. Castex, S. Chenais, S.Forget, V. Damian, I. Iordache, D.Apostol
"Surface modulation of modified polysiloxane films by conformational photocontrol"
Romanian Reports in Physics, Vol. 62, No. 3, P. 556–566 (2010)

ACL 17]. H. Rabbani-Haghighi, S.Forget, S. Chénais, A. Siove, M-C. Castex, E. Ishow
"Laser operation in nondoped thin films made of a small-molecule organic red-emitter"
Applied Physics Letters 95, 033305 (2009)

ACL 18]. M. Lebental, H. Choukri, S. Chénais, S.Forget, A. Siove, B. Geffroy et E. Tutis
« Diffusion of triplet excitons in an operational Organic Light Emitting Diode »
Physical Review B, 79, 165318 (2009)

ACL 19]. S. Chenais, S.Forget
"Comment on " Gain coefficient method for amplified spontaneous emission in thin waveguided film of a conjugated polymer " [APL 93, 163307 (2008)]
Applied Physics Letters. 94, 106101 (2009)

ACL 20]. S. Chénais, S.Forget, L. Philippet and M-C. Castex
"Enhanced generation of VUV radiation by four-wave mixing in mercury using pulsed laser vaporization"
Applied Physics B – 89 pp.223-229 (2007)

ACL 21]. S. Chenais, F.Druon, S.Forget, F. Balembois and P. Georges,
"On thermal effects in solid-state lasers: The case of ytterbium-doped materials"
Progress in Quantum Electronics vol.30, 4, pp. 89-153, Article de revue invité (2007)

ACL 22]. H. Choukri, A. Fischer, S.Forget, S. Chénais, M-C Castex, D. Adès, A. Siove, B. Geffroy
"Doped and non-doped organic light-emitting diodes based on a yellow carbazole emitter into a blue-emitting matrix"
Synthetic metals – 157 pp.198-204 (2007)

ACL 23]. H. Choukri, A. Fischer, S.Forget, S. Chénais, M-C Castex, D. Adès, A. Siove, B. Geffroy
"White Organic Light-Emitting Diodes with fine chromaticity tuning via ultrathin layer position shifting"
Applied Physics Letters, 89, 183513 (2006)

ACL 24]. A.Fischer, S. Chénais, S.Forget, M.-C. Castex, D. Adès, A. Siove, C. Denis, P. Maisse and B. Geffroy,
"Highly efficient multilayer organic pure blue light emitting diodes with substituted carbazoles compounds in the emitting layer"
Journal of Physics D : Applied Physics vol 39 pp. 917-922 (2006)

ACL 25]. S.Forget, F. Balembois, F.Druon, N. Landru, J-P. Feve, J. Lin, Z. Weng and P. Georges,
"Passively Q-switched diode-pumped Cr^{4+}:YAG/Nd^{3+}:$GdVO_4$ monolithic microchip laser"
Optics Communications - 259, pp 816-819 (2006)

ACL 26]. F. Balembois, D. Boutard, E. Barnasson, M. Baudrier, R. Pariès, C. Schwach and S.Forget,
"Efficient diode-pumped intracavity frequency doubled CW Nd:YLF laser emitting in the red".
Optics and Laser Technology - 38 (8) p.626-630 (2006)

ACL 27]. Faugeras, S.Forget, E. Boer-Duchemin, H. Page, J-Y. Bengloan, M. Calligaro, O. Parillaud, M. Giovannini, J. Faist and C. Sirtori,
"High Power Room Temperature Emission Quantum Cascade Lasers at λ = 9 μm"
IEEE Journal of Quantum Electronics vol. 41, N°12, pp 1430-1438 (2005)

ACL 28]. S.Forget, C. Faugeras, J-Y. Bengloan, M. Calligaro, M. Giovannini, J. Faist and C. Sirtori,
"High power spatial single-mode quantum cascade lasers at 8.9 μm"
Electronics Letters vol.41, 7, pp.50-52 (2005)

ACL 29]. S. Leveque-Fort, D. Papadopoulos, S.Forget, F. Balembois and P. Georges,
"Fluorescence lifetime imaging with a low repetition rate passively mode-locked diode-pumped Nd:YVO_4 laser"
Optics Letters 30, pp.168-170 (2005)

ACL 30]. S. Chenais, S.Forget, F. Druon, F. Balembois, and P. Georges,
"Direct and absolute temperature mapping and heat transfer measurements in diode-end-pumped Yb:YAG"
Applied Physics B 79, pp. 221-224 (2004)

ACL 31]. D. Papadopoulos, S.Forget, F. Balembois, F. Druon and P. Georges,
"Passively mode-locked diode-pumped Nd:YVO4 oscillator operating at ultra-low repetition rate"
Optics Letters 18, pp. 1838-1840 (2003)

ACL 32]. S.Forget, F. Balembois, G. Lucas-Leclin and P. Georges,
"Picosecond laser source at 1 MHz with continuous tunability in the visible red band"
Optics Communications 220, pp. 187-192 (2003)

ACL 33]. S.Forget, F. Balembois, P-J. Devilder and P. Georges,
"New 3D multipass amplifier based on Nd:YAG or Nd:YVO4 crystals"
Applied Physics B 75, pp. 481-485 (2002)

Conferences invitees

C-INV 1] S. Chénais, T. Gallinelli, O. Mhibik, S. Forget
"*Photophysics with external cavity surface-emmitting lasers*"
Frontiers of Organic semiconductor lasers symposium, Kyushu University, Fukuoka (Japan), 19-20 Janvier 2017.

C-INV 2] S. Chénais, T. Gallinelli, O. Mhibik, C.Blanchard, S. Forget
"External-cavity solid-state organic lasers: Design rules and application perspectives"
SPIE Optics + Photonics, 28 aug. – 1 Sept. 2016, San Diego, California (USA)

C-INV 3] S. Chénais and S. Forget,
"*Organic thin-film solid-state lasers : towards applications*"
EMN summer meeting (Energy Materials Nanotechnology), 9-12 Juin 2015, Cancun (Mexico)

C-INV 4] S. Chénais, O. Mhibik, T. Leang, Z. Zhao, and S. Forget
"*Organic VECSELs: from laser physics to applications*",
MRS 2013 fall meeting in Boston, MA, USA, December 1-6, 2013

C-INV 5] O. Mhibik, T. Leang, S. Forget and S. Chénais,
"Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Lasers"
1st European workshop on VECSELs, Montpellier, 17-18 octobre 2012.

C-INV 6] S. Chénais, H. Rabbani-Haghighi, A.Siove, S.Forget
"Organic VECSELs: towards low-cost UV-visible lasers"
SPIE Photonics West, 21-26 janvier 2012, San Francisco, Californie (USA), Conférence reprise par N. Anscombe : « Fantastic Plastic », *Electro-optics magazine*, issue 221, pp. 12-15 , March 2012

C-INV 7] S.Forget and S. Chénais
«Lasers organiques accordables dans l'UV »
UVX 2012, 12-15 juin, Biarritz, France (2012)

C-INV 8] S. Chénais and S. Forget :
«*Diodes électroluminescentes organiques : de la visualisation à l'éclairage*»,
Journées du Réseau Optique et Photonique, Cargèse, 16-18 octobre 2012.

C-INV 9] S. Forget and S. Chénais : « *Les lasers organiques solides* »
Journées du Réseau Optique et Photonique, Cargèse, 16-18 octobre 2012.

C-INV 10] S. Chénais, H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, E. Ishow
«New materials and device structures for organic lasers»,
First french-polish Workshop on Organic Electronics and Nanophotonics (WOREN 2010), 31 janvier - 4 février 2010, Swiedarow Zdroj, Pologne

C-INV 11] S. Chénais, S.Forget, MC Castex, D.Ades, A.Fischer, A.Siove
«*OLEDs : des diodes électroluminescentes à la diode laser organique ?*»
Minicolloque Photonique Organique, Horizons de l'optique, 6-10 juillet 2009, Lille.

C-INV 12] F. Balembois, S. Forget, D. Papadopoulos, F. Druon, and P. Georges**,**
"*Lasers solides pompés par diode émettant des impulsions picosecondes à haute cadence dans l'ultraviolet*",
in 7ème colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X, 7-11 Juin 2004, Saint-Etienne, France (Oral).
Publication dans Journal de Physique IV, vol 127, p.15-19 (juin 2005)

Ouvrage complet

OUV 1] S. Forget and S. Chénais : *Organic Solid-state Lasers*, Springer Series in Optical Science, Vol. 175, Springer. 130 pages, ISBN 978-3-642-36704-5. (2013) – 6415 chapitres téléchargés (avril 2017).

Chapitres de livres

OUV 2] S.Chenais, S.Forget, Chapitre « *Vertical External cavity organic lasers: state of the art and application perspectives* », to be published in "Organic lasers fundamentals, developments and applications", Pan Stanford publishing, edited by Marco Anni, 2017.

OUV 3] S.Forget, I.Robert-Philip et P.Balcou : Chapitre : « *des lasers de toutes les tailles* » dans l'ouvrage collectif "Le Laser", coordonné par F.Bretenaker et N.Treps, 180 pages, collection « une introduction à... », Editions EDP Sciences ISBN 978-2-7598-0517-4 (Mars 2010, version anglaise : juin 2014)

OUV 4] B. Geffroy, D. Vauffrey, S. Chénais and S. Forget, Chapitre « *OLEDs applications : displays, lighting and lasers* » (p.153-199) in the book : Molecular and Organic Electronic Devices, D.K Aswal and J.V.Yakhmi Editors., Serie Electrical Engineering Developments, Mars 2010, 424 pages, Nova Science Pub Inc (publisher), ISBN-13: 9781608765942

OUV 5] S. Forget, S. Chénais and A. Siov, Chapitre "*Polymer Light emitting diodes : materials, physical processes and devices*" *in* Handbook of Photochemistry and Photophysics of Polymeric Materials, Norman S. Allen (editor), *Wiley*, 2009. (ISBN-10: 0470137967)

Brevets

BRE 1] A.Barbet, F.Balembois, S.Chenais, S.Forget, JP. Blanchot, A.Paul, F.Druon, P.Georges, « Module d'émission lumineuse à concentration et dispositif laser utilisant un tel module », Brevet Institut d'Optique Graduate School/université paris 13/effilux/CNRS, déposé à l'INPI le 18 décembre 2015 – reference 28368/002FR1

BRE 2] S. Forget, S. Chénais
« Laser organique à capsules interchangeables : un système laser organique et procédé de modification de la longueur d'onde d'émission du système laser »
Brevet Université Paris 13/CNRS, 2012, référence WO2013189811

BRE 3] S. Forget, F. Balembois, P-J. Devilder, P. Georges
"Three-dimensionnal optical amplifier structure"
Brevet européen EP-1341272, Brevet Américain US-7006283, Brevet Canadien CA-2368031, CA-2370037 et CA-2416232 (2003) - Déposant : JDS Uniphase Corporation

Communications a des congres internationaux

► Avec actes

COM-I1] A. Barbet, A. Paul, T. Gallinelli, F. Balembois, J-P Blanchot, S. Forget, S. Chénais, F. Druon, P.Georges
"LED-pumped with luminescent concentrators, a new scheme for pumping solid-state lasers"
Advanced Solid State Lasers, 30 oct. – 3 Nov. 2016, Boston, Massachusetts (USA)

COM-I2] Z .Zhao, O.Mhibik, S.Chenais and S.Forget,
"Towards high-energy broadly tunable Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Lasers"
Advanced Solid State Lasers Conference, ISBN: 978-1-55752-982-4, 28-31 octobre 2013, Paris, France, http://dx.doi.org/10.1364/ASSL.2013.AM4A.20

COM-I3] S. Chénais, O. Mhibik, T. Leang, H. Rabbani-Haghighi, A. Siove and S. Forget,
"Laser turn-on behavior in Organic Vertical-External Cavity Surface-Emitting Lasers",
SPIE Photonics Europe, Conference on Laser Sources and Applications, Bruxelles, Belgique, 16-19 avril 2012. Proceedings of SPIE, Vol. 8433, 84331N, 2012
doi : 10.1117/12.922655

COM-I4] S. Forget, H. Rabbani-Haghighi, A. Siove and S. Chénais,
"Organic vertically emitting lasers: toward low-cost, UV-visible sources"
SPIE Newsroom, 13 March 2012
doi: 10.1117/2.1201203.004125 (2012)

COM-I5] I. Gozhyk, M. Lebental, S. Forget, S. Chénais, C. Ulysse, A. Brosseau, R. Méallet-Renault, G. Clavier, R. Pansu, J. Zyss ,
"Toward polarization controlled organic microlasers"
SPIE Photonics West, 21-26 janvier, San Francisco, Californie (USA) (2012), Proc. SPIE 8258, 82580K (2012)
http://dx.doi.org/10.1117/12.909102

COM-I6] T. Jeon, B. Geffroy,Y. Bonnassieux, D. Tondelier, S. Chénais, S. Forget,
"White Organic Light-Emitting diodes with ultrathin mixed layer"
Regular paper and special issue on green photonics , SPIE Photonics West, 21-26 janvier, San Francisco, Californie (USA) (2012), Proc. SPIE 8258, 82580G (2012)
http://dx.doi.org/10.1117/12.908156

COM-I7] H. Choukri, M. Lebental, S. Forget, S. Chénais, D. Adès, A. Siove, B. Geffroy,
"Measurement of triplet exciton diffusion length in the context of organic lasers"
Conference on Organic Optoelectronics and Photonics III, Editor(s): Heremans PL; Muccini M; Meulenkamp EA, Strasbourg, France, 07-10 avril 2008 , proc. of SPIE Vol. 6999 pp. 99908-99908 (2008)
doi : 10.1117/12.783255

COM-I8] H. Choukri, A. Fischer, S. Forget, S. Chénais, T. Billeton, M-C. Castex, A. Siove, D. Ades, N. Lemaitre, C. Denis, P. Maisse, B. Geffroy,
"Influence of thickness and position of an ultrathin yellow layer on color tuning (including white) of Organic Light Emitting Diodes"
IECON 2006 (32nd Annual Conference on IEEE Industrial Electronics, Paris, November 7-10 2006), Vols 1-11, p. 5403-5407, 2006.
doi : 10.1109/IECON.2006.347967

COM-I9] S. Forget, F. Druon, F. Balembois, P.Georges, N. Landru, J-P. Fève, J. Lin, Z. Weng,
"*Passively Q-switched diode-pumped Cr^{4+}:YAG/Nd^{3+}:$GdVO_4$ high repetition rate monolithic microchip laser*"
OSA Trends in Optics and Photonics 98, p.367-372, *Advanced Solid-State Photonics 2005*, Vienne (Autriche)
http://dx.doi.org/10.1364/ASSP.2005.MF42

COM-I10] A. Desormeaux, A. Manchon, A. Godard, M. Lefebvre, P. Georges and S.Forget
"*Development of a Multi-kHz Optical Bench for Nonlinear Optical Diagnostic*"

OSA Trends in Optics and Photonics 98, p.428-432, ASSP 2005, Vienne (Autriche)
http://dx.doi.org/10.1364/ASSP.2005.MB17

COM-I11] S. Forget, C. Faugeras, E. Boer-Duchemin, J-Y. Bengloan, O. Parillaud, M. Calligaro, C. Sirtori, H.Page, M.Giovannini, J.Faist,
"*Room-temperature CW operation of (lambda = 9 μm) InP-based quantum cascade lasers"*
Proc. SPIE Vol. 5620, p. 101-111, Solid State Laser Technologies and Femtosecond Phenomena; Jonathan A. Terry, W. Andrew Clarkson Eds., Londres, octobre 2005 (Oral)
doi:10.1117/12.578439

COM-I12] J. Didierjean, S. Forget, S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, P. Georges, K. Altmann, C. Pflaum,
"*High resolution absolute temperature mapping of laser crystals in diode-pumped configuration*"
Photonic West (San Jose, USA) 2005 ; Proc. SPIE Vol. 5707, p. 370-380, Solid-State Laser XIV : Technology and devices ; hanna J. Hoffman, Ramesh K. Shori Eds.
doi:10.1117/12.593895

COM-I13] S. Leveque-Fort, S. Forget, D. Papadopoulos, F. Balembois, M-P. Fontaine-Aupart, P. Georges,
"Application of a low repetition rate passively mode-locked diode-pumped $NdYVO_4$ laser to fluorescence lifetime imaging"
International Workshop on Photonics and Applications 2004, Hanoi, Vietnam.

COM-I14] S. Forget, S. Chenais, F. Druon, F. Balembois, P. Georges,
"*Heat transfer measurements and high resolution absolute temperature mapping in diode-end-pumped Yb:YAG*"
OSA Trends in Optics and Photonics 94, p. 421-425, Advanced Solid-State Photonics 2004, Santa Fe (USA)
http://dx.doi.org/10.1364/ASSP.2004.MB7

COM-I15] D. Papadopoulos, S. Forget, F. Balembois, S. Leveque-Fort, M-P. Fontaine-Aupart, P. Georges,
"*Ultra-long cavity passively mode-locked diode-pumped Nd:YVO_4 laser*"
OSA Trends in Optics and Photonics 94, p. 52 -55, Advanced Solid-State Photonics 2004, Santa Fe (USA)
http://dx.doi.org/10.1364/ASSP.2004.52

COM-I16] E. Hérault, S. Forget, G. Lucas-Leclin and P. Georges,
"*Continuously tunable visible compact laser source using optical parametric generation in microlaser-pumped periodically poled lithium niobate*"
OSA Trends in Optics and Photonics 88, p. 1542-1543, Advanced Solid-State Photonics 2003, San Antonio (USA).
http://dx.doi.org/10.1364/ASSP.2003.339

COM-I17] S. Forget, F.Balembois, F. Druon and P. Georges,
"*Diode-pumped sub-ns ultraviolet laser system operating at 1 MHz*"
OSA Trends in Optics and Photonics ,vol.69, Advanced Solid-State Photonics 2003, San Antonio (USA), pp 313-315
http://dx.doi.org/10.1364/ASSP.2003.369

COM-I18] S. Forget, F. Balembois and P. Georges,
"*New 3 D multipass diode-pumped amplification scheme*"

OSA Trends in Optics and Photonics vol.68, Advanced Solid-State Lasers 2002, Québec (Canada), pp. 321-323
http://dx.doi.org/10.1364/ASSL.2002.TuC3

► Sans actes

COM-I19] A. Barbet, A. Paul, T. Gallinelli, F. Balembois, J-P Blanchot, S. Forget, S. Chénais, F. Druon, P.Georges
"Nd:YVO_4 laser LED-pumped with a luminescent concentrator"
EPS-QUOD Europhoton Conference, 21-26 August 2016, Vienna (Austria)

COM-I20] O. Mhibik, I. Divliansky, V. Smirnov, S. Forget, L. Glebov, S Chenais
"Tunable Narrow Linewidth Solution-Processed Solid-State Organic Laser Using a Transversally-Chirped Volume Bragg Grating"
MRS Spring Meeting, 28 mars-1er avril 2016, Phoenix, Arizona (USA)

COM-I21] T. Gallinelli, S. Forget, O. Mhibik, C. Blanchard, A. Barbet, F. Balembois , S. Chenais
"Design Strategies for Planar Integration of LED-Pumped Organic Lasers Based on Luminescent Concentration"
MRS Spring Meeting, 28 march-1 april 2016, Phoenix, Arizona (USA)

COM-I22] Z. Zhao, O. Mhibik, S. Forget, and S. Chénais
"Prospects for thermal limitations in the context of future CW organic semiconductor solid-state lasers"
CLEO Europe, 21-25 Juin 2015, Munich, Allemagne

COM-I23] I. Gozhyk, H. Rabbani, S. Forget, S. Chenais, C. Ulysse, J. Zyss, and M. Lebental
"Threshold estimate for dye-doped polymer micro-lasers"
CLEO Europe, 21-25 Juin 2015, Munich, Allemagne

COM-I24] Z. Zhao, O. Mhibik, M. Nafa, S. Chenais, and S. Forget
"High brightness diode-pumped organic solid-state laser"
CLEO Europe, 21-25 Juin 2015, Munich, Allemagne (poster)

COM-I25] Z. Zhao, O. Mhibik, M. Nafa, S. Chenais, and S. Forget
"High brightness diode-pumped organic solid-state laser"
EMN Summer conference, 8-11 June 2015, Cancun, Mexico (poster)

COM-I26] S. Chénais, Z.Zhao, , O.Mhibik, S. Forget
"Towards highly efficient, high-energy Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Lasers",
MRS Fall Meeting, 20-25 Novembre 2013, Boston, Massachussetts (USA) – oral

COM-I27] Z.Zhao, T. Leang, S.Forget and S. Chénais,
"Pushing the limits of Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Lasers",
SPIE Photonics West , 1-6 février 2014, San Francisco, USA

COM-I28] O.Mhibik, S. Forget, S. Chénais, D. Ott, M. SeGall, I. Divliansky, G.Venus, L. Glebov, *"Novel architecture of diffraction limited single frequency Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Laser (VECSOL) with Volume Bragg Grating (VBG) output coupler"*, SPIE Photonics West 1-6 février 2014, San Francisco, USA

COM-I29] S. Chénais, Z.Zhao, , O.Mhibik, S. Forget *"Towards highly efficient, high-energy Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Lasers",* MRS Fall Meeting, 20-25 Novembre 2013, Boston, Massachussetts (USA)

COM-I30] I. Gozhyk, H. Rabbani, S. Forget, S. Chénais , C. Ulysse, J. Zyss, M Lebental, *"Threshold estimate for dye-doped polymer micro-lasers",* CLEO europe, Munich, 12-16 may 2013

COM-I31] O. Mhibik, S. Chénais, H. Rabbani-Haghighi, T. Leang, A. Siove, S. Forget *"Tunable Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Laser : performances and photodegradation issues"* SPIE Photonics Europe, Bruxelles, 16-19 Avril 2012

COM-I32] H.Rabbani-Haghighi, S.Forget, A.Siove, S. Chénais *"Vertical external cavity surface-emitting organic lasers: a dynamical laser modeling towards optimized performance*" Photonics West, 21-26 janvier, San Francisco, Californie (USA) (2012)

COM-I33] S.Forget, H.Rabbani-Haghighi, N.Diffalah, A.Siove, S.Chénais *"Tunable Ultraviolet Vertically-emitting Organic Laser"* EOS Topical Meeting on Lasers (ETML'11), 26-28 septembre 2011, Capri, Italie

COM-I34] H.Rabbani-Haghighi, A.Siove, S.Chénais, S.Forget *"Laser buildup analysis and performance optimization of a Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Laser (VECSOL)"* EOS Topical Meeting on Lasers (ETML'11), 26-28 septembre 2011, Capri, Italie

COM-I35] E.Ishow, A. Jacquart, R. B. Pansu, S. Chénais, S. Forget, B. Geffroy, D. Tondelier : *"Multicolor combination of photoemissive molecular glasses for woled fabrication and document security"* XIth International Conference on Frontier Polymers and Advanced Materials, Pretoria, South Africa, 22-27 Mai 2011

COM-I36] I. Gozhyk, S. Lozenko, M. Lebental, S. Forget, S. Chenais, H. Rabbani-Haghighi, J. Lautru, C. Ulysse, and J. Zyss, *"Polarization effects in and out of organic micro-lasers"* FRISNO 11 (French-Israeli Symposium on Non-linear and quantum Optics), Aussois, France, 28 Mars – 1er Avril 2011

COM-I37] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, A. Siove, S. Chénais *"Highly efficient Vertical external cavity surface-emitting organic laser (vecsol)"* French-German Research: 50 Years In The Light Of The Laser, 5-6 Nov. 2010, Berlin (2010)

COM-I38] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, A. Siove, and S. Chénais "*Highly efficient Vertical external cavity surface-emitting organic laser*"

EOS Annual Meeting, Parc floral de Paris, 26-29 octobre 2010
best student oral presentation award

COM-I39] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, A. Siove and S. Chénais :
"Diffraction-limited organic laser with 43% conversion efficiency from a vertical external cavity surface emitting organic laser (VECSOL)"
SPIE Optics+Photonics, San Diego (Californie), 1-5 août 2010

COM-I40] S. Forget, S. Chenais, D. Tondelier, B. Geffroy, I. Gozhyk, M. Lebental, and E. Ishow,
"*Red fluorescent OLEDs with reduced efficiency dependence on doping rate"*
SPIE Optics+Photonics, San Diego (Californie), 1-5 août 2010

COM-I41] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chénais, and A. Siove
"A vertical external-cavity surface-emitting organic laser (VECSOL)"
AMARIS 10 (Advances in Molecular Nonlinear Optics), Ecole Normale Supérieure de Cachan, 24-28 mai 2010

COM-I42] I. Gozhyk, E. Ishow, S. Forget, S. Chénais, M. Lebetnal, D. Tondelier, B. Geffroy
"*Red fluorescent emitter with reduced quenching for improvement of OLEDs characteristics*"
AMARIS 10 (Advances in Molecular Nonlinear Optics), Ecole Normale Supérieure de Cachan, 24-28 mai 2010.

COM-I43] E. Ishow, A. Jacquart, R. B. Pansu, S. Chénais, S. Forget, H. Rabbani, B. Geffroy, P. Tauc, O.Poizat
"*Non-doped polar photoactive materials for Light-Emitting applications*"
9th International conference on Functional pi-electron systems, Atlanta (USA), 23-28 mai 2010

COM-I44] I. Gozhyk, E. Ishow, S. Forget, S. Chenais, M. Lebental, D. Tondelier, B. Geffroy
"*Improving OLEDs characteristics by red fluorescent emitter with reduced quenching*"
SPIE Photonics Europe, paper 7722-47, 12-16 avril 2010, Bruxelles.

COM-I45] L. Philippet, S. Chénais, S. Forget, M-C. Castex,
"Energy enhancement of a highly coherent VUV source at 125 nm for nanopatterning applications"
Conference on Lasers and Electro-Optics Europe (CLEO Europe 2009), 14-19 juin 2009, Munich.

COM-I46] S. Chénais, M. Lebental, H. Choukri, S. Forget, D. Adès, A. Siove, B. Geffroy and E. Tutis *"Triplet exciton diffusion in working OLEDs*"
ICEL' 7 (International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and related phenomena), Dresde, September 2-6, 2008

COM-I47] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chénais, M. Lebental, A. Siove and E. Ishow
"Amplified spontaneous emission and laser operation in neat films of a red organic small-molecule",
ICEL' 7 (International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and related phenomena), Dresde, September 2-6, 2008

COM-I48] S. Forget, M. Lebental, H. Choukri, S. Chénais, D. Adès, A. Siove, B. Geffroy and E. Tutis
"Diffusion of Triplet excitons in a working OLED"
EOS 2008 (European Optical Society annual meeting), Villepinte, Sept. 29- Oct. 2, 2008

COM-I49] E. Ishow, P. Tauc, J. Fresnais, J.-F. Berret, H. Rabbani-Haghighi, S. Chénais, S.Forget
"Emissive non-doped organic nanoparticles and thin films for lasing applications and nanoobject imaging"
ElecMol '08, 4th meeting in Molecular Electronics, 8-12 decembre 2008, Grenoble

COM-I50] L. Philippet, S. Chénais, S. Forget, M.-C. Castex
"Investigation of a Hg laser-induced ablation plume as a nonlinear medium for efficient VUV generation at 125 nm"
EOS 2008 (European Optical Society annual meeting), Villepinte, Sept. 29- Oct. 2, 2008
Best poster award

COM-I51] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chénais, M. Lebental, A. Siove and E. Ishow
"Amplified spontaneous emission and laser operation in neat films of a red organic small-molecule"
3rd EPS-QEOD EUROPHOTON conference, 31th August -5th September 2008, Paris, France

COM-I52] I. Apostol, V. Damian, D. Apostol, C.Logofatu, M-C. Castex, S. Chénais, S. Forget, and N. Hurduc
"Surface Structuring of Polymeric Thin Films"
6th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications , 9-12 Sep 2008, Sapporo, Hokkaido, Japan

COM-I53] H. Choukri, A. Martinez-Gil, A. Fischer, S. Forget, S. Chénais, M-C Castex, D. Adès, A. Siove, B. Geffroy
"Shifting the position of an ultrathin yellow emitting layer in a blue emitting matrix to control the color of a white OLED"
ElecMol '06, Third meeting in Molecular Electronics,11-15 decembre 2006, Grenoble
Best Poster Award

COM-I54] S. Chénais, S. Forget, L. Philippet, M-C. Castex,
"Generation of coherent pulsed radiation at 125 nm in room-temperature mercury vapor"
European Optical Society (EOS) Annual Meeting, Paris 16-19 october, 2006

COM-I55] S. Chénais, S. Forget, M-C. Castex,
"Enhanced production of Coherent Pulsed Radiation at 125 nm: The route towards a tabletop VUV laser"
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO 2006), Long Beach, USA

COM-I56] H. Choukri, A. Fischer, S. Forget, S. Chénais, M-C. Castex, A. Siove, D. Ades, N. Lemaitre, C. Denis, P. Maisse, B. Geffroy,
"Color tunability (including white) in OLEDs by shifting the position of an ultrathin yellow layer in a blue matrix",
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO 2006), Long Beach, USA

COM-I57] A. Fischer, S. Forget, S. Chénais, M-C. Castex, A. Siove, D. Ades, N. Lemaitre, C. Denis, P. Maisse, B. Geffroy,
"Highly efficient multilayer organic pure-blue-light emitting diodes with substituted carbazoles compounds in the emitting layer"
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO 2006), Long Beach, USA

COM-I58] C. Faugeras, S. Forget, J-Y. Bengloan, E. Boer-Duchemin, O. Parillaud, M. Calligaro, C. Sirtori, M.Giovannini, J.Faist,
"*High Power 9 µm Quantum Cascade Laser*"
Conference on Lasers and Electro-Optics *(CLEO 2005)*, Vol 1-3 Pp: 260-262, Baltimore (USA)

COM-I59] A.Nedelcu, L. Morvan, M. Alouini, Ph. Bois, J-P. Pocholle, D. Dolfi, C. Sirtori, M. Krakowski, S. Bucaille, D. Delacour, C. Faugeras, S. Forget
"*Infrared Free Space Communications*"
International Symposium *OPTRO 2005*, Paris 9-12 Mai 2005

COM-I60] S. Forget, C. Faugeras, J-Y. Bengloan, E. Boer-Duchemin, O. Parillaud, M. Calligaro, C. Sirtori, M.Giovannini, J.Faist
"*High Average Power Room Temperature ~ 9 µm Indium Phosphide Quantum Cascade Laser*",
International Symposium *OPTRO 2005*, Paris 9-12 Mai 2005 (Oral).

COM-I61] S. Forget, S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, P. Georges,
"High resolution absolute temperature mapping in diode-end-pumped Yb:YAG and heat transfer measurements"
Conference on Laser and Electro-Optic (CLEO), San Francisco (22-27 May 2004)

COM-I62] D. Papadopoulos, S. Forget, F. Balembois, S. Leveque-Fort, M-P. Fontaine-Aupart, P. Georges,
"*1 MHz high energy passively mode-locked diode-pumped Nd:YVO_4 laser*",
Conference on Lasers and Electro-Optics *(CLEO 2004)*, San Francisco (USA) (Oral).

COM-I63] S. Forget, F. Balembois, F. Druon, P. Georges,
"*Diode-pumped sub-ns ultraviolet laser system operating at high repetition rate*",
Conference on Lasers and Electro-Optics *(CLEO-europe 2003)*, Munich (Allemagne) (Oral).

COM-I64] S. Forget, F. Balembois, F. Druon, G. Lucas-Leclin, P. Georges,
"*Compact sub-ns tunable laser system with a 1 MHz repetition rate*",
Conference on Lasers and Electro-Optics *(CLEO) 2003*, Baltimore (USA) (Oral).

COM-I65] S. Forget, F. Balembois, P. Georges,
"*New 3 D multipass amplification scheme based on diode-pumped Nd:YAG or Nd:YVO_4 crystals*",
Conference on Lasers and Electro-Optics (*CLEO) 2002*, Long Beach (USA) (Oral).

Communications a des congres nationaux

▸ avec actes

COM-N1] L. Philippet, S. Chénais, S. Forget, M.-C. Castex
« Sum-frequency mixing and phase matching in a mercury ablation plume »
UVX 2010 - 10e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV et X ; Applications et Développements Récents, UVX 217-220 (2011) http://dx.doi.org/10.1051/uvx/2011032

COM-N2] L. Philippet, S. Chénais, S. Forget, M.-C. Castex
« Investigation of a Hg laser-induced ablation plume as a nonlinear medium for efficient VUV generation at 125 nm »
UVX 2008 - 9e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV, et X: Applications et développements récents, edited by S. Jacquemot, A. Klisnick and Th. Ruchon, published by EDP Sciences, p.169-172 (2009)

COM-N3] L. Philippet, S. Chénais, S. Forget and M.C. Castex
"Study of laser vaporization of mercury: application to the energy enhancement of a VUV coherent source"
Annales de Physique, 32(2-3), 95–98 (2007)
COLOQ10, Juillet 2007, Grenoble)

COM-N4] F. Balembois, S. Forget, D. Papadopoulos, F. Druon, and P. Georges,
"Lasers solides pompés par diode émettant des impulsions picosecondes à haute cadence dans l'ultraviolet",
J. Phys. IV, vol 127, p.15 (2005)
7ième Colloque sur les Sources cohérentes et incohérentes UV, VUV et X - Saint-Etienne, France, 7-11 juin 2004)

COM-N5] S. Forget, S. Chenais, F. Druon, F. Balembois, P. Georges,
« Mesure directe de la distribution de température dans un cristal laser par thermographie infrarouge »,
J. Phys. IV France 119 (2004) 183-184
COLOQ 8, Toulouse (2003).

COM-N6] D.Papadopoulos, S. Forget, F. Druon, F. Balembois, P. Georges,
« Laser picoseconde à cavité géante »,
J. Phys. IV 119 253-254 (2004)
COLOQ 8, Toulouse (2003).

▸ sans actes

COM-N7] T. Gallinelli, A. Barbet, A. Paul, C. Blanchard, F. Balembois, J.-P. Blanchot, F. Druon, P.Georges, S. Chenais et S. Forget
"*Augmenter la brillance des LED avec des concentrateurs luminescents"*
Optique Bordeaux 2016 (Coloq'15), Bordeaux 4-8 Juillet 2016

COM-N8] T. Gallinelli, S. Forget, O.Mhibik, T. Billeton et S.Chénais,
« Vers un laser organique solide a cavité externe pompé par LED »
Science et Technologie des Systèmes pi-Conjugués (SPIC), 12-16 oct. 2015 Angers (France)
Best Poster award

COM-N9] O. Mhibik, S. Forget, Dan Ott, G. Venus, I. Divliansky, L. Glebov, et S. Chénais,
« Record de finesse spectrale pour un laser organique solide avec un réseau de Bragg volumique»
Science et Technologie des Systèmes pi-Conjugués (SPIC), 12-16 oct. 2015 Angers (France)

COM-N10] O.Mhibik, S. Forget, S.Chénais, S.Sanaur
« Impression jet d'encre de pixels lasers organiques »
Science et Technologie des Systèmes pi-Conjugués (SPIC), 12-16 oct. 2015 Angers (France)

COM-N11] Z. Zhao, O. Mhibik, N. Nafa, S. Chénais et S. Forget,
« Laser organique solide pompé par diode »,
Science et Technologie des Systèmes pi-Conjugués (SPIC), 12-16 oct. 2015 Angers (France)

COM-N12] O. Mhibik, S. Forget, D. Ott, G. Venus, I. Diliansky, L. Glebov et S. Chenais
« Un laser organique solide à film mince de très grande finesse spectrale avec un réseau de Bragg volumique »
Optique Bretagne 2015 (COLOQ), 6-9 juillet 2015, Rennes, France (poster)

COM-N13] T. Gallinelli, S. Forget, O. Mhibik, T. Billeton et S. Chenais
« Vers un laser organique solide à cavité externe pompé par LED »
Optique Bretagne 2015 (COLOQ), 6-9 juillet 2015, Rennes, France (poster)

COM-N14] O. Mhibik, S. Forget, S. Chenais et S. Sanaur
« Impression jet d'encre de lasers organiques solides »
Optique Bretagne 2015 (COLOQ), 6-9 juillet 2015, Rennes, France (poster)

COM-N15] Z. Zhao, O. Mhibik, N. Nafa, S. Chenais et S. Forget
« Laser organique solide pompé par diode »
Optique Bretagne 2015 (COLOQ), 6-9 juillet 2015, Rennes, France (poster)

COM-N16] Z.Zhao, T. Leang, S. Forget, A. Siove and S. Chénais
« Etude des effets thermiques dans un laser organique à cavité verticale »
Optique Paris 13 – COLOQ 13, Villetaneuse, 8-11 juillet 2013

COM-N17] T. Leang, S. Forget, A. Siove and S. Chénais
"Etude de la polarisation de lasers organiques à cavité verticale »
Optique Paris 13 – COLOQ 13, Villetaneuse, 8-11 juillet 2013

COM-N18] O. Mhibik, S. Forget, S. Chénais, D. Ott, M. SeGall, I. Divliansky, G. Venus, L. Glebov
« Laser organique à cavité externe ultra-compact, monomode spatial et spectral, avec un miroir de Bragg volumique »
Optique Paris 13 – COLOQ 13, Villetaneuse, 8-11 juillet 2013

COM-N19] T. Leang, S. Forget, O. Mhibik, A. Siove, and S. Chénais
« *Etude de la polarisation de lasers organiques solides* »
DIELOR 2012 (Dispositifs Electroniques Organiques), Limoges, 14-16 novembre 2012

COM-N20] O. Mhibik, T. Leang, A. Siove, S. Chénais and S. Forget,
« Lasers Organiques bas-coût accordables dans tout le visible »
DIELOR 2012 (Dispositifs Electroniques Organiques), Limoges, 14-16 novembre 2012

COM-N21] S. Forget, H. Rabbani-Haghighi, N. Diffalah, A. Siove, and S. Chénais
« Laser organique accordable dans l'ultraviolet »
COLOQ 12, Marseille, 4-6 juillet 2011

COM-N22] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, A. Siove, S. Chenais
« Etude analytique d'un laser organique à émission verticale en cavité externe »
COLOQ 12, Marseille, 4-6 juillet 2011

COM-N23] I. Gozhyk, M. Lebental, S. Forget, S. Chénais, C. Ulysse, A. Brosseau, R. Méallet-Renault, G. Clavier, R. Pansu, J. Zyss
"Contrôle de la polarisation de micro-lasers organiques"
MNPC (Matériaux et Nanostructures π-Conjugués), 3-7 octobre 2011, Obernai, France

COM-N24] T. Jeon, B. Geffroy, D. Tondelier, Y. Bonnassieux, S. Forget, S. Chénais, E. Ishow
« Contrôle de l'émission d'une OLED à couche émettrice ultra-mince: vers la génération de lumière blanche »
MNPC (Matériaux et Nanostructures π-Conjugués), 3-7 octobre 2011, Obernai, France

COM-N25] S. Forget, H. Rabbani-Haghighi, A. Siove, and S. Chénais
"Laser organique à cavité verticale externe"
DIELOR 2010 (Dispositifs Electroniques Organiques), Presqu'ile de Giens, 10-13 octobre 2010

COM-N26] S.Forget, S.Chénais, H.Rabbani, A.Siove, D.Tondelier, B.Geffroy, I.Gozhyk, M.Lebental, E.Ishow
« Molécule peu sensible au quenching pour OLEDs et lasers organiques rouges »
DIELOR 2010 (Dispositifs Electroniques Organiques), Presqu'ile de Giens, 10-13 octobre 2010

COM-N27] H. Rabbani, I. Gozhyk, S. Chénais, S. Forget, M. Lebental, A. Siove, B. Geffroy, et E. Ishow,
« Laser et Diode électroluminescente organiques à base d'un émetteur fluorescent rouge à « quenching » réduit »
Conférence Matériaux et Nanostructures π-conjugués – MNPC 09, 20-23 Octobre 2009, Arcachon, France (2009)

COM-N28] M. Lebental, H. Choukri, S. Chénais, S. Forget, A. Siove, B. Geffroy, E. Tutis,
« Mesure de la longueur de diffusion des excitons triplets dans une OLED en fonctionnement »
Conférence Matériaux et Nanostructures π-conjugués – MNPC 09, 20-23 Octobre 2009, Arcachon, France

COM-N29] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chénais, A. Siove, M-C. Castex, A.Boudrioua, E. Ishow,
"Effet laser et mesure de gain et dans un matériau organique en guide d'onde"
Conférence « Optique Lille 2009 », JNOG 2009

COM-N30] H. Choukri, A. Fischer, S. Forget, S. Chénais, A. Martinez-Gil, M-C Castex, D. Adès, A. Siove, B. Geffroy
« Diffusion des excitons dans une OLED multicouche : contrôle de la couleur et obtention de lumière blanche »
Journées nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique, 10ème édition, Lille, 14-16 mai 2007

COM-N31] H. Choukri, S. Forget, A. Fischer, S. Chénais, A.Martinez-Gil, M-C Castex, D. Adès, A. Siove, B. Geffroy,
« OLEDs blanches multicouches à base d'un nouvel émetteur jaune carbazolique »
Colloque Materiaux et nanostructures pi-conjugués (MNPC 07), Le Grau du Roi, 17-21 septembre 2007

COM-N32] S. Forget, C. Faugeras, J-Y. Bengloan, E. Boer-Duchemin, O. Parillaud, M. Calligaro, C. Sirtori, M.Giovannini, J.Faist,
« Laser à Cascade Quantique de Puissance à $\lambda = 9\ \mu m$ »
Colloque sur les Lasers et l'Optique Quantique (COLOQ 9), Dijon (2005).

COM-N33] S. Forget, D. Papadopoulos, F. Balembois, S. Lévêque-Fort, M-P. Fontaine-Aupart, P. Georges,
« Application d'une nouvelle source laser impulsionnelle à basse cadence pour des mesures d'intensité de fluorescence résolues en temps »
Colloque Diagnostic et Imagerie Optique en Médecine/Biologie, OPT-DIAG 2004, Paris

COM-N34] S. Forget, S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, P. Georges,
« Méthodes de caractérisation des effets thermiques dans les cristaux lasers : lentille thermique et température absolue »,
Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique, JNCO 2003, Lyon-Ecully (Novembre 2003).

Autres publications et communications

DIV 1] S.Chenais, S.Forget
« Les lasers organiques », synthèse annuelle 2015 de l'OMNT, in « Micro- et nanotechnologies : avancées, tendances et perspectives », février 2016, p.147

DIV 2] S.Chenais, S.Forget
« La Spintronique organique » et *« Les lasers organiques »* synthèse annuelle 2014 de l'OMNT, in « Micro- et nanotechnologies : avancées, tendances et perspectives », février 2015, p.146-149

DIV 3] C. Daussy, S. Chenais et S. Forget
Le Mooc « Vivez l'expérience !! »
Optique Bordeaux 2016, session pédagogique, juillet 2016, Bordeaux (poster)

DIV 4] C. Daussy, S. Chenais et S. Forget
Le Mooc « Vivez l'expérience !! »
Optique Bretagne 2015, session pédagogique, 6-9 juillet 2015, Rennes (poster)

DIV 5] S.Forget et S.Chenais
Dossier « matériaux organiques pour OLED et lasers » dans les Techniques de l'ingénieur, Référence E6435 (juillet 2014)

DIV 6] M.Boudreau, S.Gauvin, S.Bittner, S.Chénais, S.Forget, A.Brosseau, C.Lafargue, I.Gozhyk, C.Ulyss, J.Zyss, M.Lebental,
"On the dynamics of laser emission from dye-doped polymer Fabry-Perot microlasers"
7th Optoelectronics and Photonics Winter School, *Physics and applications of optical resonators*, 2013

DIV 7] S.Forget, H.Rabbani-Haghighi, A.Diove, S.Chenais,
"Organic vertically emitting lasers : toward low-cost, UV-visible sources"
SPIE Newsroom, 13 mars 2012, doi : 10.1117/2.1201203.004125

DIV 8] S.Forget, I.Robert-Philip, Ph. Balcou
"Les différents laser : un tour d'horizon"
Reflets de la physique, numéro commun avec le Bup, spécial 50 ans du laser - n.21 octobre 2010

DIV 9] PE Pottie, C.Daussy and S.Forget
"Faire de la physique avec les fontaines laser"
Reflets de la physique, numero commun avec le Bup, spécial 50 ans du laser - n.21 octobre 2010

DIV 10] S.Forget, S.Chenais
Participation au dossier « 2010 : les 50 ans du laser » dans « Photoniques, la revue de la société française d'optique » (avec V.Parasote, rédactrice en chef de la revue)

DIV 11] B.Geffroy, A.Moliton, J.Zyss, S.Forget, S.Chenais
« La photonique organique : développements récents et défis »
article de revue paru dans « photoniques » mai-juin 2009.

DIV 12] H.Choukri, S.Forget, S.Chenais, B.Geffroy, A.Siove,
"*L'optoélectronique organique au service des OLEDs blanches.*"
Séminaire à la Faculté des Sciences Dhar Mehraz de Fès (FSDM)

DIV 13] S. Forget
« La lumière liquide »
Poster pédagogique, présenté à Coloq'10, Grenoble, 3-5 juillet 2007

DIV 14] S. Forget et S. Chénais,
« Les OLEDs montrent patte blanche »
numéro 29 – Mai-juin 2007 (p.37-43) de Photoniques, le journal de la Société Française d'Optique (2007).

DIV 15] B. Geffroy, N. Lemaître, J. Lavigne, C. Denis, P. Maisse, P. Raimond, H. Choukri, A. Fischer, S. Forget, S. Chénais, M.-C. Castex, D. Ades and A. Siove.
« White organic light-emitting diode: towards lighting applications »
Colloque Franco-Indien, IEMN, Lille (Mai 2006)

DIV 16] H. Choukri, A. Fischer, S. Forget, S. Chénais, M.C. Castex, D.Adès, A. Siove, B. Geffroy
« Contrôle de la couleur d'émission d'OLED blanches par puits »
Journée Nanophotonique et Information Quantique, C'Nano IdF, 18 Mai 2006

DIV 17] A. Fischer, S. Forget, S. Chénais, M.C. Castex, D.Adès, A. Siove, B. Geffroy
« Diodes Organiques Electroluminescentes Bleues à base de Luminophores carbazoliques »
Poster présenté à la Journée Nanophotonique et Information Quantique, C'Nano Ile de France, 18 Mai 2006

DIV 18] S. Forget et S. Chénais,
« Le laser dans le rétro : les premières années du laser vues par les journaux de vulgarisation scientifique », quatrième partie : « la préhistoire des télécommunications optiques »,
numéro 13 (p.11-12) de Photoniques, le journal de la Société Française d'Optique (2004).

DIV 19] S. Forget et S. Chénais,
« Le laser dans le rétro : les premières années du laser vues par les journaux de vulgarisation

scientifique », troisième partie « les visionnaires... Et les autres »,
numéro 12 (p.6) de Photoniques, le journal de la Société Française d'Optique (2004).

DIV 20] S. Forget et S. Chénais,
« Le laser dans le rétro : les premières années du laser vues par les journaux de vulgarisation scientifique », deuxième partie : « la solution sans problème »,
numéro 11 (p.10-11) de Photoniques, le journal de la Société Française d'Optique (2004).

DIV 21] S. Forget et S. Chénais,
« Le laser dans le rétro : les premières années du laser vues par les journaux de vulgarisation scientifique », première partie : « de l'émerveillement à la désillusion »,
numéro 10 (p.11) de Photoniques, le journal de la Société Française d'Optique (2004)

DIV 22] S. Forget, F. Balembois, G. Lucas-Leclin, P. Georges,
« *Source laser picoseconde à haute cadence accordable dans l'ultraviolet* »,
Ecole doctorale des Houches, thème « propagation des faisceaux laser », Mai 2002.

ENCADREMENT DE DOCTORANTS

J'ai co-encadré, à des degrés divers, six thèses depuis mon recrutement au LPL en 2005 :

Hakim Choukri

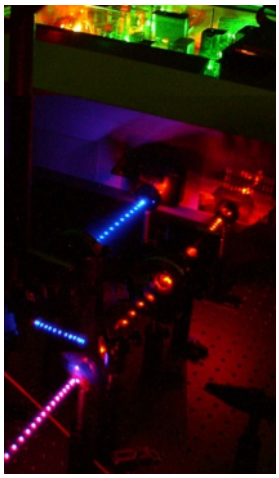
soutenue le 26/09/2008, encadrant principal à 70%, membre du jury de thèse – directeur de thèse A.Siove

Cette thèse, que j'ai encadrée en tant qu'encadrant principal au LPL, a marqué notre entrée dans le domaine de la photonique organique. Elle s'est appuyée sur une collaboration très forte avec le CEA de Saclay, notamment Bernard Geffroy (également rattaché au Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, LPICM, Ecole Polytechnique), ainsi que l'ENS de Cachan et l'Institut de Physique de Zagreb pour les aspects théoriques. Hakim Choukri a réalisé au LPICM toutes les diodes électroluminescentes, que nous avions définies au préalable au LPL (notamment via des simulations optiques). Au cours de cette thèse nous avons travaillé sur le contrôle de la couleur dans des OLEDs, avec l'objectif de fabriquer des OLEDs blanches. Nous avons alors démontré une structure originale dans laquelle une très fine couche de matériau non dopé permet d'ajuster la couleur en jouant sur la distance la séparant de la zone de recombinaison des porteurs, qui permet de tirer parti du phénomène de diffusion des excitons. Cette publication [ACL 23] parue dans *Applied Physics Letters* est aujourd'hui (janvier 2017) citée 70 fois. Le travail de thèse a dans sa totalité conduit à 3 articles dans des journaux internationaux à comité de lecture [ACL 18][ACL 22][ACL 23], 5 conférences internationales [COM-I7][COM-I8][COM-I48][COM-I53][COM-I56] et 3 conférences nationales [COM-N28][COM-N30][COM-N31]. Immédiatement après sa thèse, Hakim Choukri a été recruté par l'entreprise ASTRON FIAMM, qui était alors la seule société à développer des OLEDs en France. Il y a travaillé jusqu'en 2013.

Hakim est actuellement professeur de Mathématiques dans le secondaire.

Laurent Philippet

soutenue le 12/11/2009, encadrant à 30% – directrice de thèse MC Castex



La thèse de Laurent Philippet a permis de clore la thématique « sources VUV » au laboratoire, une thématique démarrée dès 1988 par Marie-Claude Castex, et reprise lors de son recrutement par S.Chénais en 2003. C'est ce dernier qui a assuré la direction « effective » de cette thèse au quotidien, la direction officielle étant assurée par M.-C. Castex, DR émérite. L'objet de cette thèse était le développement d'une source de rayonnement dans l'ultraviolet du vide (ici à 125 nm) par mélange à 4 ondes dans une vapeur de mercure. Ce sujet étant soumis à une concurrence internationale très faible, et L. Philippet ayant très tôt manifesté le souhait de ne pas continuer une carrière académique, nous avons fait le choix de ne pas inscrire comme objectif prioritaire la publication rapide des résultats obtenus, mais plutôt de favoriser la formation du doctorant via sa participation à des congrès nationaux [COM-N1][COM-N2][COM-N3] (UVX, COLOQ) et internationaux [COM-I45][COM-I50][COM-I54] (EOS, CLEO). Laurent Philippet s'est vu décerner **deux fois le prix du meilleur poster,** au

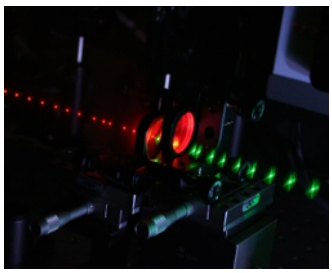
congrès de l'European Optical Society (EOS) en 2008, et à UVX 2008 (9e Colloque sur les Sources Cohérentes et Incohérentes UV, VUV, et X).

La thèse (2006-2009) a également abouti à 4 publications répertoriées dans ISI Web of knowledge (un article [ACL 20] et 3 actes de conférences [COM-N1][COM-N2][COM-N3]). L. Philippet s'est expatrié en Espagne (Barcelone) juste après sa thèse, et y a trouvé un emploi d'ingénieur peu de temps après sa soutenance, tout d'abord chez IRIS SL (1an 1/2), puis chez Easy laser SL (1 an 1/2) et Lenz instrument (3 ans).

Laurent est maintenant ingénieur de recherche à l'ICFO (Institute of Photonic Science) à Barcelone.

HADI RABBANI-HAGHIGHI

soutenue le 26/10/2011, co-encadrant principal à 50%, directeur de thèse A.Siove



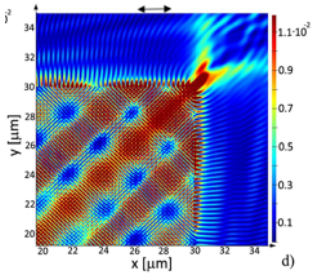
La direction officielle de la thèse a été assurée par A. Siove, Directeur de Recherche au CNRS et chimiste spécialiste des polymères. Sébastien Chénais et moi-même en avons assuré le suivi au quotidien et la direction scientifique. Cette thèse marque véritablement notre virage thématique définitif vers la photonique organique. Nous avons proposé une nouvelle architecture de laser organique inspirée des VECSEL (Vertical External Cavity Surface Emitting Laser) inorganiques. Cette structure originale (que nous avons appelée VECSOL, avec O pour « Organique ») nous a permis d'obtenir deux résultats remarquables : le record d'efficacité pour un laser organique à film mince en 2010, et la plus basse longueur d'onde UV démontrée avec un laser à film mince en 2011. Ces résultats ont abouti à 4 articles dans des revues internationales à comité de lecture [ACL 11][ACL 13][ACL 14]ACL 15][ACL 17], et ont permis à Hadi Rabbani de soumettre et souvent présenter lui-même ses résultats dans des conférences nationales (JNOG, MNPC,...) [COM-N21][COM-N22][COM-N25][COM-N27][COM-N29] et internationales (SPIE Optics+Photonics, EOS, ...) [COM-I32][COM-I33][COM-I34][COM-I37][COM-I38][COM-I39][COM-I41][COM-I47][COM-I51]. Plusieurs projets de l'équipe se sont ensuite inscrits dans le prolongement direct de cette thèse, dont un projet de valorisation industrielle.

Hadi Rabbani a été récompensé par le prix de la meilleure présentation orale de la session « Organic Photonics » au congrès annuel de l'EOS en 2010. Il a été recruté en post doctorat juste après sa soutenance de thèse, pour deux ans à l'Université Technique d'Eindhoven, dans le département d'Electrical Engineering. Il y travailla sur des circuits photoniques intégrés à base d'InP dans le cadre d'un projet européen.

Hadi est maintenant en Post-Doc au Canada, à l'université du Quebec à Montreal (UQAM) où il travaille sur des systèmes de MEMS intégrés pour des applications WDM.

Iryna Gozhyk

soutenue le 16/10/2012, co-encadrant secondaire à 25% - directeur de thèse J.Zyss



Cette thèse, qui s'est principalement déroulée au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM) à Cachan, a permis de défricher un sujet peu étudié, à savoir la polarisation dans les lasers organiques solides (ici des microlasers de type microdisques (Cachan) ou des VECSOLs (LPL)). En ce sens, elle a été un précurseur de la thèse de T.Leang au LPL (voir ci-dessous). Des études approfondies sur la définition et la mesure du gain laser dans ces structures ont également été réalisées (collaboration LPQM-LPL, [ACL 9],[ACL 4]).

Iryna est maintenant Ingénieur de recherche chez St-Gobain, unité Surface du Verre et Interfaces (unité mixte 125 St Gobain – CNRS)

Tatiana Leang

Soutenue le 5/12/2015, co-encadrant à 50% - directeur de thèse Sébastien Chénais

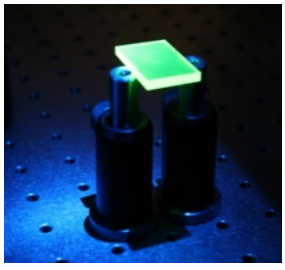
J'ai co-encadré cette thèse avec Sébastien Chénais comme je l'ai fait pour la thèse d'Hadi Rabbani. Alain Siove partant à la retraite en juillet 2013, Sébastien Chénais (HDR soutenue le 27/06/2013) a pris en charge la direction officielle de la thèse à partir de cette date.

Le but de la thèse de Tatiana Leang était double : il s'agissait dans une première partie d'étudier les mécanismes de photodégradation dans les lasers organiques avec des outils expérimentaux permettant une analyse fine et plus complète que ce qui est décrit dans la littérature existante sur le sujet. Un banc couplant imagerie thermique et imagerie optique a été monté, permettant d'étudier l'influence de la température sur la dégradation du laser [ACL 6]. Nous avons également montré que l'émission stimulée jouait un rôle favorable pour augmenter la durée de vie des lasers organiques, en limitant la population des états triplets souvent à l'origine de la photodégradation (publication en préparation). La seconde partie s'est concentré sur des aspects assez fondamentaux des lasers organiques, mais relativement peu étudiés : la polarisation de la lumière laser émise, et comment elle dépend de la polarisation de la fluorescence. Des études complémentaires sont actuellement encore menées sur le sujet avant publication.

Tatiana est actuellement employée par Capgemini en tant qu'ingénieur logiciel.

Thomas Gallinelli

démarrée le 01/10/2014, co-encadrant à 50% avec S.Chénais



Cette thèse, co-encadrée à 50% par S.Chénais et moi-même, se situe dans l'esprit de notre ANR « Edelveis » (mais est financée par l'école doctorale) : il s'agit d'étudier la faisabilité d'un pompage direct par LED de lasers organiques. Cela n'a été démontré qu'une fois (Equipe d'I.Samuel à St Andrews) dans une géométrie laser à réseau de Bragg (DFB) permettant de travailler avec un bas seuil et avec un polymère conjugué comme milieu à gain. Nous proposons d'étendre le concept dans différentes directions : en utilisant d'autres molécules (des colorants lasers), d'autres géométries

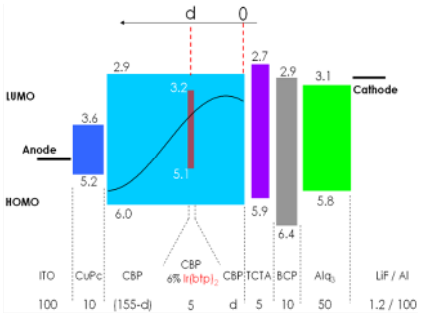
(notamment des cavités externes), voire d'autres concepts de pompage comme l'utilisation d'« amplificateurs de luminance » tels que des concentrateurs luminescents, habituellement utilisés dans le cadre de la collecte de l'énergie solaire par des cellules photovoltaiques.

Thomas soutiendra sa thèse fin 2017.

ENCADREMENTS DE POST-DOCTORANTS

Melanie Lebental

post-doc, 1 an (2008)

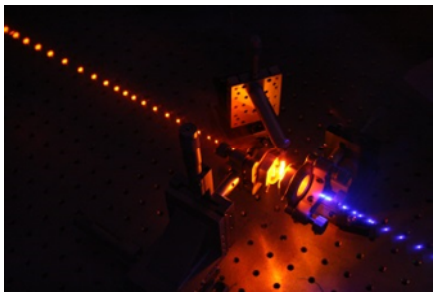


L'objectif du post-doctorat de Mélanie Lebental (thèse à l'ENS Cachan, financement C'Nano) était de tester une idée originale permettant de surmonter l'obstacle majeur à l'obtention d'un effet laser dans les diodes organiques pompées électriquement, à savoir la réabsorption des photons par les polarons. Pour cela, une idée intéressante est de dissocier spatialement la zone la création d'excitons de la zone d'émission des photons, en tirant parti de la grande longueur de diffusion des excitons triplets. Cette étude nous a conduit à développer une méthode originale de mesure de la longueur de diffusion des excitons triplets dans une OLED en fonctionnement [ACL 18]. Elle a également été l'occasion de monter une collaboration fructueuse avec E.Tutis de l'université de Zagreb pour adosser nos expériences à un cadre théorique.

Mélanie est depuis 2010 Maitre de conférences au LPQM à l'ENS Cachan

Oussama Mhibik

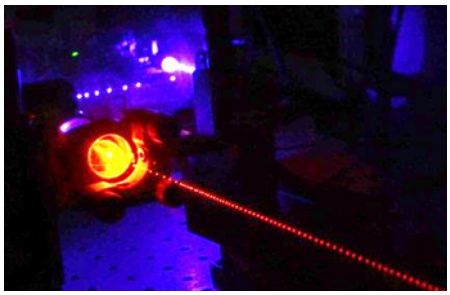
ATER (1 an) puis post-doc (1 an), 2012-2014



Oussama Mhibik (thèse au laboratoire Aimé Cotton) a tout d'abord été recruté en tant qu'ATER (1 an), puis il a pu bénéficier d'un financement BQR de l'université paris 13 pour continuer une seconde année. Dans la foulée, il a été recruté en 2014 Ingénieur de Recherche (IR) dans notre équipe. Avec Oussama, nous travaillons principalement, en collaboration avec le CREOL à Orlando (USA), à l'affinement spectral de nos lasers via l'utilisation de réseaux de Bragg volumiques (VBG) fabriqués en Floride. Nous avons ainsi pu montrer qu'il était possible d'obtenir des impulsions limitées par transformée de Fourier et des longueurs de cohérence de l'ordre du mètre [ACL 3]. Nous étudions également l'influence de ces composants sur les propriétés spatiales du faisceau, et sur l'accordabilité en longueur d'onde. Oussama a également été en charge, en tant qu'IR, du développement du prototype pour le projet VECSPRESSO de laser organique à capsules jetables (voir plus loin)[ACL 7]. Enfin, il participe à la collaboration que nous avons montée récemment avec Sébastien Sanaur au centre de microéléctronique de Provence autour de la réalisation de lasers organiques imprimés par jet d'encre [ACL 2].

Zhuang Zhao

Post-doc, 2 ans (2012-2014)

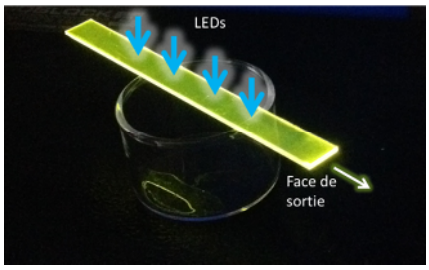


Zhuang Zhao (thèse au Laboratoire de Photonique et Nanostructures, Marcoussis) a reçu un financement de post-doc de 2 ans dans le cadre de notre ANR émergence Vecspresso. A ce titre, il a suivi deux axes de recherches principaux : d'une part, nous avons quantifié grâce à un système d'imagerie infrarouge l'élévation de la température dans nos systèmes laser et étudié sa potentielle influence sur la dégradation du matériau (thèse de T.Leang) [ACL 6]. D'autre part nous avons démontré le premier laser organique solide en cavité externe pompé par diode [ACL 5]. Ce résultat est important du point de vue des applications car il ouvre la porte du bas coût, les diodes lasers bleues étant plusieurs ordres de grandeur moins chères que les lasers solides utilisés jusqu'à maintenant comme source de pompage.

Zhuang est maintenant Research Associate au Graphene Centre de Cambridge University, Grande Bretagne (plus spécifiquement dans le groupe nanomateriaux et spectroscopie).

Cedric Blanchard

Post-doc, 1 ans (2016)



Cédric Blanchard a travaillé dans le cadre du projet ANR Edelveis sur la modélisation électromagnétique des concentrateurs luminescents. L'objectif de son étude était de parvenir à modéliser le comportement des concentrateurs lorsque les dimensions de ceux-ci devenaient comparables à la longueur d'onde et nécessitaient de fait un traitement électromagnétique. En particulier, nous souhaitions simuler des structures photoniques (structuration périodique de l'indice effectif par exemple) pour optimiser le confinement de la lumière dans le concentrateur et son extraction sur une face. Ces travaux sont provisoirement en suspens, Cédric ayant obtenu un poste de MCF avant la fin de son contrat.

Cédric est maintenant Maitre de conférences à Orléans au CEMHTI.

ENCADREMENTS STAGES M1/M2

- **Jérémy Pertuisot** (responsable du stage, co-encadrement avec S.Chénais et O.Mhibik), étudiant M1 Université Paris 6, avril-juin 2017.
- **Thomas Gallinelli** (responsable du stage, co-encadrement à 50% avec S.Chénais), étudiant 3A/M2 Institut d'optique graduate school, mars – septembre 2014.
- **Malik Nafa** (co-encadrement à 50% avec S. Chénais), étudiant M1 Institut d'Optique Graduate School, Université Paris 11, juin-septembre 2013.
- **Maxime Boudreau** (encadrement principal à l'ENS Cachan (M.Lebental)), étudiant M2 Université de Moncton (Nouveau Brunswick, Canada) – bourse Alexandre Graham Bell, au LPL sur la période février-avril 2013.

- **Xin Zhang** (co-encadrement à 50% avec S. Chénais), étudiant M1 Polytech Paris Sud Optronique, Université Paris 11, juin-septembre 2011.
- **Manal Yewakim** (responsable de stage, co-encadrement à 50% avec S. Chénais), étudiante en M1 « Physique et Applications » de l'Université Paris 13, juin-juillet 2010.
- **Tarik Niazi** (responsable de stage, co-encadrant à 50% avec S. Chénais), étudiant M1 Physique fondamentale Université Paris 7, Juin-juillet 2008.
- **Laurent Philippet** (responsable de stage, co-encadrant à 50% avec S. Chénais), étudiant M2 Institut d'Optique Graduate School, Université Paris 11, juin-septembre 2006

RESPONSABILITES DE CONTRATS DE RECHERCHE ET COLLABORATIONS

PROJETS DE RECHERCHES ET FINANCEMENTS OBTENUS

- Projet ISEE (Institut Interdisciplinaire en Sciences Expérimentales de l'université Paris 13), 18 k€, 2016
  Partenaire du projet **(**Porteur Cathy Rond, LSPM)
  Diagnostics Optiques de Plasmas en Phase Liquide.

- Projet BQR Université Paris 13, 25 k€, 2015
  Co-responsable du projet (porteur S.Chenais)
  Vers un Laser organique solide fonctionnant en régime continu

- ANR Emergence « Vecspresso », 248 k€, 2012-2014 (prolongé juqu'en juillet 2015),
  Porteur du projet
  Etude de faisabilité d'une valorisation industrielle d'un concept de laser à capsules interchangeables.
  Partenaire : SAIC (Service d'Activités Industrielles et Commerciales) de l'Université Paris 13 puis SATT IdFInnov (F.Beaudoux).

- ANR Blanc « Edelveis », 469 k€ dont 192 k€ pour le LPL, (2012-2016)
  Co-Responsable scientifique pour le LPL **(**porteur F.Balembois, IOGS)
  Pompage par diode électroluminescente (LED) de lasers
  Partenaires : Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique (Equipe Laser, porteur), Effilux (PME)

- Projet CNRS « équipements scientifiques » 2015, 10 k€,
  Porteur du projet
  Banc de pompage par diode en boite à gant

- Projet collaboratif avec la « Filière Innovation Entrepeneurs » de l'Institut d'Optique Graduate school (2012- 2014)
  Apporteur d'idée/co-responsable scientifique du projet *(avec S.Chénais)*

Etude de la faisabilité de création de start-up à partir du concept breveté Vecspresso, par 5 étudiants de l'Institut d'optique épaulés par deux « coachs ».

- Allocation post-doctorale BQR Université Paris 13 (attribuée à Florian Beaudoux puis Oussama Mhibik, 2011-2013) projet « Vecspresso », 50 k€
  Porteur du projet
  Développement et protection industrielle (dépôt de brevet) d'un concept de laser organique largement accordable à capsules interchangeables.

- Subvention du Réseau des Opticiens (2011), 10 k€, projet «Vecsel organique»
  Co-responsable du projet *(Porteur : S.Chénais)*
  Démonstration expérimentale du principe de laser organique largement accordable

- Crédits du Programme Interdisciplinaire du CNRS – Matéroaux et Procédés de remplacement/substitution (MaProSu), Projet M2EM, 20 k€ dont 6.5 k€ pour le LPL, 2010
  Co-Responsable scientifique pour le LPL *(Avec S.Chénais)*
  Matériaux monomères organiques polaires pour l'éclairage blanc : de la molécule aux dispositifs électroluminescents
  Partenaires : LPPSM (UMR 8531, ENS de Cachan, porteur du projet), LPICM (Ecole Polytechnique)

- Allocation post-doctorale C'nano Ile de France (attribuée à Mélanie Lebental, 2007-2008) projet « Tripoli », 50 k€
  Porteur du projet
  Etude de la diffusion des excitons triplets dans des architectures OLED
  Partenaires : LPICM (Ecole Polytechnique), Institut de Physique de Zagreb.

- **ANR** Jeunes Chercheuses/Jeunes Chercheurs « Bachelor », 150 k€ (LPL, pas de partenaire), 2007-2010,
  Co-responsable du projet *(Porteur : S.Chénais)*
  Développement de lasers organiques à cavité verticale externe.

Collaborations nationales et internationales

En gras, les collaborations encores actives (en 2017).Entre crochets, les publications associées.

- **ENS Cachan**, Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (M.Lebental, J.Zyss) : microlasers organiques, études de gain, études de polarisation.
  [ACL 4][ACL 9][COM-I5][COM-I30][COM-I36][COM-I42][COM-I44][COM-N23]

- **CEA LIST** (G.Bertrand) : synthèse et caractérisation de polymères fluorescents

- **IMS Bordeaux** (Simon Joly) : structures guidantes pour capteurs à base de lasers organiques

- **Université de Nantes** (E.Ishow) : nouvelles molécules pour la photonique organique
  [ACL 8][ACL 17][COM-I35][COM-I43][COM-I49]

- **Ecole Polytechnique,** Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces, Palaiseau (Y.Bonnassieux, D.Tondelier) : réalisation d'OLEDs
  [ACL 8][ACL 14][ACL 18][ACL 22][ACL 23][ACL 24][COM-I6][COM-I7][COM-I8][COM-I53][COM-I56]

- **CEA Saclay** (B.Geffroy) : réalisation d'OLEDs
  [ACL 8][ACL 14][ACL 18][ACL 22][ACL 23][ACL 24][COM-I6][COM-I7][COM-I8][COM-I53][COM-I56]

- **Institut d'Optique Graduate School** (F.Balembois) : lasers pompés par LED
  [ACL 1]

- **Société EFFILUX** (JP Blanchot) : lasers pompés par LED
  [ACL 1]

- **Mines de St Etienne / Centre de microélectronique de Provence** (S.Sanaur) : impression jet d'encre de lasers organiques.
  [ACL 2]

- **CREOL** (University of Central Florida, Orlando, USA – Y.Diliansky, G.Venus) : Réseaux de Bragg Volumiques pour lasers organiques.
  [ACL 3][COM-I28]

- **Institut d'Optique Graduate School** (P.Georges, F.Druon) : lasers organiques ultra-brefs

- Institut de Physique de Zagreb (E.Tutis) : diffusion des excitons dans les OLEDs
  [ACL 18][COM-I7]

- Institut d'Optique Graduate School (H.Benisty) : Gain dans les matériaux organiques pour dispositifs PT symétriques.
  [ACL 12]

- Société Nanolase (PJ Devilder) : microlasers de puissance
  [ACL 25][ACL 33]

- ONERA (M.Lefevre) : Diagnostic Optique non-linéaire
  [COM-I10]

- Laboratoire de Photophysique Moléculaire (maintenant ISMO, S.Levêque-Fort) : imagerie de fluorescence
  [ACL 28][COM-I62]

- Institut National des Lasers, Bucarest, Roumanie (I.Apostol) : structuration de polymères par laser
  [ACL 16][COM-I52]

- Thales RT (H.Page et al.) : Lasers à Cascade Quantique de puissance
  [ACL 27][ACL 28][COM-I11]

DIFFUSION DE LA CONNAISSANCE ET VULGARISATION SCIENTIFIQUE

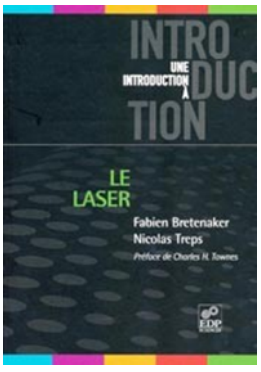
Depuis mon entrée dans le monde de la recherche, j'ai toujours accordé une place importante dans mes activités à la diffusion de la connaissance. Cet aspect, partie intégrante des « missions » d'un enseignant-chercheur, est trop souvent délaissé mais mérite à mon avis un investissement à la hauteur de la mission de service public qu'elle représente. C'est pourquoi, bien qu'il ne s'agisse pas de recherche au sens strict, j'ai choisi d'accorder une place dans la partie « titres et travaux » de ce mémoire d'HDR à ce type d'activités.

Je me suis investi de façon systématique, tous les ans depuis le début de ma thèse, dans les manifestations de type « fête de la science » à travers la présentation d'expériences ou de conférences dans mes domaines de compétence. J'ai également essayé de diversifier cet investissement en explorant d'autres formes de vulgarisation : cours en lignes, participation à des ouvrages de vulgarisation, MOOC, création d'expériences spectaculaires mêlant art et science, jusqu'à prendre récemment une part active dans la création et l'animation d'une association, « Atouts science » entièrement tournée vers la diffusion des sciences vers les lycéens et le grand public.

Je vais maintenant détailler quelques-unes des actions accomplies dans ce cadre, en les classant en fonction du vecteur de transmission utilisé.

DIFFUSION DE LA CONNAISSANCE PAR L'ECRIT

A destination du grand-public



- Participation à l'ouvrage collectif : "Le Laser", coordonné par F.Bretenaker et N.Treps, 180 pages, collection « une introduction à », Editions EDP Sciences
  ISBN 978-2-7598-0517-4 (Mars 2010).
  Prix Arnulf-Françon de la SFO (2011)
  Rédaction d'une version mise à jour en 2015
  Rédaction d'une version anglaise en 2014

- Interview mensuel « ça m'intéresse », pour l'article "Laser, et la lumière devint outil" (F.Persuy), 07/2010

- Articles : *Un coup d'oeil dans le rétro : comment fut perçue l'arrivée du laser dans les années 60 par le grand public* ?
  (série d'articles publiés en 2007 dans *Photoniques, la revue de la SFO*, et disponibles en 4 parties sur le site web de l'équipe : De l'émerveillement à la désillusion / La solution sans problème /: Les visionnaires... et les autres. / Les débuts des télécommunications optiques...

A destination d'un public scientifique mais non-spécialiste

- Article "les différents lasers : un tour d'horizon" avec I.Robert-Philip et P.Balcou, dans "reflets de la physique", la revue de la SFP, numéro spécial 50 ans du laser - n.21 octobre 2010

- Article "faire de la physique autour des fontaines lasers", avec PE. Pottie et C.Daussy, dans "reflets de la physique", la revue de la SFP, numéro spécial 50 ans du laser - n.21 octobre 2010

- Dossier « matériaux organiques pour OLED et lasers » (S.Forget et S.Chenais) dans les Techniques de l'ingénieur, Référence E6435 (juillet 2014)

- En tant qu'expert de l'OMNT (Observatoire des Micro- et NanoTechnologies) – groupe « électronique organique »: rédaction de courtes synthèses de veille scientifique (en 2014 : sur les lasers organiques solides et sur l'ingénierie des états triplets), publiées dans le recueil annuel de l'OMNT.

- Ouvrage sur les lasers organiques publié chez Springer, niveau recherche mais dont les premiers chapitres sont très didactiques (niveau master – début de thèse) :
  S. Forget, S. Chenais, Organic Solid-State Lasers, Springer series in optical science, vol. 175 (2013), 169 pages, 88 illustrations.

A destination des étudiants (hors cours classiques)

- Cours en ligne sur le laser et ses applications (environ 200 slides) et sur les OLEDs (130 slides).

- Membre du comité de pilotage du consortium « optique pour l'ingénieur » (consortium de 13 grandes écoles et universités ayant pour objectif de mettre à disposition gratuitement un ensemble de ressources de « haut niveau » (master) en optique, sous forme de cours en libre accès pour le e-learning.

Rédaction de deux cours :

Cours en ligne : "optique des lasers et faisceaux gaussiens" (en francais / en anglais)

Cours en ligne : "le laser : fondamentaux" (français/anglais) avec F.Balembois.

DIFFUSION DE LA CONNAISSANCE PAR L'ORAL

Présentation de plusieurs conférences « grand public »

- « Le laser : naissance d'une invention » (S.Forget), Conférence grand public à l'occasion des 50 ans du laser (« paris ville lumière », à Palaiseau, 23 juin 2010)
- « Le laser : une solution sans problème » (S.Forget), Conférence grand public à Aix en provence, dans le cadre des 10 ans de Pop Sud, 29 Mai 2010
- « Le laser : 50 ans d'applications » (S.Forget) Conférence grand public à l'Ecole centrale de Marseille, 6 mars 2010
- « D'Einstein à Star Wars, la double histoire du Laser » ou comment le laser a-t-il franchi le seuil des laboratoires pour devenir un objet de culture populaire ? (S.Chénais, S.Forget), présentée depuis 2010 à l'Ecole Polytechnique, à l'Institut d'Optique, au Lycée Feyder d'Epinay-sur-Seine, au XLIM de Limoges.

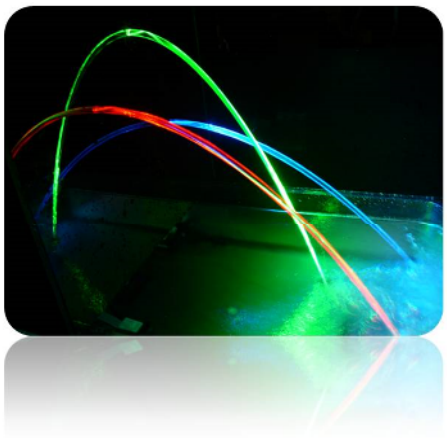
A destination d'un public scientifique

- Conférencier à l'école d'été « Molecular nano- and Biophotonics » - Erasmus Mundus MONABIPHOT (organisation J.Zyss/I.Ledoux, ENS Cachan) : 3h de cours niveau master/Doctorat sur les OLEDs et la photonique organique (2009 et 2010 à Carqueirannes).
- Conférence invitée aux journées de l'optique organisées par le CNRS : Sébastien Forget, « Lasers organiques solides et applications », Journées de l'optique, Cargèse, France (oct. 2012).

DIFFUSION DE LA CONNAISSANCE PAR L'EXPERIENCE

Création de fontaines laser

Parmi ces actions de vulgarisation la création, la mise en œuvre et le suivi du projet de **fontaines lasers** au LPL a occupé une part importante de mon temps.



L'idée de départ est de réaliser une expérience pédagogique simple, ludique et spectaculaire pour illustrer d'une part le guidage de la lumière (et ses applications aux télécommunications via les fibres optiques) et d'autre part la synthèse additive des couleurs. Devant le succès de cette démonstration (2006), j'ai entrepris depuis (en étroite collaboration avec C.Daussy (MCF) et PE Pottie (IR) au LPL) d'élargir la visibilité de cet objet :

- Création des premières fontaines lasers tricolores au LPL, avec un but pédagogique et ludique. Ces fontaines ont été présentées à « Savante Banlieue », la fête de la science en Seine St Denis, tous les ans depuis 2007. Plus particulièrement en 2010 – année de célébration des 50 ans du laser - elles ont été

exposées au Palais de la découverte, au Salon Culture et Jeux Mathématiques à Paris (5000 visiteurs), à Rennes (2000 visiteurs), à l'école polytechnique (1000 lycéens) ainsi qu'à la Cité des sciences et de l'industrie lors de la fête de la science (15000 visiteurs sur 3 jours) et dans de nombreux lycées et collèges de la région parisienne.

- 2010 : Création de la fontaine laser géante, projet "art et sciences" du LPL (piloté par Paul-Eric Pottie, IR au LPL) à l'occasion des 50 ans du laser : **réalisation d'une fontaine laser en version "monumentale"** avec l'artiste Steve Veloso. A cette occasion et en lien avec la cellule de communication de l'INP j'ai créé et administré un site web dédié à la fontaine géante.

Cette fontaine laser géante a été inaugurée au siège du CNRS à Paris et à l'université Paris 13 à Villetaneuse, puis a été exposée 2 semaines à Toulouse, à la mairie, dans le cadre du festival « La novela » (Octobre 2010, 15000 visiteurs) et 4 semaines à l'hôtel de région de Bordeaux (Exposition : « laser, l'odyssée aquitaine », Novembre 2010, 4000 visiteurs).

Les fontaines lasers du LPL ont été récompensées en étant finalistes du concours « le goût des sciences » dans la catégorie « les scientifiques communiquent » (porteurs : PE Pottie, S.Forget et C.Daussy), organisé par le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche.

Des images des fontaines lasers ont été largement diffusées et utilisées pour illustrer les 50 ans du laser :
Le journal du CNRS, rubrique « sur le vif », 3ième de couverture – décembre 2010.
Photoniques, la revue de la SFO – février 2011.
Couverture du rapport scientifique 2009 du CNRS.
Couverture du rapport financier 2009 du CNRS.
La dépêche du midi (12/10/2010) : "Fontaine laser : l'eau devient œuvre d'art".
Courrier de l'UNESCO de janvier-mars 2011 (page 20).
1er prix au concours photo « art et sciences » organisé par l'université Paris 6.
Illustration de l'article de M.Ducloy «The laser, from yesterday to tomorrow», Europhysics news, Jan. 2011.

MOOC « La physique : vive[z] l'expérience »

Les nouvelles approches pédagogiques basées sur l'apprentissage en ligne sont une alternative qui me parait pouvoir être complémentaire des cours classiques. Avec deux collègues, S.Chénais et C.Daussy (porteur du projet) je suis en train de monter un « MOOC » (Massive Online Open Course) destiné au grand public, aux lycéens et à leurs professeurs. Ce MOOC, financé par Sorbonne Paris Cité et en cours de réalisation (diffusion prévue fin 2017) a pour objectif de proposer une approche de la physique par l'expérience, en filmant des expériences « spectaculaires » ou intrigantes (chute des corps dans l'air/le vide, mirages optiques, lévitation magnétique, holographie...) puis en les expliquant sur 2 niveaux, un « grand public » (sans équations) et un plus avancé pour le public intéressé pour aller plus loin. On propose également aux « apprenants » de reproduire certaines de ces experiences chez eux, avec des moyens reduits bien sûr, puis de les filmer et de les poster sur le site du MOOC.

Les expériences qui seront filmées sont pour la plupart déjà existantes grâce à 10 ans d'actions de vulgarisation menées au laboratoire de physique des lasers. Les thèmes retenus sont les suivants (un par semaine de cours) et permettent d'aborder quelques concepts d'optique, de mécanique, de thermodynamique et d'electromagnetisme :

- Cape ou pas cape...d'invisibilité ?
- La 3D, réalité ou illusion ?
- Lutter contre la gravité
- Moteurs et énergie gratuite ?
- Communiquer à la vitesse de la lumière ?

Association « Atouts Science »

Nous avons créé au LPL en 2014 une association (loi 1901), « Atouts Sciences », pour élargir le cadre de nos actions de vulgarisation. Je suis membre fondateur, responsable de la communication et membre du bureau de cette association (présidée par Christophe Daussy, maitre de conférences au LPL et initiateur du projet) dont j'ai créé et administre le site web (www.atouts-sciences.org).

Les actions d'*Atouts Sciences* reposent sur des présentations d'expériences scientifiques (fontaine laser, mirages, arcs-en-ciels, lévitation magnétique, piégeage de particules, holographie, chutes des corps etc...), des conférences/débats, l'animation de stands, ou encore des visites de laboratoire, à destination essentiellement d'élèves depuis la maternelle jusqu'aux classes préparatoires. Des actions sont organisés en régions parisienne essentiellement, mais à quelques occasions plus loin (livraison de kits d'enseignement en optique dans une université Sénégalaise, ou présentation de fontaines lasers en Arabie Saoudite par exemple). Les expériences/conférences/ateliers sont élaborés par des chercheurs, enseignants-chercheurs et doctorants du LPL essentiellement.

Synthèse des activités de recherche

DEROULEMENT DE CARRIERE ET GRANDES ORIENTATIONS THEMATIQUES

Avant d'attaquer la partie la plus scientifique de ce mémoire, je me propose dans cette partie d'evoquer le déroulement de ma carrière, d'un point de vue chronologique, en insistant sur les aspects humains et les choix qu'il m'a été donné de faire.

Philosophie generale

Même si l'exercice peut parfois apparaitre artificiel[2], il est toujours interessant de chercher la ligne directrice, la cohérence, dans une carrière de recherche. Le point commun de l'ensemble de mes activités est le développement de sources de lumière, essentiellement cohérentes. Autour de ce point d'ancrage bien défini, j'ai au cours de mon parcours travaillé dans des domaines spectraux variés (de rayonnements très ultraviolet (125 nm) à très infrarouges (9 µm), en passant par le visible et l'infra-rouge proche) et étudié des milieux à gain de natures différentes (cristaux dopés par des ions terres rares, semiconducteurs, gaz, molécules organiques...).

Travailler sur le développement de sources de lumière invite forcement à se poser la question des applications, ou du potentiel applicatif, de ses recherches. Se préoccuper du « pourquoi faire », s'interesser à l'utilisation qui sera faite de la source, m'a toujours semblé important, que ce soit pour de la recherche quasi-industrielle évidemment (brevet avec la société JDS Uniphase durant ma thèse, développement de lasers à cascades quantiques avec Thalès durant mon post doc...) ou simplement appliquée (à l'imagerie biologique pendant ma thèse, aux OLEDs ou aux lasers organiques depuis quelques années). Bien sûr, le cheminement de la recherche est riche en surprises, et c'est souvent en essayant de développer une caractéristique particulière ou de répondre à un besoin spécifique que l'on tombe sur un problème plus fondamental : c'est l'occasion d'aller plus loin, et les progrès en termes de connaissance pure qui en découlent sont souvent les plus satisfaisants.

Ma recherche actuelle est un exemple de ce mélange voulu entre recherche appliquée et plus fondamentale : on peut bien sûr développer des nouveaux lasers intéressants à partir d'idées simples et plus ou moins ingénieuses permettant de faire avancer de façon concrète et immédiate certaines problématiques. Mais parfois (souvent), ces développements deviennent un moyen ou une occasion de creuser la photophysique des matériaux, de mesurer des paramètres encore mal connus, de tester des modèles théoriques ou de mieux comprendre certains effets physiques. C'est cet équilibre recherche amont / appliquée que je cherche à maintenir dans l'ensemble de mes travaux.

[2] *En particulier à une époque où c'est parfois l'obtention ou non de financements qui oriente en partie la recherche...*

Deroulement de carriere

1. Avant mon recrutement au LPL

Ma thèse de doctorat a été effectuée au Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, dans le groupe de Patrick Georges. C'est au cours de cette thèse que je me suis spécialisé en lasers, ma formation initiale (Ecole Centrale de Marseille) étant de type généraliste en physique, complétée d'un DEA en Optique et Photonique à l'université Paris 11. Le sujet de mon doctorat était archétypal de la recherche à vocation appliquée de l'équipe et s'inscrivait dans une thématique « sources lasers pour la biologie », plus précisement dans mon cas pour la spectroscopie de fluorescence résolue en temps. L'idée était de développer une source, inexistante sur le marché, réunissant les caractéristiques idéales souhaitée par les chercheurs en biologie pour monter des expériences de ce type, à la fois en terme de régime temporel (ps), de puissance, de cadence (quelques MHz) et de longueur d'onde (accordable dans l'ultraviolet). Ce cahier des charges s'avéra nécessiter la définition, la réalisation et la mise en série de plusieurs éléments (différents types de lasers impulsionnels, des amplificateurs, des convertisseurs de fréquence), chacun d'entre eux ayant son originalité propre : chaque élément a ainsi pu être publié en tant que tel (deux lasers [ACL 31][ACL 25], un amplificateur [ACL 33], un convertisseur de fréquence [ACL 32]), tout comme l'application à la microscopie de fluorescence elle-même [ACL 28]. Ce type de travail s'est révélé extrêmement formateur, puisqu'il m'a permis d'avoir une vision assez large (pour une thèse) du domaine des lasers, me confrontant expérimentalement à des lasers déclenchés, des lasers mode-lockés, des amplificateurs de puissances, et des processus non-linéaires variés (somme de fréquence, amplification paramétrique...). Elle m'a aussi permis de mener à bien un transfert de technologique avec un industriel (sur la partie amplificateur), et ainsi de toucher du doigt des problématiques spécifiques (coût, compacité, simplicité d'utilisation, robustesse) aux projets très proches de l'application.

Suite à cette thèse soutenue fin 2003, j'ai enchainé deux ATER. Le premier (2004-2005) se fit dans le même laboratoire (LCFIO), mais ne fut pas la continuation de mon travail de thèse. J'ai abordé deux nouveaux sujets, la réalisation de microlasers déclenché à haute cadence, et l'utilisation d'un montage d'imagerie thermique permettant de quantifier l'élévation de température et de mesurer les coefficients thermiques de cristaux lasers (ici dopés Ytterbium) en cavité avec ou sans effet laser. Pour la petite histoire, ce dernier travail s'inscrivait dans la continuité de la thèse d'un autre doctorant de l'équipe, Sébastien Chénais, qui venait alors d'être recruté au LPL où je le rejoindrais plus tard par la grâce de la loterie des concours.

Mon deuxième post doctorat, en 2004-2005 s'il eut toujours pour cadre les sources lasers, fut l'occasion d'un réel changement thématique. En travaillant au sein du laboratoire Materiaux et Phénomènes Quantiques de l'université Paris 7, en lien étroit avec Thalès RT (les labos de MPQ étaient dans les murs de Thalès a cette époque), j'ai délaissé les cristaux laser pour les lasers à semi-conducteurs, et même les lasers à semi-conducteurs intra-bandes puisque l'expertise de l'équipe dirigée par Carlo Sirtori concerne les lasers à cascade quantique. Ces composants et leur physique étaient complétement nouveaux pour moi, et il m'a fallu du temps pour apprivoiser leur fonctionnement théorique et pratique (notamment le travail dans l'infrarouge moyen et en cryostat...). Ici encore j'ai eu la chance de pouvoir combiner un aspect fondamental (étudier les phénomènes non-linéaires dans des lasers à cascades) et un aspect appliqué (travailler sur la technologie des puces pour améliorer leur puissance et aller vers un fonctionnement continu à température ambiante).

J'ai ensuite été recruté au LPL en 2005 pour renforcer l'équipe qui s'appelait alors « nanophotochimie par laser VUV à 10 eV d'agrégats et de complexes ». Derrière cet intitulé improbable se cachait une équipe très réduite constituée de Marie-Claude Castex, DR CNRS proche de la retraite (2006), et de Sébastien Chénais,

jeune maitre de conférence recruté 2 ans avant moi. Les activités lancées depuis une quinzaine d'années par MC Castex étaient variées et productives. Elles etaient en 2005 concentrées sur deux points : une expérience en cours de développement de production de rayonnement VUV (pour Ultraviolet du Vide, c'est-à-dire de longueur d'onde inférieure à 180 nm – pour nous c'était 125 nm) afin d'étudier la fluorescence de dimères et d'agrégats, et des manips balbutiantes mais prometteuses de photonique organique (premières OLEDs en collaborations avec le CEA Saclay, quelques expériences de nanostructuration de polymères). C'est sur ce socle que j'avais proposé ma candidature, essayant un peu artificiellement de combiner les deux aspects en proposant d'utiliser le potentiel de photolithographie promis par la source VUV pour structurer des OLEDs afin d'en augmenter le rendement quantique externe. Ce projet, après étude plus approfondie suite à mon recrutement, ne verra jamais le jour. J'ai néanmoins travaillé effectivement pendant les premières années sur les deux aspects, en développant les activités OLEDs (j'y reviendrais) d'une part, et d'autre part en aidant Sébastien Chénais (et bientôt Laurent Philippet, recruté en thèse sur le sujet) sur une manip VUV assez récalcitrante et très chronophage. Cette source basée sur un mélange non-linéaire à 4 ondes entre différentes fréquences d'un laser à colorant liquide dans une vapeur métallique de mercure, à température ambiante et sous vide (thèse théorique d'Homère Nkwawo puis expérimentale de Luc Museur, 1991-1994) était « le fond de commerce » de l'équipe qui travaillait depuis plusieurs années sur ce thème.

On peut se demander quel lien peut bien exister entre cette expérience et la photonique organique. C'est une excellente question... Soyons honnêtes : la réponse, comme parfois, relève plus du concours de circonstance et de liens humains que d'un projet scientifique construit. Si je me permets maintenant de raconter cette petite histoire, peut etre un peu hors sujet dans ce mémoire, c'est qu'elle me parait significative de la façon dont souvent les collaborations se nouent, un peu en dehors des sentiers battus. Pendant la thèse de Damien Riedel au LPL (1995-1998), la démonstration a été apportée que cette source VUV avait un intérêt pour la lithographie, grâce à la possibilité de percer des trous par ablation directe dans un film de polymère (du PMMA en l'occurrence). Alain Siove (DR) et Dominique Adès (IE), alors chimistes au LBPS (Laboratoire des Biomatériaux et Polymères de Spécialité) à l'université Paris 13, virent un sujet de stage sur la fluorescence du PMMA sous irradiation VUV proposé par MC Castex et affiché dans le couloir. Alain Siove qui passait dans le couloir et pour un excellent spécialiste des polymères, s'étonna qu'il y eût une activité de ce type au LPL. Cherchant des collaborations avec des physiciens pour valoriser ses matériaux dans des dispositifs, il s'associa donc au LPL. Invitée par Joseph Zyss à l'inauguration de l'Institut d'Alembert, en juin 2003, MC Castex mit à profit cette occasion pour présenter Alain Siove à Jean-Michel Nunzi, qui l'aiguilla alors vers Bernard Geffroy... Qui était alors, au CEA-LITEN, le pionnier en France de la recherche sur les OLEDs multicouches. A cette époque, le CEA réalisait en effet des OLEDs à base de petites molécules évaporées qui possédaient des performances comparables à l'état de l'art mondial : les premières publications sur les OLEDs du LPL (2006) furent basées sur l'utilisation de dérivés carbazoliques (petites molécules pi-conjuguées plus ou moins fluorescentes) synthétisés par A.Siove et D.Adès, et évaporées au CEA Saclay par l'équipe de B.Geffroy.

2. Après mon recrutement au LPL

Les 3 premières années suivant mon recrutement, j'ai partagé mon temps entre expériences sur la source VUV et travail essentiellement théoretico-bibliographique sur les OLEDs. MC Castex, proche de la retraite et très occupée par ses activités au ministère de la recherche et à l'ANR, nous a toujours laissé une grande autonomie. Avec S.Chénais, nous nous sommes rapidement rendu compte qu'il était illusoire, à la fois en terme d'efficacité et de cohérence scientifique, de continuer à concilier deux activités aussi différentes. Nous avons choisi d'abandonner à moyen terme nos recherches sur la source VUV, notamment en raison du faible dynamisme de la communauté internationale dans le domaine, du vieillissement de la manip qui la rendait réellement

compliquée à gérer au quotidien, et des perspectives limitées qui nous sont apparues. Cette décision, appuyée par la direction du laboratoire, ne pouvait cependant pas s'appliquer immédiatement : certains résultats étaient très encourageants (un gain de 50 sur la puissance venait d'être mesuré en 2005 suite à l'idée de MC Castex de travailler au sein d'un panache de mercure vaporisé par laser), et suite à l'obtention par MC Castex d'un émeritat du CNRS nous avons décidé de clore la thématique « proprement » en menant sur 3 ans, avec un thésard, cette dernière étude jusqu'au bout. C'est essentiellement Sébastien Chénais qui a effectué le travail d'encadrement au quotidien et les calculs théoriques associés à cette thèse. J'ai pour ma part participé activement aux expériences, et en parallèle démarré ma reconversion thématique vers l'émission de lumière par les matériaux organiques, domaine qui m'était complétement inconnu jusque-là.

A partir des premiers résultats encourageants en 2005 avec des OLEDs bleues proches de l'état de l'art de l'époque [ACL 24], la thématique « OLEDs » a été réellement lancée par l'équipe via le recrutement d'un thésard en 2005, Hakim Choukri. Arrivé en même temps que moi, j'ai été son principal encadrant au quotidien à partir de 2006. Tout le travail de thèse d'Hakim a été fait dans le cadre d'une étroite collaboration entre nous et le CEA Saclay, qui disposait d'un évaporateur thermique de grande qualité capable d'évaporer proprement des OLEDs multicouches. Cela nous a permis de définir des OLEDS d'architectures complexes (5 à 6 couches d'épaisseurs quelques dizaines de nm chacune, parfois même de l'ordre de 1 nm) permettant à la fois d'avoir des efficacités respectables et de faire des études originales. La plus marquante, sur laquelle je reviendrais par la suite, fut la démonstration du contrôle de la couleur d'une OLED en positionnant au nm près une couche de matériau jaune dans une matrice bleue. Ce résultat remarqué (article [ACL 23] cité 70 fois, source Web of Science) nous a permis de pleinement intégrer la communauté de l'électronique organique française.

Ces résultats « OLEDs » étaient encourageants. Cependant, il faut bien admettre que dans le domaine de l'électroluminescence organique nous ne pouvons pas jouer dans la même cour que les « grands ». En effet, c'est un domaine déjà assez mature et avec un colossal potentiel applicatif, et à ce titre il a suscité très tôt l'intérêt de grands groupes industriels (Philipps, Samsung, Sony...). Les moyens mis en œuvre (technologiques, humains et financiers) sont sans commune mesure avec les nôtres, et de ce fait nous nous trouvons exclus de la course à la performance. Les records d'efficacité ou de durée de vie sont l'apanage de ces groupes, ou de starts-up bien financées associées à des laboratoires de recherches pionniers du domaine dans les années 90 (Novaled à Dresde, UDC à Cambridge...). Les aspects purement fondamentaux et encore mal compris (transport, interfaces...) nécessitent des moyens d'analyse également très couteux. Il reste de la place pour quelques niches spécifiques permettant de publier, mais elles sont peu nombreuses.

En 2007, nous avons donc choisi avec S.Chénais d'ajouter à nos activités OLEDs un volet que l'on a estimé plus excitant car moins étudié, et où nous pourrions apporter plus facilement une plus-value du fait de notre formation antérieure : les lasers organiques. Cela nous permettait de poursuivre nos collaborations « organiques », tout en proposant de nouveaux concepts purement « lasers ». Ce dernier point nous a semblé un ajout intéressant à la communauté de la photonique organique, majoritairement composée de chercheurs issus de l'électronique ou de la physico-chimie.

Dans ce cadre, deux routes nous ont parues pertinentes pour démarrer : la quête de la diode laser organique d'une part, et l'amélioration des lasers organiques existants (pompés optiquement) pour les emmener vers les applications d'autre part.

- *La diode laser organique : sacré Graal !*

A la suite des premières démonstrations de lasers à semi-conducteurs organiques à base de molécules ou de polymères conjugués à la fin des années 90, un vent d'optimisme et d'excitation soufflait en direction de la diode laser organique, c'est-à-dire d'un composé laser pompé électriquement. De fait, ce composant fut démontré en 2000 par H.Schön, alors post-doc aux Bell Labs. Il s'est ensuite avéré, de façon incroyable[3], que cette démonstration, et des dizaines d'autres du même auteur (supraconductivité à haute température, transistors mono-moléculaires, cellules solaires...) était une falsification pure et simple : Schön a inventé ses résultats (tous les articles ont été « rétractés » depuis – et cela n'est pas rien : 18 (!) publications dans Science, Nature et Physical Review Letters, en 2 ans). On peut encore ressentir l'influence de ce scandale 15 ans plus tard : la communauté est très précautionneuse avec tout résultat traitant du sujet... De fait, le laser organique pompé électriquement n'a toujours pas été démontré à ce jour. De nombreuses études, expérimentales comme théoriques, ont cependant permis de progresser considérablement dans la compréhension des problèmes empêchant cette démonstration. En particulier, on peut citer l'annihilation des excitons entre eux, leur interaction avec les espèces chargées (les polarons), ou l'absorption des photons par les polarons dans les dispositifs[4]. Nous avons eu l'idée, sur ce dernier point, de proposer une architecture dans laquelle la génération de photons était spatialement découplée de la zone de forte densité de polarons. Cela était possible si on parvenait à tirer parti de la réputée très grande longueur de diffusion des excitons, notamment triplets. Cette longueur de diffusion, rarement mesurée, est également un paramètre crucial dans les OLEDs (où 75% des excitons créés sont des triplets). Grâce à l'obtention d'un financement d'un an de post-doc par le C'nano Ile de France, nous avons pu recruter Mélanie Lebental sur ce sujet, qui venait de terminer sa thèse à l'ENS Cachan. Ce travail fut le fruit d'une collaboration avec B.Geffroy à l'école Polytechnique, et Edouard Tutis, physicien théoricien croate rencontré à Zagreb lors d'une visite de laboratoire et qui vint faire plusieurs séjours en tant que professeur invité à Paris 13. Nous avons ainsi mesuré, par une méthode originale de couche « capteur » mobile inspirée de notre travail sur les OLEDs blanches, cette longueur de diffusion des excitons triplets dans une OLED en fonctionnement – qui de fait c'est révélée bien plus faible qu'espérée [ACL 18] et donc inapplicable pour les lasers. Il est intéressant cependant de noter que l'idée est toujours dans l'air, comme le montre par exemple une publication récente [1] de l'équipe de C.Adachi qui propose le même concept avec des excitons singulets (mais probablement avec aussi peu de succès car la longueur de diffusion qu'ils mesurent est comparable à la notre, trop courte). Mélanie Lebental a depuis obtenu un poste de Maitre de conférences à l'ENS Cachan et nous collaborons toujours régulièrement sur cette thématique des lasers organiques.

- *Les lasers organiques pompés optiquement : vers les applications ?*

En parallèle de ces travaux sur la diffusion des excitons, nous avons proposé en 2007 un projet ANR « jeunes chercheuse/Jeunes chercheurs » intitulé « Bachelor » (Building ArCHitectures towards Electrically-pumped

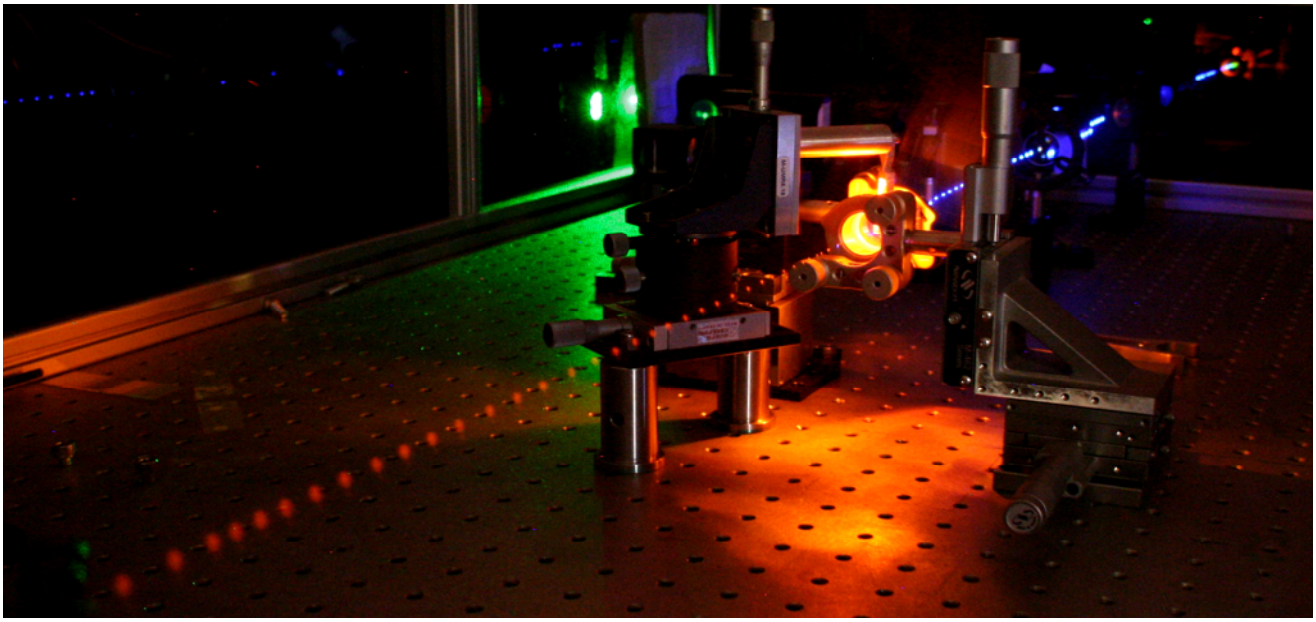
---

[3] *Je ne saurais à ce sujet que conseiller la passionnante lecture du livre « Plastic Fantastic: How the Biggest Fraud in Physics Shook the Scientific World », par E.S. Reich, qui relate par le menu cette histoire.*

[4] *Pour un tour d'horizons plus complet de tous les phénomènes limitants, voir par exemple le chapitre correspondant dans notre livre [OUV 1] ou l'article de revue reproduit à la fin de ce mémoire [ACL 10].*

Lasers based on ORganic materials). Ce projet a véritablement lancé notre équipe vers l'autonomie. Bien que le titre du projet mentionne le pompage électrique (de façon un peu publicitaire, il faut l'avouer[5]), son cœur était de proposer une nouvelle architecture laser en pompage optique. L'idée était d'adapter une architecture bien connue de lasers à semi-conducteurs inorganiques, le VECSEL (Vertical External Cavity Surface-Emitting Laser) aux matériaux organiques. Cette idée, apparemment simple, n'avait jamais été mise en œuvre : il faut peut-être y voir là la faible représentation d'opticiens et/ou de laséristes dans la communauté de la physique des semi-conducteurs organiques. Cette géometrie, que nous avons baptisée VECSOL (avec le O de organique), permet de gagner considérablement par rapport aux architectures ultra-majoritaires du domaine que sont les lasers planaires à rétroaction distribuée (DFB) sur trois points : la puissance, l'efficacité et la qualité de faisceau.

Le VECSOL [ACL 15] a été développé dans le cadre de la thèse d'Hadi Rabbani-Haghighi (2008-2011), et ses succès (en particulier un record d'efficacité optique-optique à plus de 60% et une très grande luminance) nous ont orientés fortement et pour plusieurs années vers le développement de sources lasers organiques pompés optiquement efficaces, éventuellement tournées vers les applications, au détriment de nos études sur les lasers pompés électriquement. Ce choix a été motivé par les difficultés considérables (et qui nous semblent hors de portée) à relever pour réaliser une diode laser organique d'une part, et par la conviction que les lasers organiques pompés optiquement ont un potentiel encore inexploité.



Parmi les avantages du VECSOL, le fait de disposer d'une cavité externe n'est pas le moindre : cela permet d'insérer dans la cavité différent type d'éléments comme un cristal non-linéaire, donnant ainsi accès à un laser accordable dans l'UV [ACL 13], ou un filtre de Fabry-Pérot pour obtenir une version accordable sur une très large plage de longueur d'onde [ACL 7]. Depuis peu, nous développons d'autres variantes comme la possibilité d'utiliser un réseau de Bragg Volumique pour affiner spectralement notre laser (collaboration avec le CREOL à Orlando, USA)[ACL 3], ou l'utilisation de diodes lasers très bon marché comme source de pompage afin d'aller vers un système compact et ultra bas-coût [ACL 5]. Cette dernière étude a été menée à bien par

[5] C'est un défaut dont nous nous sommes assez rapidement débarrassés, mais il fut un temps ou faire mention du pompage électrique nous semblait une condition *sine qua non* pour apparaitre « sexy » et plus facilement finançable...

Zhuang Zhao, recruté en tant que post-doc sur un financement ANR « émergence » (2012-2015) dont l'objectif était de franchir un pas de plus vers les applications en réalisant un prototype bas-coût et largement accordable, et en effectuant en parallèle une étude de marché pour tester la viabilité de la commercialisation d'un tel système. C'est le projet « Vecspresso » sur lequel je reviendrais en détails dans la suite. Ces développements sur le pompage par diode nous ont amené à franchir un pas de plus en envisageant le pompage par LED. C'est une proposition assez ambitieuse car la luminance des LEDs, sources Lambertiennes par essence, est plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle des diodes lasers. Nous avons proposé et sommes en train d'etudier la possibilité d'utiliser des concentrateurs luminescents, composants initiallement destinés au domaine du solaire photovoltaique, pour augmenter la luminance des LED et ainsi pomper des lasers, organiques ou non [ACL 1].

Un laser, c'est la combinaison d'une architecture, d'un système de pompage et d'un matériau. Si nos démonstrations de VECSOL ont toutes été faites avec des molécules organiques « classiques » (DCM, Rhodamine, pyrromethènes...), nous n'en avons pas pour autant négligé l'aspect matériaux, notamment grâce aux compétences d'Alain Siove (DR CNRS) et Dominique Adès (IE) avec qui nous avons collaboré avant qu'ils n'intègrent officiellement notre équipe en 2008 (ils sont maintenant tous deux à la retraite). Nous avons ensuite eu la chance de pouvoir rencontrer Elena Ishow, physico-chimiste alors à l'ENS Cachan (maintenant professeur à l'université de Nantes), qui développait des molécules fluorescentes dérivées de triphénylamines capables de fluorescer sous forme de films purs, là où les molécules standard ont besoin d'être insérées dans une matrice pour éviter le phénomène d'extinction de fluorescence (« quenching »). Cette collaboration avec Eléna nous a amenés à monter un banc optique permettant de mesurer le gain de ces matériaux, et à les utiliser comme milieu laser [ACL 17]. Ses molécules se sont par ailleurs révélées également très intéressantes pour réaliser des OLEDs [ACL 14][ACL 8]. L'étude des matériaux utilisés dans nos lasers nous a également amenés à réfléchir à des propriétés assez peu étudiées dans ces systèmes, notamment liées à la photophysique et à la dégradation des molécules organiques sous illumination. C'est au cours de la thèse de Tatiana Leang (2011-2014) et que nous avons étudié théoriquement et expérimentalement l'influence de l'élévation de température sur les performances de nos lasers organiques [ACL 6], grâce à l'utilisation d'un banc d'imagerie thermique qui n'est pas sans rappeler celui utilisé lors de mon premier post-doc. Nous avons également entrepris d'améliorer notre compréhension de la polarisation de l'émission (en fluorescence et en laser)[ACL 9], et des phénomènes de photodégradation (publications en préparation). Enfin, au-delà de la molecule elle-même, le processus de fabrication peut être questionné : nous travaillons essentiellement en dépôt en phase liquide par spin coating, mais nous avons aussi monté une collaboration avec le centre de microélectronique de Provence à Gardanne pour réaliser des lasers organiques par impression jet d'encre [ACL 2], afin de pousser au maximum la simplicité de fabrication qui est un des avantages majeurs des technologies organiques.

Aujourd'hui, notre équipe est stabilisée et comporte 3 permanents : Sébastien Chénais, moi-même et Oussama Mhibik, recruté en tant qu'ingénieur de recherche en 2013 après un post-doc dans notre équipe. Nous avons en moyenne un doctorant, et souvent un post-doc. Nos activités de photonique organique, initiées avec les OLEDs, sont maintenant presque exclusivement centrées sur les lasers organiques, domaine où nous commençons à acquérir un début de reconnaissance internationale (invitation à des conférences, papier de revue invité...) et où nous avons eu la chance de bénéficier de nombreux financements (notamment 3 ANR). Nos recherches actuelles et nos projets, majoritairement dans le même esprit, seront décrits plus en détails dans la partie qui suit.

Table des illustrations utilisées dans la suite du manuscrit

Figure 1 : Cavité laser de 150 m, repliée, fonctionnant en verrouillage de phase 53
Figure 2 : Amplificateur multipassage à 3 dimensions. 54
Figure 3 : OPG pompé à 532 nm et emettant à 66 nm. Le cristal de PPLN est dans le four (cavité cylindrique au premier plan) 54
Figure 4 : Schéma de l'expérience (à gauche) et exemple d'image et de coupe obtenue sur un cristal d'Yb :YAG (à droite). 55
Figure 5 : Microlaser Nd :GdVO4 Q-switch pompé par diode 56
Figure 6 : QCL sur substrat <111> 57
Figure 7 : vue en coupe de la region active du QCL et de la couche d'or superposée. 58
Figure 8: schéma de l'expérience VUV. Une fois le faisceau à 125 nm généré, il est envoyé soit vers un détecteur soit dans une boite à gant (sous atmosphère d'Argon) pour des expériences de photolithographie. A droite : photo de l'experience, où on distingue le laser de pompe (vert) au fond, le faisceau à 626 nm (rouge) et le faisceau doublé à 313 nm (bleu). En magenta, la superposition des faisceaux bleu et rouge envoyé vers la cuve à mercure. 60
Figure 9 : système utilisé pour créer le panache d'ablation. A gauche : photo de la cuve à mercure réalisée sur mesure par les ateliers de mécanique et d'optique du LPL (réalisation : A. Kaladjian, M. Fosse, et T. Billeton des ateliers du LPL) comportant un bain de mercure réglable en hauteur et une fenêtre hémicylindrique en quartz, le tout dans une enceinte à vide. On aperçoit un panache d'ablation reconnaissable par la luminescence verte du mercure. 61
Figure 10 : Schéma général d'une OLED multicouche. 63
Figure 11 : Evolutions marquantes dans l'histoire des OLEDs (figure empruntée au mémoire d'HDR de S.Chénais) 64
Figure 12 : évolution dans le temps du rendement lumineux des OLEDs blanches, avec comme points de comparaison les sources blanches traditionnelles. (repris de [17]) 66
Figure 13 : Diagramme de Jablonski simplifié d'émetteurs phosphorescent (a) et à base de TADF (b). Reproduit de [25]. 68
Figure 14 : Carte des principaux laboratoires consacrant une partie significative de leur activité aux lasers organiques en Europe (période 2010-2015). La surface de chaque cercle représente le nombre de citation pour les articles relatifs à cette activité sur cette période[11]. 70
Figure 15 : structure des dérivés carbazoliques étudiés : PMC (1,4,5,8,N-pentamethylcarbazole), DEC (N,N'-diethyl-3,3'-bicarbazyl), et (OcCzCN)2 (6,6'-bis(1-(2,2'-dicyano)vinyl)-N,N'-dioctyl-3,3'-bicarbazyl) 75
Figure 16 : image sous éclairage UV de la fluorescence d'échantillons de Rhodamine à différentes concentrations. 76
Figure 17 : Problématique du "quenching" pour les lasers en guide d'onde (repris de l'HDR de S.Chénais) 77
Figure 18 : structure des dérivés de triarylamines synthétisés par E. Ishow[46]. En fonction de la force du groupement électro-attracteur (EWG), le transfert de charge intramoléculaire est plus ou moins prononcé, ce qui induit un spectre d'absorption comme d'émission plus ou moins décalé vers le rouge. 78
Figure 19 : laser à rétroaction distribuée avec un film pur non dopé de fvin [ACL 17]. 79
Figure 20 : structure d'une OLED incorporant un dérivé de triarylamine (fvin) à des taux de dopage allant de 0 à 100% dans l'Alq_3. En bas : rendement quantique externe obtenu en fonction du taux de dopage, avec le DCM comme point de comparaison. 80
Figure 21: résumé des mécanismes de transfert d'énergie entre singulets et triplets. Lorsque le donneur D et l'accepteur A sont de même nature, on parle de phénomène de diffusion. 82
Figure 22 : en haut : structure utilisée pour mesurer la longueur de diffusion des excitons singulets dans le DPVBi. En bas : démonstration du contrôle de la couleur et de l'obtention d'une OLED blanche en jouant sur l'équilibre bleu/jaune, voir plus de détails dans [ACL 23] 83
Figure 23 : structures de base envisagées pour séparer spatialement la zone d'accumulation des charges (au niveau de l'hétérojonction) et la zone de formation des excitons singulets. A gauche : structure basée sur une architecture d'OLED classique (injection des trous par la gauche et des électrons par la droite) ; à droite : structure basée sur une diffusion radiale et l'excitation de modes de galerie. La seconde structure suppose des longueurs de diffusion d'excitons supérieures aux longueurs d'onde optiques, ce qui est s'est avéré hautement spéculatif. 85
Figure 24 : structure utilisée pour la mesure de longueur de diffusion d'excitons triplets dans le CBP. 86
Figure 25 : schéma de l'expérience dite VSL (Variable Stripe Length) qui permet de mesurer des gains dans des films minces organiques en collectant l'émission spontanée amplifiée (ASE) sur le bord en fonction de la longueur de la ligne de pompe, et en comparant hors du régime de saturation du gain l'évolution I(L) avec la formule théorique qui permet de déduire directement le gain net petit signal modal g. 87
Figure 26 : Les deux grandes catégories de lasers organiques solides. 89

Figure 27 : Exemple de VECSEL basé sur une puce semi-conductrice (tiré de A.Khadour et al., Opt. Express 18, 19902-19913 (2010)) 91
Figure 28 : structure du VECSOL. 92
Figure 29 : en haut à gauche : Profil du faisceau de sortie du VECSOL et mesure du M² (en insert : autres modes transverses obtenus via un léger désalignement de la cavité) ; en bas à gauche : spectre du VECSOL avec une couche de 18 µm d'épaisseur (en insert, spectre mono-pic obtenu en résuisant l'épaisseur à 2 µm). A droite : efficacité du VECSOL pour un coupleur de sortie otimisé de R=95% et une cavité ultra-courte. 93
Figure 30 : schéma du VESOUL, un VECSOL doublé intracavité. A gauche, photo du système en vue latérale. 94
Figure 31 : à gauche : montage expérimental (insert : réflectivité spectrale du VBG). A droite : spectre du VECSOL classique (sur la droite de la courbe) et du VECSELOV (en rouge à gauche, ici avec une largeur limitée par le spectromètre). 95
Figure 32 : à gauche : Schéma de principe du VECSPRESSO). A droite : spectre obtenu avec 5 capsules et un pompage à 355 nm. 98
Figure 33 : Vecspresso « pixelisé » 100
Figure 34 : à gauche, schéma de principe et photo du VECSOL pompé par diode. A droite, performances obtenues avec une ou deux diodes lasers de pompe et différents coupleurs de sortie. 101
Figure 35 : schéma du banc de thermographie infrarouge. La caméra thermique nous a généreusement été prêtée par la spécialité « énergétique » de l'école d'ingénieur SupGalilée de Paris 13, en particulier le responsable de la 2ème année que je remercie ici. 103
Figure 36 : Evolution du photoblanchiment et de la forme du faisceau laser, pour un VECSOL DCM (1 %) : PMMA 104
Figure 37 : géomtrie proposée dans le projet ANR Edelveis 106
Figure 38 : Principe de l'utilisation d'un LSC pour pomper transversalement un laser, par exemple ici un Titane-Saphir. 107
Figure 39 : schema d'un capteur intégré basé sur un laser organique DFB (Copyright Simon Joly). 108
Figure 40 : management des triplets par l'ajout de molécule « charognard ». A gauche, methode « classique » utilisant des molécules à grand splitting Δ_{ST}, à gauche notre proposition avec des molécules à TADF. 110

DETAILS DE MES TRAVAUX DE RECHERCHE ET PROJETS

Dans cette partie, je me propose de revenir avec un peu plus de détails sur les différents aspects de ma recherche survolés lors de la partie « historique ». Je me limiterais néanmoins à une description courte, le lecteur ou la lectrice intéressé-e par plus de détails scientifiques étant invité-e à se rapporter aux articles reproduits à la fin de ce mémoire.

TRAVAUX DE THESE (2000-2003)

Source laser picoseconde à haute cadence dans l'ultraviolet

Ma thèse de Doctorat s'est déroulée au sein de l'équipe Lasers Solides et Applications (ELSA, dorénavant « groupe Lasers ») de l'Institut d'Optique sous la direction de Patrick Georges, et a été co-dirigée par François Balembois.

1. Cadre de la thèse

Les lasers a impulsion brèves, typiquement de durée inférieure au temps de fluorescence des molécules étudiées, ont ouvert la voie à l'étude de la dynamique de processus biologiques rapides. La technique dite de spectroscopie de fluorescence résolue en temps en est un exemple frappant : en excitant certaines molécules (par exemple la NADH, qui joue un rôle essentiel dans les processus cognitifs) avec des impulsions brèves on peut obtenir des informations « en temps réel » sur l'évolution de systèmes biologiques. Pour réaliser ce genre d'outil, il est nécessaire de disposer de la source laser adéquate : c'est là que le travail des « lasériste » intervient, car les caractéristiques recherchées en termes de longueur d'onde, de durée d'impulsion et de cadence de ces impulsions ne sont réunies par aucun laser « standard ». En effet, les temps de fluorescence des molécules d'intérêt biologiques à étudier sont très variables : lorsqu'ils sont de l'ordre de la nanoseconde, ils nécessitent d'utiliser des sources lasers produisant des impulsions plus courtes (picosecondes). Lorsqu'ils sont plus longs (plusieurs dizaines de nanosecondes), il faut que la cadence des impulsions produites ne soit pas trop élevée (autour de quelques MHz au maximum). Du point de vue spectral, il peut également être intéressant de disposer d'une plage d'accordabilité en longueur d'onde pour pouvoir sonder diverses molécules avec la même source laser. Cette plage doit se situer dans la bande d'absorption des molécules étudiées, à savoir le plus souvent dans l'ultraviolet. L'ensemble de ces caractéristiques n'est réuni par aucune source laser actuelle (sauf recours à des systèmes annexes de type sélecteur d'impulsion, complexes et coûteux), et les biologistes sont obligés d'utiliser le rayonnement synchrotron pour leurs expériences, avec les problèmes de disponibilité et de coût qui en résultent. L'objectif de mon travail de thèse fut donc de réaliser une source laser simple et compacte répondant au cahier des charges décrit ci-dessus.

2. Résultats obtenus

Après avoir envisagé et caractérisé « sur le papier » un certain nombre de solutions susceptibles de nous amener aux résultats souhaités, nous avons dégagé et dimensionné une structure laser permettant d'obtenir un système final simple d'emploi et de coût réduit. Cette structure est basée sur un pompage par diode laser pour assurer efficacité et compacité à l'ensemble, ainsi que sur des éléments optiques entièrement passifs pour diminuer le prix et la complexité du système. Les cristaux laser efficaces disponibles et susceptibles d'être pompés par diode émettent un rayonnement laser infrarouge : on devra donc utiliser l'optique non-linéaire pour diminuer la longueur d'onde jusqu'à l'ultraviolet. L'architecture retenue est finalement constituée de trois étages : une source laser, un amplificateur, et pour finir plusieurs blocs de conversion de fréquence.

L'oscillateur.

Commençons par décrire la source laser produisant des impulsions picosecondes à une cadence de l'ordre du MHz : cette cadence est tout à fait inhabituelle pour les lasers impulsionnels, et pour l'atteindre il est nécessaire de réaliser des sources de dimensions extrêmes : la cavité laser doit mesurer quelques centaines de micromètres si l'on choisit de produire les impulsions par la technique dite de « commutation des pertes (Q-switch), et environ 150 mètres si l'on utilise la technique du verrouillage de modes en phase (mode locking). Les deux solutions ont été réalisées en utilisant les progrès effectués récemment dans les matériaux absorbants saturables à semi-conducteurs (« SESAMs ») :

1) en insérant un cristal laser très fin (200 µm) entre un SESAM et un miroir, on réalise un microlaser impulsionnel produisant des impulsions picosecondes à 1 MHz [ACL 32]ACL 31] mais avec une énergie par impulsion très faible.

2) une cavité laser ultra-longue (150 m) contenant un SESAM permet également d'obtenir ces caractéristiques temporelles, qui plus est avec une puissance plus importante. Nous avons dans cette configuration (voir ci-contre) obtenu des impulsions de 16 ps à une cadence de 1,3 MHz, ce qui constituait le taux de répétition le plus bas jamais obtenu avec un laser à verrouillage de phase [ACL 31].
Dans ce dernier cas le dispositif est suffisamment puissant mais bien que les 150 m de cavité soient « repliés » de nombreuses fois la place occupée est d'environ 1 m². Le microlaser, lui, est extrêmement compact mais sa faible puissance nécessite la présence d'un amplificateur afin de pouvoir espérer une bonne efficacité dans les étages non-linéaires.

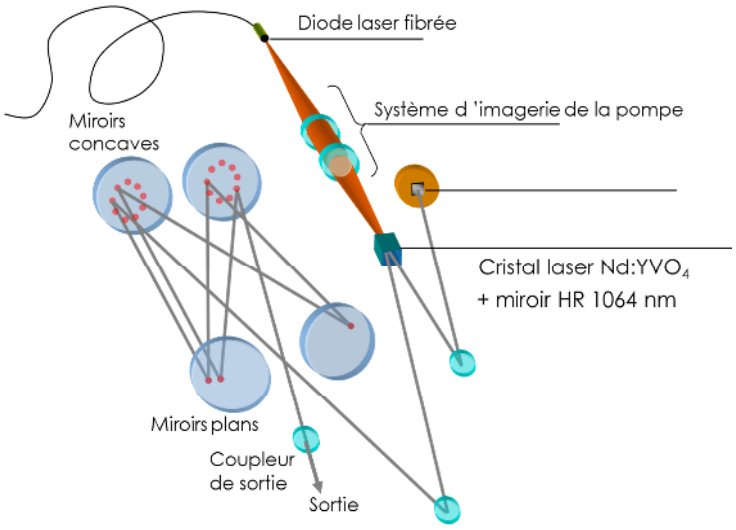


Figure 1 : Cavité laser de 150 m, repliée, fonctionnant en verrouillage de phase

L'amplificateur

J'ai donc travaillé sur la mise au point d'un amplificateur laser efficace : une structure multipassage (voir Figure 2 : Amplificateur multipassage à 3 dimensions.Figure 2) originale utilisant les trois dimensions de l'espace a été proposée et caractérisée [ACL 33]. Les résultats obtenus placent notre amplificateur parmi les meilleurs existants et ont de ce fait fortement intéressé la société JDS Uniphase vers laquelle nous avons effectué un transfert de technologie. Le caractère original et novateur de l'architecture tri-dimensionnelle utilisée nous a conduits à déposer un brevet [BRE 3] concernant cette nouvelle structure amplificatrice.

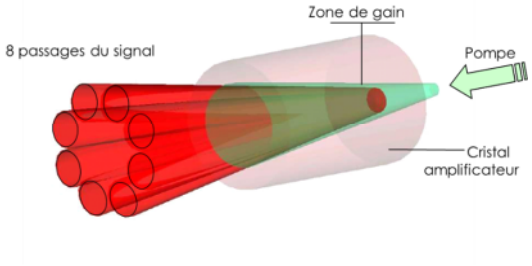


Figure 2 : Amplificateur multipassage à 3 dimensions.

La conversion de fréquence

Enfin, pour passer de l'infrarouge à l'ultraviolet nous avons utilisé trois étages non-linéaires successifs : un premier doublement de fréquence permet d'abaisser la longueur d'onde à 532 nm, puis nous avons tiré parti de l'efficacité des matériaux dit « à quasi accord de phase » pour mettre en œuvre un générateur paramétrique optique (OPG) convertissant notre longueur d'onde de 532 nm vers une plage continument accordable entre 640 et 680 nm en jouant sur le pas du réseau (5 pas différents ont été gravés sur le même cristal) et sur la température [ACL 32] (Figure 3 ci-contre). Un dernier élément doubleur permettra d'obtenir notre rayonnement ultraviolet accordable picoseconde à 1 MHz dans une structure simple, entièrement passive et relativement compacte.

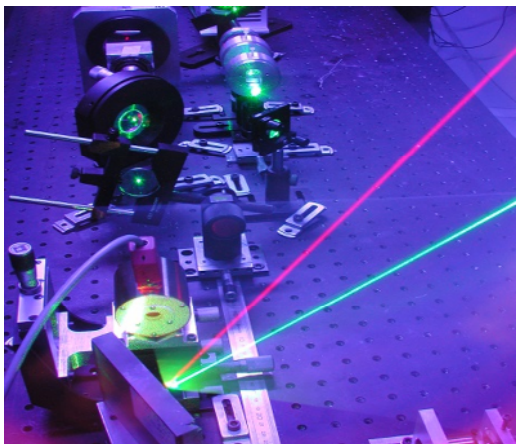


Figure 3 : OPG pompé à 532 nm et emettant à 66 nm. Le cristal de PPLN est dans le four (cavité cylindrique au premier plan)

Application à la spectroscopie de fluorescence résolue en temps

La dernière partie de la thèse a consisté en la mise en place de la source (en l'occurrence le laser à verrouillage de modes à cavité géante doublé et triplé en fréquence) au laboratoire de Photophysique Moléculaire de l'Université Paris XI. Des résultats encourageants ont été obtenus [ACL 28] puisque notre source a permis d'étudier des espèces possédant des temps de vie de plusieurs dizaines de nanosecondes.

1. Etude par thermographie infrarouge du comportement thermique de cristaux lasers

J'ai été recruté pour l'année qui a suivi ce travail de thèse comme Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'Ecole Supérieure d'Optique (Université Paris XI). Dans ce cadre, j'ai réorienté mes activités de recherche vers l'étude du comportement thermique des cristaux laser émettant dans l'infrarouge (dopage Ytterbium et Néodyme)[6]. En effet, la montée en puissance des lasers solides est fondamentalement limitée par des problèmes thermiques, qui découlent de la transformation d'une partie de l'énergie de pompe en chaleur. Grâce à l'emploi d'une caméra thermique et d'un système d'imagerie très simple, il est possible de réaliser une cartographie de la température absolue dans un cristal laser donné – sous pompage longitudinal par diode laser - avec une bonne résolution spatiale (environ 50 µm). On image simplement la face avant du cristal laser à travers une lame dichroïque réfléchissant le rayonnement de pompe (autour de 808 nm pour les cristaux dopés Néodyme et 980 nm pour les cristaux dopés Ytterbium) et transparente entre 8 et 12 µm. On récolte ainsi sur la caméra le rayonnement thermique provenant du cristal. L'utilisation d'un corps noir permet une calibration rigoureuse de l'ensemble du système et permet d'avoir accès à une mesure absolue et en temps réel de la température en tout point de la face du cristal. Grâce à ce système, on peut par exemple étudier de façon systématique l'influence du contact thermique sur la distribution de température et mesurer les coefficients de transfert thermique h correspondant [ACL 30][ACL 21]. Plusieurs collaborations avec des partenaires industriels spécialisés en développement de sources laser (CILAS, Amplitude Systèmes) ont été mises en place afin de pouvoir quantifier l'efficacité de leurs montures et de leurs systèmes de refroidissement.

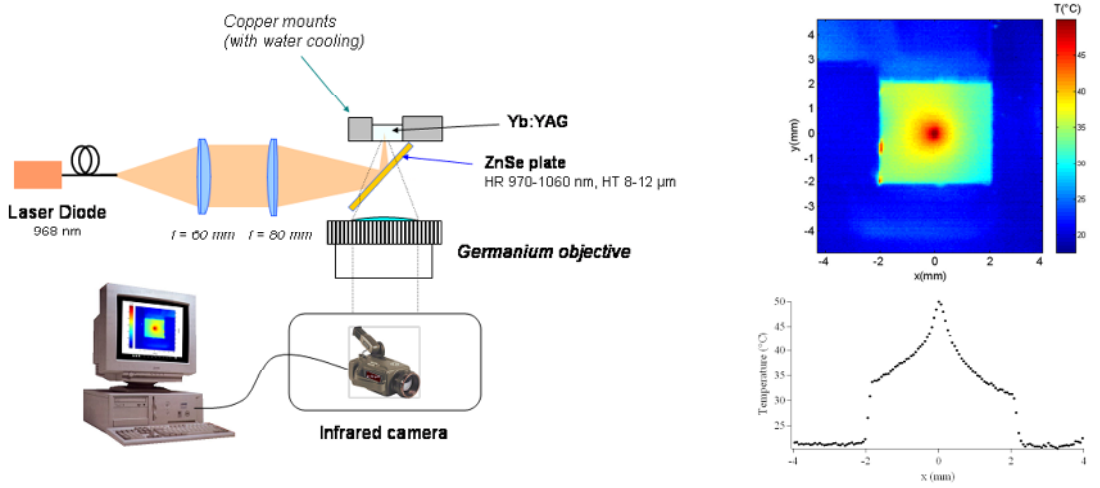


Figure 4 : Schéma de l'expérience (à gauche) et exemple d'image et de coupe obtenue sur un cristal d'Yb :YAG (à droite).

[6] *Ce thème de recherche était l'objet de la thèse de S.Chénais qui venait de se terminer dans l'équipe, et dont j'ai pris la suite.*

2. Réalisation et étude d'un microlaser Cr:YAG/Nd :$GdVO_4$ haute cadence

Les lasers solides impulsionnels sont maintenant largement utilisés dans de nombreux domaines d'applications. Pour la plupart d'entre elles, il est important de disposer de sources compactes, robustes et efficaces. Dans cet esprit, les microlasers déclenchés passivement se sont imposés, en particulier grâce à leur structure monolithique. Une des voies de recherche dans ce domaine se concentre sur la réalisation de lasers à impulsions courtes (ns ou moins) à cadence élevée. Ce dernier paramètre est régit par la section efficace d'émission du matériau laser, ce qui nous a conduit à nous intéresser à la famille des cristaux « vanadate » pour remplacer le classique Nd :YAG. Plus précisément, nous avons utilisé un cristal de Nd :$GdVO_4$: son importante section efficace et sa bonne conductivité thermique en font un candidat idéal à la réalisation de microlaser à haute cadence. En contactant optiquement ce cristal à un absorbant saturable bien connu (le Cr :YAG), nous avons réalisé ce qui est à notre connaissance le premier microlaser à base de Nd :$GdVO_4$ publié. Nous avons obtenus des impulsions de 1 ns à une cadence de 80 kHz, ce qui représente une amélioration d'un facteur 2 par rapport aux plus hautes cadences obtenues avec des systèmes comparables (essentiellement basés sur des cristaux de Nd :YAG). Notre laser fourni un faisceau monomode aussi bien spatialement que spectralement avec une puissance moyenne de plusieurs centaines de mW [ACL 25].

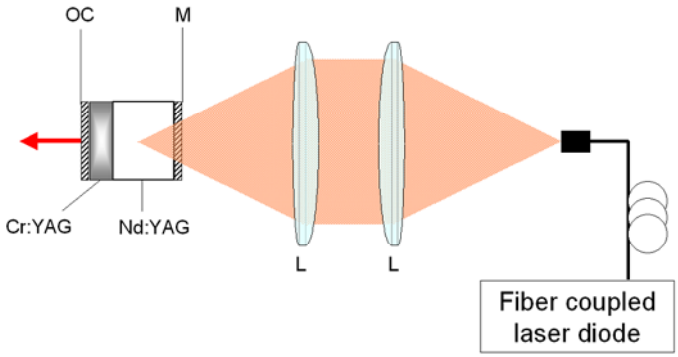


Figure 5 : Microlaser Nd :GdVO4 Q-switch pompé par diode

ATER a Paris 7 – Materiaux et Phenomenes Quantiques (2004-2005)

Ma recherche au cours de cette année d'ATER s'est déroulée au sein du Pôle « Matériaux et Phénomènes Quantiques » de Paris VII dirigé par Carlo Sirtori, dans l'équipe « Phénomènes Quantiques et Dispositifs ». J'ai principalement étudié les lasers à cascade quantique développés en collaboration avec Thalès RT sous deux angles : la conversion de fréquence et la réalisation de composants « de puissance ».

1. Optique non-linéaire dans les lasers à cascade quantique

L'optique non-linéaire dans les lasers à cascade quantique (QCL) suscite beaucoup d'intérêt. D'une part l'énergie des photons générés par ces lasers (E=0,14 eV pour λ=10 µm) est très inférieure à l'énergie du gap (1,5 eV). Le semiconducteur reste ainsi transparent même pour des photons d'énergie deux à trois fois supérieure, ce qui n'est pas le cas des diodes laser conventionnelles. D'autre part, GaAs, qui est un matériau non centrosymétrique, possède une susceptibilité non-linéaire du second ordre bien plus élevée que celle de la plupart des cristaux ferroélectriques. Dans ce cadre, un de mes axes de recherche concerne la génération de seconde harmonique intracavité dans un laser à cascade quantique en GaAs pour atteindre la bande spectrale située autour de 5 µm.

Plusieurs problèmes se posent toutefois pour réaliser ce doublement de fréquence. Premièrement, la croissance épitaxiale des lasers à cascade quantique se fait habituellement selon l'axe cristallographique [1 0 0]. Or, du fait des règles de sélectivité des transitions intersousbandes, l'émission laser issue des lasers à cascade quantique est polarisée perpendiculairement au plan des couches et donc parallèlement à l'axe [1 0 0]. En conséquence, on ne peut avoir accès qu'à des coefficients nuls du tenseur susceptibilité $\chi^{(2)}$. Une solution pour contourner cet obstacle est de réaliser la croissance des couches selon l'axe [1 1 1]. De cette façon, le champ électrique repose équitablement sur les trois axes cristallographiques et les composantes de la polarisation non linéaire sont donc différentes de zéro.

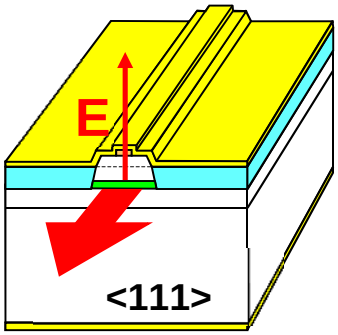


Figure 6 : QCL sur substrat <111>

Un autre problème se pose alors : celui de l'accord de phase. En effet, du fait de l'isotropie de GaAs, un accord de phase par biréfringence ne peut être réalisé. Une solution possible consiste à réaliser un accord de phase modal en exploitant les dispersions différentes des modes TM_{00} et TM_{02}. Mon travail, dans ce cadre, a consisté d'une part à déterminer, grâce à un code de simulation numérique, un guide d'onde où l'on puisse avoir à la fois un accord de phase entre deux modes à ω et 2ω ainsi qu'un fort recouvrement afin d'optimiser la puissance de la seconde harmonique.

Malheureusement cette étude n'a débouché sur aucun résultat concret, en raison de difficultés technologiques pour réaliser des lasers [111] mais surtout par manque de temps, d'autres priorités s'étant dégagées. Il est intéressant de noter néanmoins que le doublement de fréquence intracavité de laser à cascade (à base d'InP ici) a été démontré 2 ans plus tard par nos collègues et collaborateurs de l'université de Neuchâtel [2].

2. Effets thermiques dans les lasers à cascade quantique

Parallèlement à cette étude, j' travaillé sur l'amélioration des performances des lasers à cascades quantiques en termes de puissance optique et de tenue en température. Un des obstacles majeur à l'obtention, à température ambiante, de puissances optiques élevées est la dissipation de la chaleur produite dans la région active du laser. Nous avons montré que l'évacuation de la chaleur peut être améliorée de manière significative en déposant simplement sur la région active une couche épaisse (20 µm) d'or comme on peut le voir sur la photo ci-dessous Figure 7).

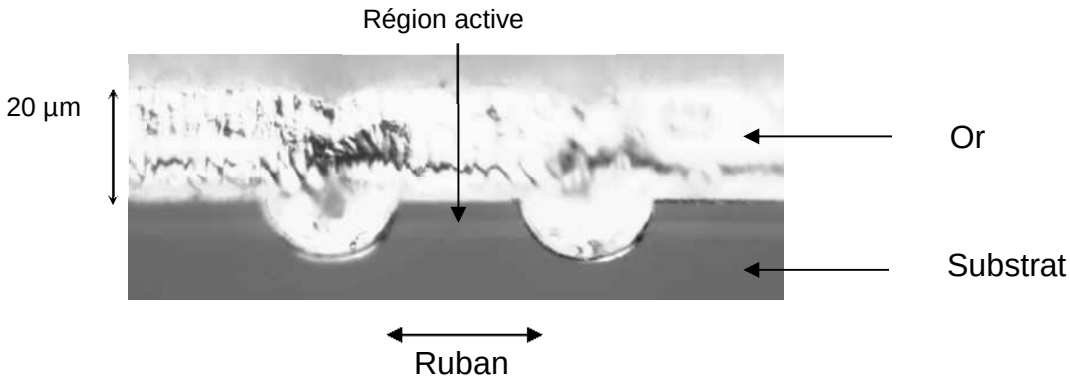


Figure 7 : vue en coupe de la region active du QCL et de la couche d'or superposée.

Une série de lasers basés sur le système de matériaux GaInAs/AlInAs a été épitaxiée sur substrat InP. Ces lasers ont été obtenus via une collaboration avec l'équipe de Jérôme Faist en Suisse, et représentent l'état de l'art des lasers à cascades quantique aux alentours de 9 µm[3]. En ajoutant cette couche d'or, les dispositifs obtenus ont montrés des performances optiques jusqu'alors inaccessibles avec une technologie standard de laser à ruban [ACL 28][ACL 27]. En particulier, une puissance moyenne de près de 200 mW (avec un rapport cyclique important – autour de 50 %) à température ambiante a été obtenue à une longueur d'onde de 9 µm, ce qui était le meilleur résultat reporté à l'époque dans la littérature.

1. VUV

J'ai travaillé pendant quatre ans (2005-2009) sur la source VUV, qui fut développée à partir de 1981 par Marie-Claude Castex puis pris en charge principalement par S.Chénais, en parallèle de mes recherches en photonique organique. C'était à l'époque LA grosse expérience de l'équipe, et elle nécessitait des bras pour tourner au quotidien. Au final, la production scientifique autour de cette thématique peut apparaitre un peu faible eu égard au temps et à l'implication de l'équipe sur plusieurs années : il faut souligner néanmoins que nombre de résultats restant encore aujourd'hui non publiés (mais sont réunis dans la thèse de Laurent Philippet disponible sur Thèses en Ligne : http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00454923), pour des raisons mentionnées plus haut. Les premiers résultats sur les performances de la source amplifiée ont été publiés [ACL 20], mais certains résultats de cette thèse peuvent uniquement être trouvés dans des actes de congrès nationaux [COM-N1][COM-N2][COM-N3].

Je vais ici me contenter de rappeler le contexte et les principaux résultats obtenus, et souligner les limitations qui nous ont conduits à stopper ces recherches en 2009. Pour plus de détails, le lecteur ou la lectrice intéressé-e est invité-e à consulter la référence [ACL 20], ou la thèse de Laurent Philippet.

A. CONTEXTE ET ENJEUX

Une façon classique d'obtenir un rayonnement cohérent dans le domaine de l'ultraviolet du vide (105-200 nm) est de réaliser un mélange à quatre ondes dans des vapeurs métalliques ou des gaz rares[4]. L'intérêt pratique des sources cohérentes dans cette région spectrale est relativement limité, mais elles sont néanmoins recherchées pour des applications telles que la lithographie à haute résolution[5] et plus récemment la physique atomique (excitation de la transition Lyman-α de l'hydrogène à 121.56 nm, refroidissement par laser de l'hydrogène et (à plus long terme) de l'anti-hydrogène [6][7]). Les vapeurs métalliques sont souvent préférées aux gaz rares car les susceptibilités non linéaires y sont plus élevées et des rendements importants peuvent être obtenus si les longueurs d'ondes choisies se trouvent à proximité de résonances atomiques. Autour de 105-130 nm, le mercure dispose des résonances adéquates et des efficacités de conversion (définies comme l'énergie VUV divisée par la somme des énergies mises en jeu pour l'obtenir) aussi élevées que 5 % à 130 nm[8] ont été démontrées.

Cependant, certains points posent problème dans ces expériences :

- Les non-linéarités du troisième ordre dans les vapeurs atomiques restent très faibles en valeur absolue, et on utilise donc généralement plusieurs lasers de faible largeur de raie pour exploiter au mieux tout le potentiel des résonances atomiques et pour optimiser le désaccord de phase : cela conduit à des systèmes chers et complexes.
- Les vapeurs métalliques sont toxiques, et la forte densité nécessaire implique en général de les chauffer, dans des fours à vide ou des structures de type caloduc (« heat pipes »). Cela provoque un dépôt de métal sur les hublots, qu'il est très difficile de contrôler. Dans le cas du mercure le métal déposé subit en

outre une réaction photochimique avec le rayonnement UV et « accroche » à la surface sur les parties éclairées des hublots.

Dans ce contexte, nous nous sommes fixé comme objectif de construire une source VUV « compacte », simple (c'est-à-dire utilisant un seul laser accordable), pour des applications de lithographie. Nous nous sommes pour cela intéressés à une stratégie originale pour améliorer le rendement des mélanges à quatre ondes dans les vapeurs métalliques.

Cette stratégie, initiallement imaginée et mise au point par Marie-Claude Castex, permet de ne pas chauffer le mercure en réalisant le mélange non-linéaire dans un **panache d'ablation laser**. Le « panache » (« plume » en anglais) est obtenu en envoyant une impulsion laser intense sur la surface d'une cible solide ou liquide, afin de vaporiser un nuage dense de matière. La densité obtenue est suffisante et on peut dès lors se passer de chauffage : en travaillant à température ambiante, on simplifie le système et on réduit la quantité de matière déposée sur les hublots. Le rendement de conversion est quant à lui augmenté puisque la densité atomique est spatialement et temporellement plus « concentrée ».

B. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET RESULTATS

Notre montage expérimental est représenté Figure 8.

Il comporte un seul laser à colorant, accordable autour de 626 nm. Ce laser est doublé en fréquence pour générer du 313 nm : on mélange ensuite le faisceau fondamental et le faisceau doublé pour produire du 125 nm selon le schéma 1/313+1/313+1/626 = 1/125.

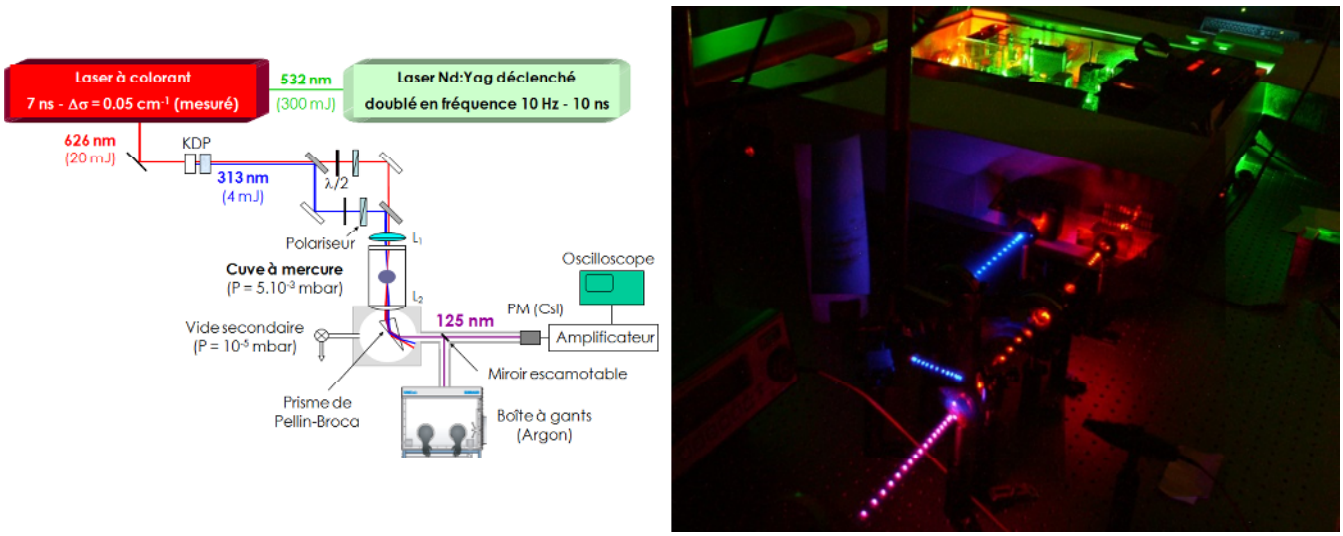


Figure 8: schéma de l'expérience VUV. Une fois le faisceau à 125 nm généré, il est envoyé soit vers un détecteur soit dans une boite à gant (sous atmosphère d'Argon) pour des expériences de photolithographie. A droite : photo de l'experience, où on distingue le laser de pompe (vert) au fond, le faisceau à 626 nm (rouge) et le faisceau doublé à 313 nm (bleu). En magenta, la superposition des faisceaux bleu et rouge envoyé vers la cuve à mercure.

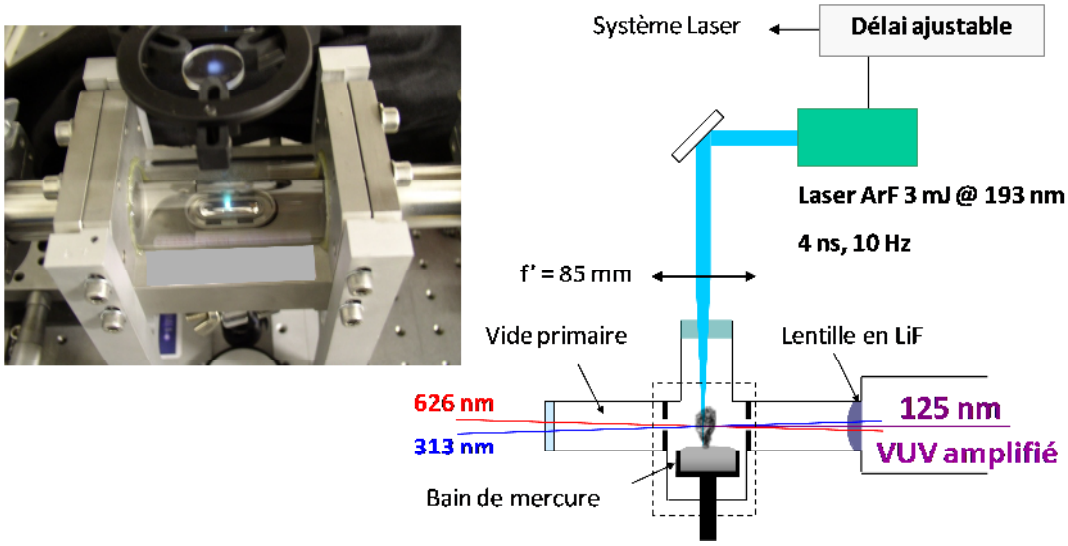


Figure 9 : système utilisé pour créer le panache d'ablation. A gauche : photo de la cuve à mercure réalisée sur mesure par les ateliers de mécanique et d'optique du LPL (réalisation : A. Kaladjian, M. Fosse, et T. Billeton des ateliers du LPL) comportant un bain de mercure réglable en hauteur et une fenêtre hémicylindrique en quartz, le tout dans une enceinte à vide. On aperçoit un panache d'ablation reconnaissable par la luminescence verte du mercure.

Avec ce système, une amplification (définie par le rapport de l'énergie VUV obtenue avec panache d'ablation à celle obtenue sans) allant jusqu'à deux ordres de grandeur de l'énergie VUV produite [ACL 20], en régime « petit signal ».

Nous avons ensuite choisi d'approfondir notre compréhension des phénomènes physiques en jeu dans le panache d'ablation. Pour cela, différentes expériences complémentaires ont été menées : observation de la luminescence propre, spectroscopie résolue en temps (LIBS), et fluorescence induite par laser. Ces études nous ont permis de maximiser l'amplification, en optimisant par exemple le délai entre le moment où le laser vaporisateur frappe la surface de mercure et le moment où les lasers de pompe traversent le panache d'ablation.

Nous avons enfin étudié le potentiel applicatif de la source VUV « amplifiée » dans le domaine de la photolithographie. Comme son nom l'indique, le rayonnement VUV ne se propage pas dans l'air. La quasi-totalité des expériences dans ce domaine spectral est donc réalisée dans le vide. Pour monter des expériences où l'on cherche à manipuler facilement un faisceau VUV (structuration, propagation, interférométrie, etc.), c'est un inconvénient majeur en termes de simplicité d'utilisation et de « convivialité ». Nous avons donc choisi de réaliser toutes nos expériences dans une boite à gants remplie d'argon, qui présente l'avantage d'être un gaz très transparent à 125 nm. Même si le travail en boite à gant est contraignant, cela reste bien plus facile que d'utiliser des enceintes à vide. Afin de valider la possibilité de nanostructurer des cibles avec notre faisceau, nous avons mesuré la qualité spatiale du faisceau VUV : avec un facteur $M^2 = 1.3$, nous sommes *a priori* capables de focaliser le faisceau sur des surfaces très proches de la limite de diffraction à 125 nm.

Malheureusement nous n'avons pas réussi à obtenir de résultats vraiment satisfaisants au-delà de la démonstration de principe consistant à structurer simplement et assez grossièrement par photolitographie une résine de PMMA avec une résolution micrométrique. En effet, l'énergie VUV disponible, malgré l'amplification, reste trop faible : cela implique des temps d'exposition très longs, incompatibles avec des expériences d'interférométrie en boite à gant étant donné la stabilité de notre expérience.

Suite à la thèse de Laurent Philippet, nous avons choisi de mettre un terme à cette activité : les perspectives d'amélioration de la source nous apparaissaient limitées, et en tout cas insuffisantes pour aller vers des applications de type structuration de surface. Les études théoriques sur la physique de la plume d'ablation se sont avérées passionnantes mais très complexes: il a fallu faire un choix et nous avons décidé en 2009 de « passer à autre chose » et de basculer toute l'énergie de notre (très petite) équipe sur le domaine de la photonique organique.

2. Photonique Organique

A. CONTEXTE ET ENJEUX

La photonique organique représente le plus grand volume de mes travaux, et constitue mon unique thématique de recherche depuis 2009. Sous ce terme générique se cachent de nombreux sous-domaines, mais en termes de dispositifs ils se résument essentiellement aux diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) et aux cellules photovoltaiques qui concentrent l'immense majorité des recherches dans le domaine. J'ai concentré mes recherches jusqu'à présent sur les dispositifs émetteurs de lumière : OLEDs donc, mais aussi et surtout lasers organiques : ces derniers représentent une communauté assez restreinte mais très active (essentiellement en Grande-Bretagne, en Allemagne et au Japon) et où de nombreuses innovations sont encore possibles. Je vais maintenant présenter le contexte des enjeux en photonique organique « émissive », en séparant les OLEDs des lasers car les problématiques mises en jeu sont bien différentes.

Les OLEDs : Situation par rapport au contexte international / enjeux actuels de la recherche

Les OLEDs sont des sources de lumière, que l'on peut utiliser aussi bien pour la visualisation que pour l'éclairage, intrinsèquement différentes des sources de lumières « classiques » : cela tient d'abord à leurs propriétés radiométriques uniques, puisqu'une OLED est une « feuille de lumière » plane, de luminance uniforme et Lambertienne en première approximation, dont la taille n'est pas limitée et qui peut *a priori* s'adapter à de multiples formes de substrats, y compris souples ou transparents. Ce dernier point est important pour les applications en éclairage par exemple où les décorateurs se sont rapidement emparés des OLEDs pour réaliser des luminaires spectaculaires (voir illustration ci-contre).

Autre avantage : la chimie des émetteurs organiques est extrêmement riche et variée. Le spectre émis peut être ajusté à volonté dans le visible, avec la possibilité de « composer » le rayonnement pour réaliser des émetteurs blancs plus ou moins proches du spectre solaire (lumière blanche plus ou moins chaude par exemple en fonction des ambiances souhaitées), et en maitrisant le CRI (Color Rendering Index, ou indice de rendu de couleurs), qui est un paramètre crucial pour l'éclairage.

La structure de base d'une OLED est rappelée Figure 10: c'est un empilement de couches minces entre deux électrodes dont l'une est transparente. Les trous, injectés depuis l'anode (généralement un oxyde transparent conducteur comme l'ITO), sont amenés via un matériau dit « transporteur de trous » (c'est à dire où la mobilité des trous est relativement élevée) jusqu'à une interface de recombinaison, où ils retrouvent les électrons, injectés depuis la cathode (ex : Aluminium) et amenés ici via un matériau « transporteur d'électrons ».

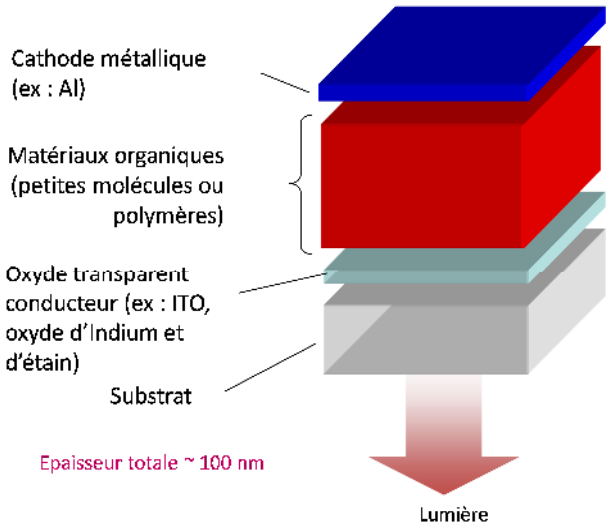


Figure 10 : Schéma général d'une OLED multicouche.

Un exciton, dit « de Frenkel » car très localisé, se forme alors lorsqu'un électron et un trou se retrouvent sur la même molécule. Il existe une littérature abondante sur les OLEDs, leur principe de fonctionnement et leur technique de fabrication : je ne reviendrais que brièvement dans ce manuscrit sur la physique des OLEDs proprement dite, et je renvoie par exemple le lecteur ou la lectrice qui n'est pas familier-e avec les OLEDs et qui désire en savoir plus à une présentation générale « Diodes électroluminescentes organiques : de la visualisation à l'éclairage » présentée par S.Chénais à l'occasion des journées du Réseau Optique Photonique (Cargèse, octobre 2012) : http://www.rop.cnrs.fr/IMG/pdf/O2-Chenais.pdf, ou encore à notre contribution récente aux Techniques de l'ingénieur sur le sujet [DIV 1]. Pour encore plus de détails, nous avons eu également l'occasion de participer à la rédaction de deux livres sur les OLEDs [OUV 4] [OUV 5].

Après avoir surmonté des difficultés techniques (en particulier la durée de vie) lors de la dernière décennie, les OLEDs sont aujourd'hui des produits commerciaux produits en masse : les écrans de smartphones sont maintenant souvent réalisés à base d'OLEDs et les premiers écrans de télévision incurvés et grand format sont maintenant disponibles à la vente pour le grand public (enfin disons pour le grand public « aisé » pour l'instant, mais cela ne durera peut-être pas...).[7]

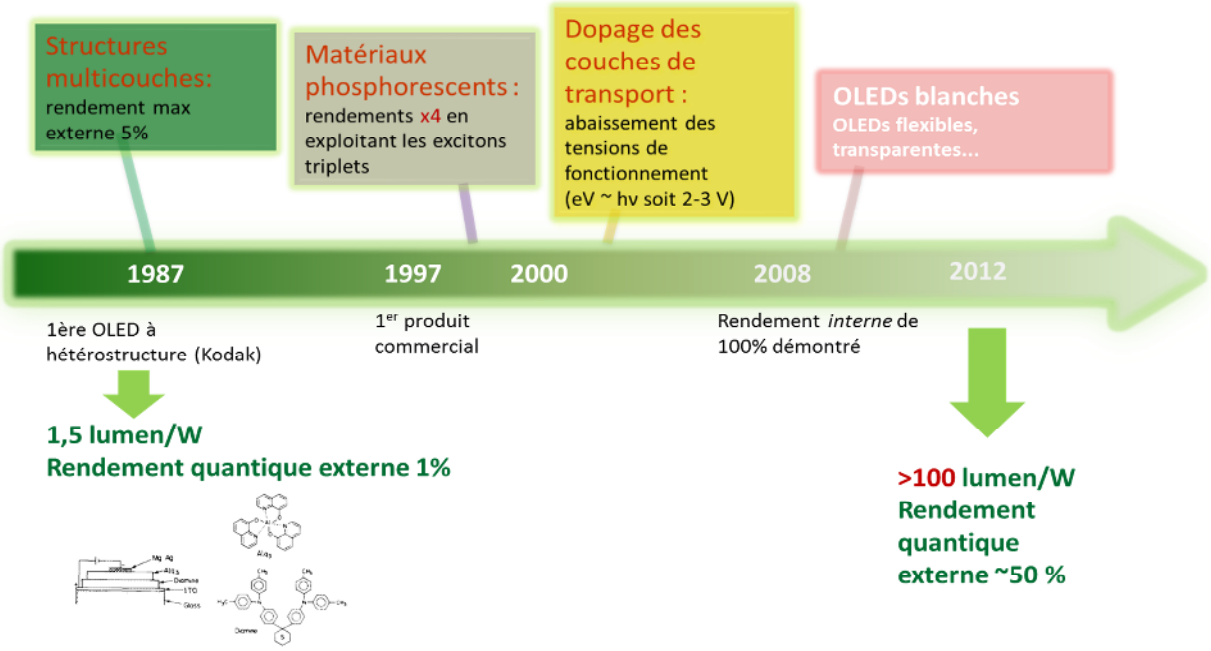


Figure 11 : Evolutions marquantes dans l'histoire des OLEDs (figure empruntée au mémoire d'HDR de S.Chénais)

En jetant un œil à l'évolution de la technologie OLED depuis leur invention en 1987 (première OLED à hétérostructures de Tang et Van Slyke[9], avec un rendement de 1%, une efficacité de 1.5 lm/W et une durée de vie de quelques heures) jusqu'à maintenant, on ne peut qu'être impressionné par les progrès très rapides ayant conduit en moins de 20 ans à la réalisation de dispositifs commerciaux ayant des rendements internes de 100% et des efficacités maintenant supérieures à 200 lm/W en laboratoire (150 lm/W commercialement) pour les OLEDs blanches.

Une unique équation, celle du rendement lumineux d'une OLED, permet de discuter chacun des paramètres ayant permis cette évolution :

$$Rendement\ lumineux\ \eta\left(\frac{lumens}{Watt}\right) \approx \chi_{lum} \times \eta_{recombinaison} \times \eta_{quantique} \times \eta_{extraction} \times \frac{h\bar{\nu}}{eV}$$

Où :

– χ_{lum} est l'efficacité lumineuse du rayonnement ; c'est le paramètre qui relie les unités énergétiques aux unités visuelles ; par définition le rendement lumineux maximal est obtenu pour une source monochromatique à 555 nm et vaut 683 lumens/Watt (optique). Le maximum pour un spectre solaire blanc se situe quant à lui aux environs de 240 lumens/Watt.

[7] *Voir http://www.oled-info.com/ pour se tenir informé quasiment au jour le jour (car les avancées sont très rapides) des dernières percées technologiques et des derniers produits à base d'OLEDs.*

$-\eta_{recombinaison}$ est la proportion d'excitons produits pour une paire électron-trou injectée. Il est de fait assez facile d'obtenir une valeur proche de 100% : tout trou ou électron injecté se recombine avec un électron ou un trou avant d'atteindre l'électrode opposée. Il « suffit » pour cela de définir intelligemment les niveaux énergétiques de chaque matériau constituant l'hétérostructure et qui vont confiner les charges sur une zone très étroite (quelques plans moléculaires).

$-\eta_{quantique}$ est le nombre de photons produits pour un exciton généré. Une étude attentive de la statistique de spin lors de la recombinaison de deux spins $\frac{1}{2}$ impose que les excitons générés soient à 25% des excitons singulets et à 75% des excitons triplets [OUV 1]. Or pour une molécule fluorescente, la transition triplet vers singulet est interdite [10]. Le rendement maximal interne des OLEDs fluorescente est donc de ce fait limité à 25% au maximum (en considérant que tous les excitons singulets sont émissifs, ce qui n'est pas trop dur à obtenir avec des molécules organiques) et que $\eta_{recombinaison}$ vaut 1. L'avènement des matériaux phosphorescents au détour du siècle a complétement changé la donne : grâce à un très fort couplage spin-orbite (dû à la présence d'un atome lourd, de type Iridium ou Platine, au cœur de la molécule) tous les excitons, singulets comme triplets, participent à l'émission de lumière. On peut ainsi obtenir des rendements internes proches de 100% [11]. Aujourd'hui toutes les OLEDs efficaces comptent au moins un luminophore phosphorescent. Il est intéressant de noter cependant que cet état de fait sera sans doute remis en cause dans un futur proche, pour des raisons plus écologico-économique que scientifiques : les composés phosphorescents contiennent des métaux rares, chers, toxiques et difficiles à recycler. Des méthodes alternatives, basées sur l'utilisation de la fluorescence retardée et permettant d'obtenir 100% de rendement quantique interne avec des molécules purement fluorescentes sont actuellement développées, notamment dans l'équipe de C.Adachi à Kyushu au Japon (voir plus bas dans ce chapitre).

$-\frac{h\bar{\nu}}{eV}$ est le rapport entre l'énergie du photon généré (ou une moyenne pour une OLED à spectre large) et l'énergie de la paire électron-trou engagée, qui dépend de la tension de fonctionnement. Avec le développement au début des années 2000 à Dresde des couches de transport dopées et des structures type p-i-n, ce facteur $\frac{h\bar{\nu}}{eV}$ a maintenant une valeur proche de 1 aujourd'hui pour un émetteur monochromatique.

$-\eta_{extraction}$ est la fraction de photons sortant du dispositif. Elle est largement inférieure à 1, et c'est aujourd'hui ce qui limite principalement l'efficacité des OLEDs. En effet, dans un matériau d'indice n, on peut montrer que seule une fraction égale à environ $1/2n^2$ parvient à s'échapper de la couche, le reste restant piégé à l'intérieur par réflexion totale (et en général ensuite perdu par couplage plasmonique à l'interface avec l'electrode metallique, ou au niveau des bords de la couche ou du substrat). Pour un indice moyen typique dans les organiques de 1.7, moins de 20% de la lumière est donc récupérée. De nombreuses pistes ont été explorées pour solutionner ce problème [12]: réseaux, microlentilles, diffuseurs, cristaux photoniques, etc. La plupart de ces techniques permettent d'obtenir des gains d'extraction compris entre 2 et 3 par rapport à une OLED « classique », ce qui situe les meilleurs rendements d'extraction autour de 60% [13]. Il faut néanmoins modérer ce chiffre, car nombre de ces techniques ont une influence sur la couleur et/ou la géométrie d'émission des OLEDs, ce qui les rend incompatibles avec les OLEDs blanches ou avec les sources qui nécessitent une bonne Lambertiannité, si je peux m'autoriser ce néologisme peu élégant.

Aujourd'hui, les meilleures OLEDs vertes phosphorescentes dépassent les 200 lumens/Watt[8]. Il est cependant audacieux de comparer des rendements en lumens/Watt pour des OLEDs de couleurs différentes (les vertes

[8] http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20090403/168292/

gagneront toujours à ce jeu là). Le rendement quantique est sans doute plus parlant : l'Université d'Arizona a montré pour la première fois une OLED blanche avec 100% de rendement quantique interne dès 2007[14], et en 2013 le rendement quantique externe d'une OLED phosphorescente verte dépasse les 40% [15].

En ce qui concerne les OLEDs blanches, les rendements dépassent couramment les 100 lumens/Watt[9]. C'est un chiffre psychologiquement important puisqu'il devient comparable au rendement des tubes fluorescents, qui sont depuis des décennies l'étalon-or de l'éclairage en termes d'efficacité. Une étape marquante dans l'histoire des OLEDs a d'ailleurs a été la publication en 2009 dans *Nature* par le groupe de Karl Leo à Dresde d'une OLED blanche aussi efficace qu'un tube fluorescent avec 90 lm/W [16]. Ces rendements ne sont dépassés aujourd'hui que par les LEDs inorganiques (jusqu'aux 200 lumens/Watt pour du blanc (Philips, avril 2013)), qui connaissent depuis quelques années un développement qui est encore plus considérable (récompensé par le prix Nobel de Physique 2014). Une valeur record pour une OLED de 156 lm/W a été annoncée en avril 2013 par la société japonaise NEC[10], mais il faut se méfier de ces chiffres et comparaisons car ils dépendent des surfaces emettrices, des courants de fonctionnement utilisés... On trouve ainsi sur Internet de nombreux records du monde, les grosses compagnies (Philips, Panasonic, Sony, NEC...) se faisant une concurrence féroce, la publicité et les effets d'annonce étant cruciaux étant donné l'importance gigantesque du marché potentiellement visé.

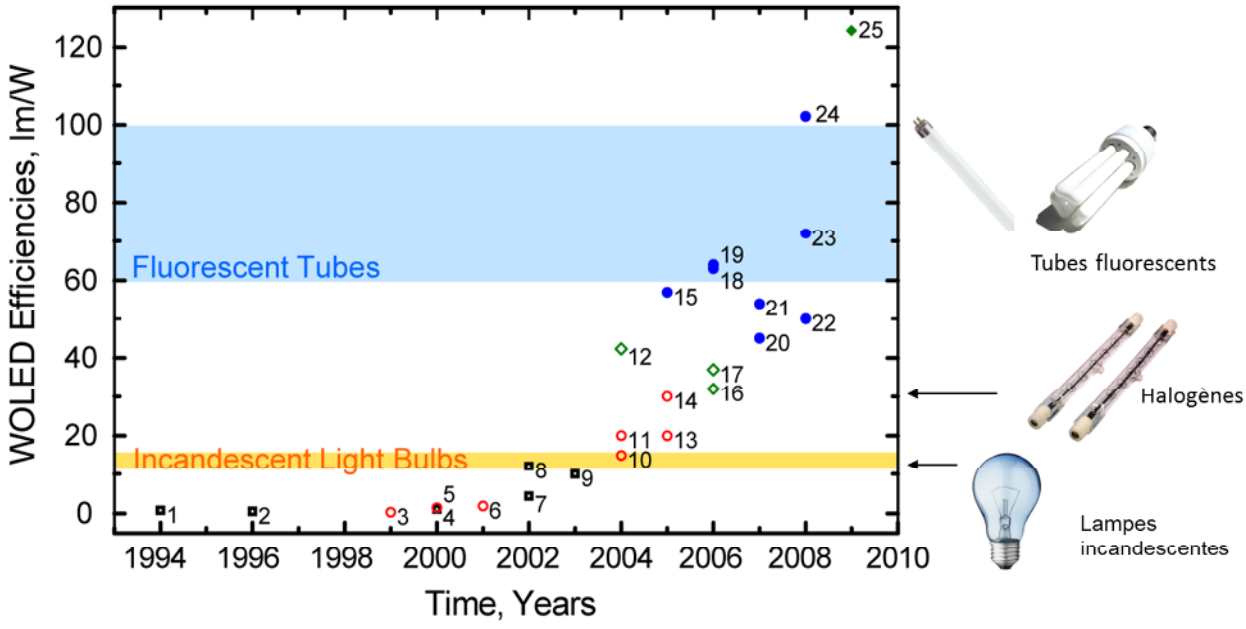


Figure 12 : évolution dans le temps du rendement lumineux des OLEDs blanches, avec comme points de comparaison les sources blanches traditionnelles. (repris de [17])

Et la durée de vie, alors ?

Jusqu'à il y a quelques années, lors de chacune de mes discussions avec des scientifiques hors du domaine des OLEDs, un scepticisme certain était immédiatement perceptible : *« les OLEDs c'est bien, c'est efficace, mais ça ne pourra jamais devenir une technologie largement diffusée car ce n'est pas stable ».*

[9] *http://www.oled-info.com/panasonic-developed-114-lmw-oled-panel-claims-worlds-most-efficient-panel*
[10] *http://www.oled-info.com/nec-lighting-developed-worlds-most-efficient-oled-device-156-lmw*

Et c'est vrai. Une OLED, ce sont des matériaux organiques, et ce n'est pas stable dans le temps, surtout sous forte excitation électrique et dans des conditions ambiantes mal contrôlées (oxygène, humidité...). Il est frappant de voir à quel point ce problème a été résolu finalement assez rapidement, par une approche purement technologique : dorénavant, plus personne ne considère la durée de vie des dispositifs OLEDs comme un problème, et ce réel changement, une fois admis par les industriels, a été la véritable clef qui a ouvert la voie à l'industrialisation et à la commercialisation à grande échelle que nous sommes en train d'observer. La technique utilisée est simple : les OLEDs se dégradent rapidement si les couches organiques qui les composent sont mises en contact avec l'oxygène ou l'eau ; il suffit donc d'encapsuler les dispositifs par des barrières (verres, polymères...) étanches à l'air et à l'eau. On réalise ainsi des OLEDs ayant des durées de vies estimées de plusieurs dizaines de milliers d'heures [18].

Que reste-t-il encore à faire aujourd'hui scientifiquement dans le domaine des OLEDs ?

C'est une question qui se pose, comme à tout domaine ayant atteint la commercialisation de masse (ce n'est pas encore le cas des OLEDs, mais on est au bord). En effet, il est désormais clair qu'avec les performances actuelles, des dispositifs commerciaux sont viables (pour l'éclairage comme pour l'affichage, *modulo* des considérations économiques qui dépassent le cadre de ce manuscrit) : y a-t-il un intérêt dès lors à continuer de faire de la recherche « fondamentale » sur les OLEDs ? Comme on va le voir dans les quelques tendances esquissées ci-dessous, c'est clairement l'aspect technologique (encapsulation, substrats souples, process, coût...) qui est essentiellement étudié.

- ***Vers la simplification : des OLEDs avec moins de couches et fabriquées par voie liquide***

Les OLEDs blanches les plus performantes sont évaporées dans des structures complexes (une dizaine de couches de materiaux différents, parfois dopés). Cela va à l'encontre de la volonté de fabrication à grande échelle (avec des technique de type « impression », comme pour les journaux papier : roll-to-roll, jet d'encre...). Il existe donc une tendance à la réalisation de composants à partir de polymères conjugués en solution, avec l'objectif de pouvoir déposer le moins de matériauw diff érents pour obtenir toutes les propriétés électriques et optiques voulues. De telles PLEDs (pour Polymer LED) sont pour l'instant beaucoup moins performantes que leurs cousines à base de petites molécules, mais si elles deviennent beaucoup moins chères à fabriquer cela devient une problématique économique (à la manière du positionnement des cellules solaires organique *vs* cellules solaires silicium).

- ***Vers les applications.***

Relativement peu d'équipes se sont intéressées jusqu'ici aux propriétés remarquables de la lumière produite par une OLED (l'aspect « feuille de lumière », le contrôle possible du spectre, la compatibilité avec toute forme de substrats...) pour des applications autres que l'éclairage ou la visualisation. Un exemple intéressant est celui d'Ambicare Health, une spin-off de l'Université de St Andrews qui développe des OLEDs souples, sous forme de patchs ou de bracelets émettant une lumière jaune, pour le traitement de cancers de la peau par photothérapie dynamique : http://www.ambicarehealth.com/. Les OLEDs peuvent également être utilisées comme capteurs chimiques ou biologiques[19], ou récemment comme sources lumineuses pour la transmission d'information (réseaux LiFi, même si dans ce cas la solution LED inorganique bleue + composé (peut être organique) pour la conversion de lumière semble tenir la corde)[20].

- ***Vers des dispositifs de « nouvelle génération ».***

Depuis 1987, la structure générale de base des OLEDs n'a finalement que peu évolué : les materiaux se sont diversifiés et améliorés, le nombre de couches a crû, mais on a toujours à peu près le même principe de fonctionnement. On voit néanmoins apparaître depuis peu des structures plus originales et intéressantes comme des transistors émetteurs de lumière[21], des dispositifs hybrides diodes/transistors[22], des « QLEDS » hybrides à boîtes quantiques, etc.

- ***Le problème bleu.***

Les OLEDs, bien que déjà suffisamment efficaces pour être commercialisées, n'ont pas encore atteint leur plein potentiel. La raison de cet état de fait est bleue : si on sait, grâce en particulier à l'utilisation de composés phosphorescents, obtenir des OLEDs très stables présentant une efficacité de conversion interne de 100% dans le vert ou le rouge (voir $\eta_{quantique}$ ci-dessus), il n'en est rien dans la partie haute fréquence du spectre visible. En effet, aucun matériau phosphorescent émettant dans le bleu et assez stable pour être utilisé dans un contexte industriel n'a encore été démontré, malgré d'intenses recherches[23] : tous les émetteurs blanc dans les dispositifs commerciaux utilisent donc à l'heure actuelle des matériaux bleus fluorescents, assez stables mais d'efficacité limitée puisque tous les excitons triplets (environ 75% du total) sont non émissifs.

Récemment, l'équipe de C. Adachi (Université de Kyushu, Japon) a mis en évidence une OLED bleue fluorescente présentant un rendement quantique externe comparable à l'état de l'art des OLEDs bleues phosphorescentes, aux alentours de 20%, à partir duquel un rendement quantique interne proche de 100% peut être extrapolé [24]. Cette performance a été rendue possible grâce à l'utilisation du concept de TADF (Thermally Activated Delayed Fluorescence) dont le principe est illustré sur la Figure 13. Au lieu d'être émissif, le triplet transfère son énergie vers le singulet, conduisant à une émission de fluorescence. Ordinairement ce transfert est très improbable car l'état triplet est toujours plus bas en énergie que le singulet de manière significative (quelques dixièmes d'eV). Si cet écart est minimisé, idéalement de l'ordre ou plus petit que kT (25 meV), l'énergie thermique devient suffisante pour que le « croisement intersystème inverse » soit possible.

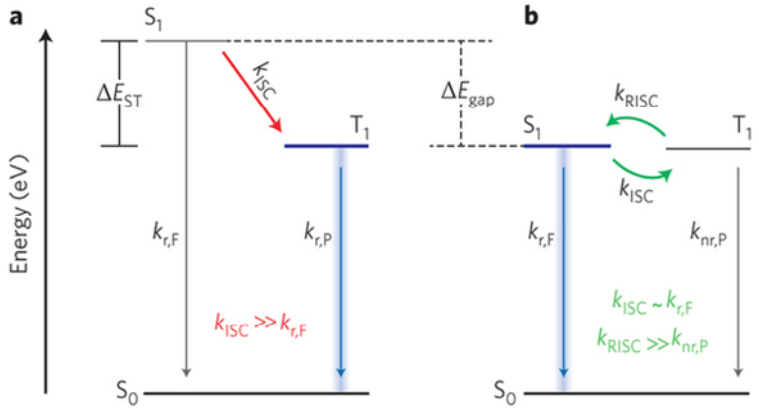


Figure 13 : Diagramme de Jablonski simplifié d'émetteurs phosphorescent (a) et à base de TADF (b). Reproduit de [25].

La clé pour minimiser ΔE_{ST} est de minimiser le recouvrement spatial entre les orbitales HOMO et LUMO[26]: ceci amène à des molécules à fort transfert de charge interne. Une autre approche possible pour séparer les orbitales est d'utiliser des états de transfert de charge « à cheval » entre deux molécules de nature différente,

conduisant à un état excité de type exciplexe[27]. L'intérêt des molécules présentant de la fluorescence retardée est *a priori* économiquement très important, car elles remplacent les complexes phosphorescents d'Ir et de Pt, qui sont des ressources non renouvelables et chères.

Notre contribution

Dans un contexte international ultra compétitif, notre contribution dans le domaine des OLEDs est extrêmement modeste. Ainsi un groupe comme celui de Bernard Geffroy au CEA réalisait à la fin des années 90 des OLEDs multicouches avec des rendements quantiques externes de l'ordre de 3%, ce qui était proche de la limite théorique de 5% et donc de l'état de l'art : aujourd'hui la situation est bien différente puisqu'avec l'avènement des matériaux phosphorescents d'une part et des couches de transport dopées d'autre part le peloton de tête est maintenant constitué de très gros laboratoires (Princeton, MIT, Cambridge) couplés à des start-up innovantes à l'image de l'Université Technique de Dresde/Novaled (groupe de Karl Leo). Les moyens financiers, technologiques et humains mis en œuvre sont sans commune mesure avec ceux dont nous disposons.

Notre recherche sur les OLEDs multicouches n'est pas, et ne peut pas, se positionner dans une course à la performance : elle vise plus humblement à qualifier des nouveaux matériaux [ACL 14][ACL 22][ACL 24], ou à apporter une solution à un problème technique comme celui de la coévaporation [ACL 8][ACL 23]. L'objectif peut aussi être d'utiliser une structure complexe comme celle d'une OLED pour étudier un phénomène physique comme la diffusion des excitons, pour obtenir une mesure de la longueur de diffusion d'excitons singulets [ACL 23] ou d'excitons triplets [ACL 18]. Ce sont des thématiques « de niche », qui permettent de faire de la physique intéressante, mais qui ne peuvent se définir qu'en modestes affluents du grand fleuve de la recherche sur les OLEDs, au courant trop fort pour être suivi par les petits poissons que nous sommes.

Les lasers organiques : situation par rapport au contexte international / enjeux actuels de la recherche

Le principe de fonctionnement des lasers organiques solides, leur état de l'art et les perspectives de ce domaine de recherche ont été abondamment développés dans notre article de revue reproduit en annexe [ACL 10] et dans le livre que nous avons écrit en 2013 sur le sujet [OUV 1]. Enfin pour un aperçu plus visuel, une conférence que j'ai présentée à l'occasion des Journées du Réseau Optique et Photonique à Cargèse en 2012 est également disponible http://rop.in2p3.fr/spip.php?article371. Je me contenterais donc ici d'une rapide description du contexte international et des défis à relever avant d'aborder plus en détail les thématiques qui nous sont propres.

La « communauté des lasers organiques » n'existe pas, ou plus précisément elle est trop petite pour être visible à l'échelle mondiale[11]. Elle regroupe des spécialistes des « lasers à semiconducteurs organiques » (elle-même sous-communauté de la grande famille de l'électronique organique), et des experts en « lasers à colorant » (dorénavant sous forme plutôt solide)**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. En fait ces deux sous-

[11] Les sessions spécifiquement fléchées sur les lasers organiques sont de fait assez rares dans les conférences internationales, à l'exception notable de SPIE Photonics Europe et de certains meetings annuels de l'EOS.

familles parlent de la même chose (des propriétés laser de molécules ou de polymères organiques pi-conjugés) et tant que le pompage électrique n'a pas été démontré, la distinction manque de substance. Les équipes de recherche les plus actives dans le domaine se trouvent en Europe, essentiellement en Grande Bretagne (équipe d'Ifor Samuel/Graham Turnbull d'une part et de Malte Gather d'autre part, tous deux à St Andrews, de Martin Dawson à Strachlyde, de Donal Bradley à l'Imperial College de Londres, de Richard Friend à Cambridge) et en Allemagne (équipe d'Uli Lemmer à Kahrshruhe, de Thomas Riedl à Wuppertal, de Wolfgang Kowalsky à Braunschweig). Plusieurs groupes travaillent en Espagne sur des lasers organiques solides, mais plutôt dans des matrices massives de type sol-gel qu'en couches minces. En France, avec notre équipe, seule l'ENS Cachan a une activité importante dans le domaine. J'ai emprunté à Sébastien Chénais sa carte d'Europe des principaux groupes de recherche actifs sur la thématique « lasers organiques ». On constate sur cette version actualisée (Figure 14) et « objectivée »[12] les principaux pôles, avec une prédominance de deux groupes, à Karlsruhe et St Andrews.

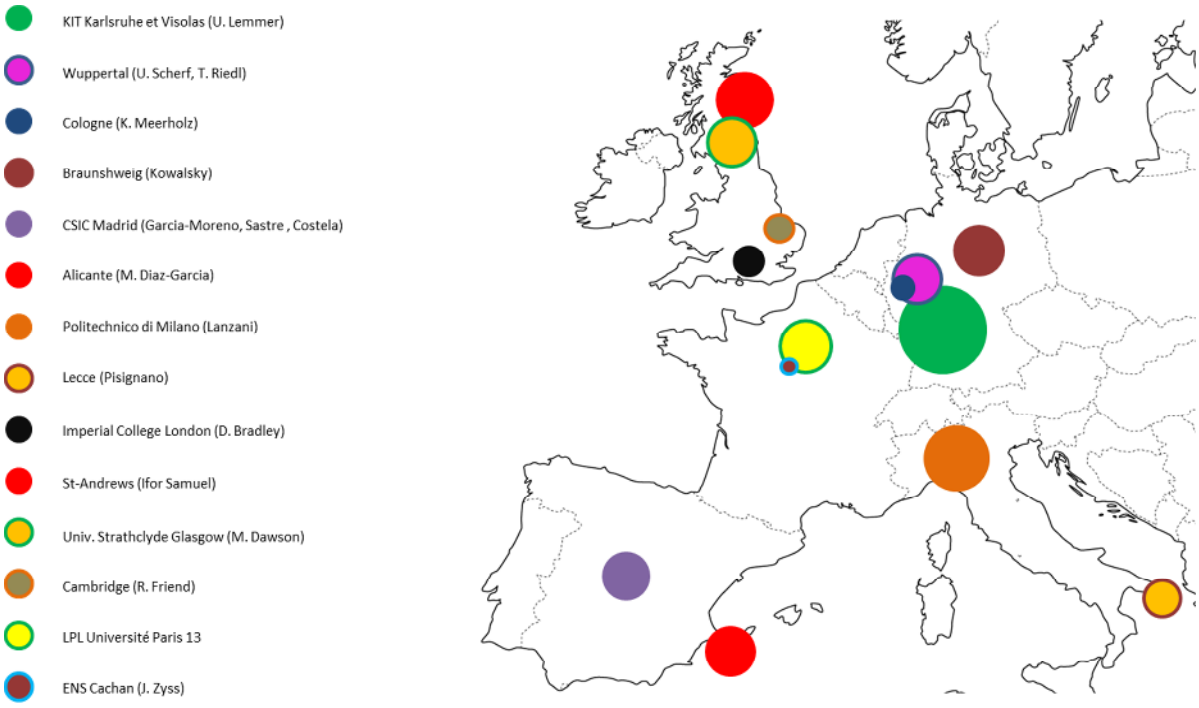


Figure 14 : Carte des principaux laboratoires consacrant une partie significative de leur activité aux lasers organiques en Europe (période 2010-2016). La surface de chaque cercle représente le nombre de citation pour les articles relatifs à cette activité sur cette période[11].

Ailleurs dans le monde, l'équipe de C.Adachi à Kyushu au Japon est très active (surtout en OLED, mais avec aussi une activité laser importante), et reste impliquée dans la quête de la diode laser organique. Aux USA, le groupe de S.Forrest (à Princeton puis maintenant à l'université du Michigan) fait depuis longtemps office de référence dans le domaine de la photonique organique (OLED et lasers) et ses doctorants ou post-docs

12 Méthode (qui en vaut une autre) : sur le site Web of Science, j'ai répertorié les publications sur le thème « lasers organiques » sur la période 2010-2015. La surface de chaque cercle représente le nombre de citations pour ces articles. La taille du cercle « LPL » est de ce fait artificiellement sur-évaluée en raison du nombre de citations assez important recueilli par notre article de revue [10] de 2013 (124 en 2016).

successifs sont maintenant à la tête d'équipes de recherche de pointe un peu partout dans le monde (Marc Baldo au MIT, sur les OLEDs et le photovoltaique organique, Stéphane Kena-Cohen à Montreal (polaritons, plasmonique organique), Sebastian Reineke à Dresde (OLEDs)...).

Que reste-t-il à faire dans le domaine des lasers organiques ?

Et bien beaucoup de choses, tant du point de vue fondamental qu'au niveau des applications. Passons en revue quelques « breakthroughs » possibles dans les prochaines années.

La quête de la diode laser organique

L'ensemble des lasers présentés précédemment fonctionne sous excitation optique. Un vrai défi à relever dans le domaine des lasers organiques reste donc la démonstration d'un laser fonctionnant sous pompage électrique, qui serait à l'OLED ce que la diode laser est à la LED. Cependant, des obstacles considérables (et de nature fondamentale) ont été mis au jour depuis une décennie, rendant la perspective d'observer un tel comportement un peu plus lointaine qu'esperé au début du siècle.

Contrairement aux OLEDs, l'effet laser est un effet non-linéaire « à seuil » : pour atteindre ce seuil, étant donné les temps de vie courts (de l'ordre de quelques nanosecondes) des niveaux excités dans les molécules organiques, il est nécessaire d'avoir un taux de création d'excitons très élevé et donc des densités de courant très fortes. En se basant sur les seuils obtenus en pompage optique, on peut estimer que l'effet laser serait normalement obtenu si la densité de courant était portée aux alentours de 100 A/cm^2 dans une cavité optique. Cela parait simple, mais malheureusement ce genre de densités a déjà été utilisé (certains sont même montés jusqu'à plusieurs dizaines de kA/cm^2) sans qu'aucun effet laser ne soit observé : il existe d'autres sources de pertes, spécifiques au pompage électrique. Passons en revue les principaux verrous à lever pour réaliser une diode laser organique (plus de détails dans [ACL 10] ou [OUV 1]:

i) L'injection des charges

Les électrodes métalliques indispensables à l'injection des charges induisent des pertes optiques importantes. Cela conduit mécaniquement à une augmentation du seuil à atteindre. Cependant, il a été démontré[28] que grâce à une disposition astucieuse des électrodes, le recouvrement entre le mode optique et les électrodes peut être considérablement réduit, ce qui rend la problématique des électrodes sans doute secondaire par rapport aux aspects plus intrinsèques liés au matériau organique lui-même, dont nous allons parler maintenant.

ii) Les polarons

Si l'on veut pomper électriquement un matériau organique, dans lequel les charges se meuvent lentement (la mobilité est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-2} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ seulement), on va naturellement chercher à injecter beaucoup de charges électriques (polarons) pour atteindre une forte densité de courant. Malheureusement, les polarons eux-mêmes ont de larges bandes d'absorption dans le domaine visible. Un cercle vicieux s'installe alors : plus on va « pomper » fort pour augmenter le gain, plus on va ajouter des pertes, soit par absorption optique, soit parce que les polarons vont annihiler les excitons (phénomène de « quenching »).

iii) Les triplets

Un autre effet délétère vient s'ajouter à cela : la présence d'excitons triplets. Ces derniers, en pompage électrique, sont beaucoup plus nombreux que les excitons singulets (ils sont créés avec une probabilité trois fois

supérieure aux singulets, et ils ont de plus une grande durée de vie, ce qui les conduit à s'accumuler). Pour le moment, il n'existe pas de méthode pour les récuperer simplement, comme dans les OLEDs, et ils sont donc exclusivement une source de pertes : d'abord parce qu'ils peuvent « quencher » les singulets (STA pour Singlet-Triplet Annihilation), et ensuite parce qu'ils créent des pertes à la longueur d'onde laser par absorption dans les états d'énergie supérieure (TA pour Triplet Absorption).

La gestion des triplets est donc un axe de recherche actif, qui dépasse le seul intérêt pour les lasers, et qui consiste à chercher à contrôler la population de l'état triplet (en général : le dépeupler) en favorisant un transfert d'énergie vers autre chose (on verra juste après que c'est également utile pour aller vers des lasers fonctionnant en régime continu). En 2014, deux démonstrations remarquables et simultanées de transfert d'énergie résonant ont été publiées entre un état triplet dans un semiconducteur organique (le pentacene pour l'un à l'Imperial College [29] ; le tetracene pour l'autre au MIT [30]) et un nanocristal inorganique (respectivement le PbSe et PbS). Dans les deux cas, le rendement de transfert est de l'ordre de 90%. Les nanocristaux sont de plus émissifs, ce qui ouvre d'intéressantes perspectives complémentaires pour exploiter les états triplets non émissifs générés dans les dispositifs (électro)luminescents.

20 ans après la première démonstration d'un laser à semi-conducteur organique sous pompage optique, la diode laser organique apparait plus que jamais comme un défi extrêmement difficile à relever. Néanmoins, les verrous sont maintenant mieux identifiés et quantifiés, et des stratégies innovantes (architectures de type transistor emetteur de lumière, lasers à polaritons...), et décalées par rapport à l'approche laser classique consistant à pomper aussi fort que possible une structure résonante, sont explorées et se révéleront peut être demain gagnantes. Un exemple intéressant, côté matériaux, est le développement très récent et très rapide des matériaux hybrides dits « perovskites », stars de ces dernières années dans le domaine des cellules photovoltaiques où ils battent des records d'efficacité [31], [32]. En ce qui concerne les lasers organiques, l'avancée la plus marquante de l'année 2014 a été la démonstration simultanée par le groupe de R.H.Friend à Cambridge [31], et par l'équipe de T-C.Sum à Singapour [32] d'une émission stimulée dans des perovskites (d'autres démonstrations et études sur l'émission de lumière dans les perovskites ont depuis été présentées, en particulier en France à l'ENS Cachan/Aimé Cotton). Ces matériaux réussissent en effet à concilier une forte mobilité des charges (utile dans la perspective d'un pompage électrique), un fort rendement quantique de fluorescence, et une fabrication par voie liquide. Il est démontré que suite à une excitation optique, une paire électron-trou est créée très rapidement (1 ps) et les porteurs libres ainsi formés ont une longue durée de vie (la densité de défauts est peu élevée) et conduisent à un excellent rendement quantique de photoluminescence (70%). Ce haut rendement est la signature de très faibles pertes par interactions bimoleculaires et d'absorption dans les états excités limitée. Ces propriétés sont cruciales pour la réalisation de tout laser : il est clair que ces matériaux, bons conducteurs de courant et bons émetteurs de lumière (ce qui est attesté par les bas seuils d'ASE et les forts gains obtenus), sont d'intéressants candidats pour aller vers la diode laser organique. Néanmoins, ces qualités bien que nécessaires restent notoirement insuffisantes, car le pompage électrique apporte des pertes supplémentaires que l'on ne peut pas extrapoler à partir des résultats présentés dans les récentes publications. Des études de photophysique plus poussées seront nécessaires pour aller plus loin sur la voie du pompage électrique.

Enfin, il est interessant de noter qu'une partie importante de la communauté des lasers organique a décidé d'abandonner la course à la diode laser organique en se basant sur le constat que l'on peut caricaturer de la façon suivante : le pompage électrique de laser organique est incontestablement un défi extrêmement stimulant, et porteur en cas de succès de grandes satisfactions intellectuelles. Néanmoins, du point de vue de la plupart des applications, il n'y a pas grande différence entre le pompage électrique direct et le pompage électrique indirect, c'est-à-dire le pompage optique par une source compacte et peu chère elle-même pompée

électriquement. Dans les deux cas, on apporte du courant et un faisceau laser produit par le matériau organique sort. La seule différence, assez notable, est que le pompage électrique indirect, on sait le faire... C'est ainsi que la voie du pompage optique par des sources de type diodes laser ou LED s'est beaucoup développée ces dernières années, essentiellement grâce aux travaux du groupe mené par Ifor Samuel et Graham Turnbull à St Andrews (Ecosse). Nous y reviendrons, car c'est un chemin que nous avons également choisi de suivre.

Le laser CW pour bientôt ?

Sur le plan fondamental, on peut dire que beaucoup d'aspects étudiés depuis fort longtemps dans des milieux laser traditionnels ne l'ont été que très partiellement pour l'instant dans les lasers organiques, qui restent donc des objets de physique interessants à étudier pour eux-même. Leur photophysique au sens large est relativement bien connue tant que l'on travaille avec des impulsions lumineuses de pompage dont la durée n'excède pas quelques ns, ce qui implique une population dans les états triplets négligeable. Or c'est précisément la dynamique des états triplets qui régit tout ce qui distingue les lasers organiques solides des autres types de lasers : leur limitation à de courtes durées d'impulsion notamment, et l'impossibilité, jusqu'à aujourd'hui, d'obtenir un effet laser en continu. Il y a donc de nombreux défis à relever concernant une « ingéniérie » des états triplets dans les lasers organiques solides, point que j'ai déjà évoqué dans le paragraphe consacré à la diode laser organique où les triplets posent également problème, mais de façon différente.

Les lasers organiques (à colorant) continus existent bien sûr sous forme liquide depuis des dizaines d'années. On peut obtenir quasiment le même résultat avec des lasers solides en employant la même stratégie consistant à « changer » très rapidement les molécules, par exemple en utilisant un disque tournant à haute cadence devant la pompe[35], [36]. Si on veut obtenir le même effet de façon statique, c'est une autre histoire. En effet, au bout de quelques dizaines de nanosecondes, une quantité suffisante de molécules est passée dans l'état triplet par croisement intersystème (ISC) : l'effet laser « s'éteint » alors, essentiellement [13] (mais pas uniquement) car les états triplets absorbent et donc sont sources de pertes supplémentaires. Une façon intéressante de se débarrasser des états triplets est de les « gérer » en les forçant à se désexciter de façon contrôlée, vers une molécule qui ne perturbe pas l'effet laser par exemple. Steven Forrest à Princeton a par exemple réalisé une structure ou le milieu laser (un très classique mélange Alq_3/DCM) est mixé avec une molécule « triplet manager » dont les niveaux HOMO et LUMO sont adaptés pour recueillir un maximum de triplet et un minimum de singulets, respectivement[37]. Avec ce système, des impulsions très longues (100 µs) ont été réalisées : on n'est plus très loin du fonctionnement continu.

Sans rentrer trop loin dans les détails, d'autres stratégies poursuivant le même but existent : S.Kena-Cohen, à l'Imperial College de Londres, a proposé l'utilisation d' « éviers plasmoniques » (« plasmonic sinks ») tirant parti de la grande longueur de diffusion supposée des états triplets pour les « quencher » via des nanoparticules métalliques[38] (c'est une idée proche de celle que nous avions imaginé, voir plus loin). On peut également penser (et on y pense, voir partie « perspectives ») à l'utilisation des matériaux mentionnés au paragraphe sur la TADF dans les OLEDs, puisque le retour de l'état triplet vers le singulet est très efficace dans ce cas.

---

[13] *On peut montrer qu'avec un matériau dont l'absorption triplet-triplet ne recouvre pas ou peu la bande d'émission laser, un fonctionnement quasi-CW est possible)*[64]

Les Applications

Les lasers organiques solides n'ont objectivement pas encore percé sur le marché des applications, malgré leur potentiel (bas coût, large accordabilité dans le visible essentiellement). La principale raison, comme nous le verrons plus loin, est le problème de stabilité inhérent aux composés organiques. Si la solution « encapsulation », c'est-à-dire isolation du milieu vis-à-vis de l'oxygène, est une solution qui marche pour les OLEDs (suffisamment pour que la durée opérationnelle – des dizaines de milliers d'heures – soit acceptable pour l'industrie), elle est insuffisante pour les lasers où le très intense pompage optique, avec des photons énergétiques (bleus et parfois ultraviolets), limite les opérations à quelques milliers voire dizaine de milliers d'impulsions sans précautions - peut-être 100 fois mieux avec encapsulation[14] - mais cela ne fait toujours à 1 kHz que quelques heures...

Néanmoins, on a vu apparaître en 2011 les premières tentatives de mise sur le marché et de véritables applications pour les lasers organiques solides. Cela se manifeste par exemple par une création de start-up sur un concept de laser organique DFB au Karlsruhe Institute of Technology (Visolas), avec application à la mesure de concentration dans des composés biologiques. Il faut avouer que 5 ans plus tard, les dernières (rares) nouvelles en provenance de cette société ne sont pas très encourageantes...

On voit également des applications se développer dans le domaine des capteurs, en particulier pour la détection d'explosifs – ces derniers (TNT par exemple) étant capables de modifier l'émission laser (seuil, efficacité et/ou longueur d'onde d'émission) lorsqu'ils entrent en contact avec le milieu actif[39], [40].

Enfin, pour être complets, citons également les progrès dans les applications type « lab-on-a-chip »[41], [42], dans le domaine des télécommunications [43], de la plasmonique où les organiques sont des candidats potentiels intéressants pour jouer le rôle de milieux à gain [44] ou de la biophotonique – avec par exemple la démonstration en 2011 du premier laser « vivant » à base de *Green Fluorescent Protein* dans une cellule biologique vivante par M.Gather et son équipe [45], [46]).

* * *

A la fin de ce rapide tour d'horizon du contexte de la photonique organique (OLEDs et lasers), il apparait assez clairement les quelques points clés qui méritent notre attention. Nous ne prétendons pas nous attaquer à toutes ces problématiques, néanmoins elles sont souvent liées : ainsi les états triplets sont une source de pertes pour le pompage électrique, et empêchent le fonctionnement en impulsions longues (ou en CW). Ils sont de plus cruciaux dans le domaine des OLEDs (voir paragraphe correspondant). Dans le paragraphe suivant, je vais détailler les actions que nous avons entreprises dans ce contexte, en séparant un peu artificiellement - mais pour plus de clarté - nos recherches en deux axes, l'un plus fondamental (« photophysique et matériaux »), le second plus appliqué (« dispositifs lasers »).

[14] Ces chiffres sont à prendre avec des pincettes, car chaque système est différent : la durée de vie dépend du matériau actif, du matériau matrice, de la longueur d'onde, la durée des impulsions et l'énergie de pompe, de la technique de fabrication, de l'environnement de mesure, de l'architecture laser, et d'autres choses que l'on ne comprend pas encore...

Nouveaux matériaux pi-conjugués

Lorsque l'on travaille sur des matériaux fonctionnels pour l'optique, il existe deux approches complémentaires : la première consiste à utiliser des matériaux commerciaux bien connus, dont les propriétés sont répertoriées et validées : cela permet de s'étalonner par rapport à un état de l'art lorsque l'on réalise des dispositifs par exemple. Il est cependant à mon avis essentiel d'aller plus loin, et de travailler en parallèle sur de nouveaux matériaux, dont on espère découvrir des propriétés originales. Ce travail ne peut se faire qu'en étroite interaction avec nos collègues chimistes qui maitrisent la synthèse de ces matériaux : idéalement, de vraies collaborations fructueuses se mettent en place quand les études de physique alimentent en amont la synthèse de nouveaux matériaux dans une boucle de rétroaction vertueuse.

Dès le début de notre recherche sur les dispositifs organiques, nous avons bénéficié du savoir et des compétences techniques du binôme Alain Siove (DR CNRS) – Dominique Adès (IE Paris 13). Ils ont par exemple synthétisé des dérivés carbazoliques tels que le pentamethylcarbazole (PMC) et le dimère d'ethylcarbazole (DEC) que nous avons testés comme émetteurs et transporteurs de trous dans le bleu pour dans des OLEDs bleues fluorescentes [ACL 24], et un dimère émettant dans le jaune baptisé $(OcCzCN)_2$, étudié dans [ACL 22].

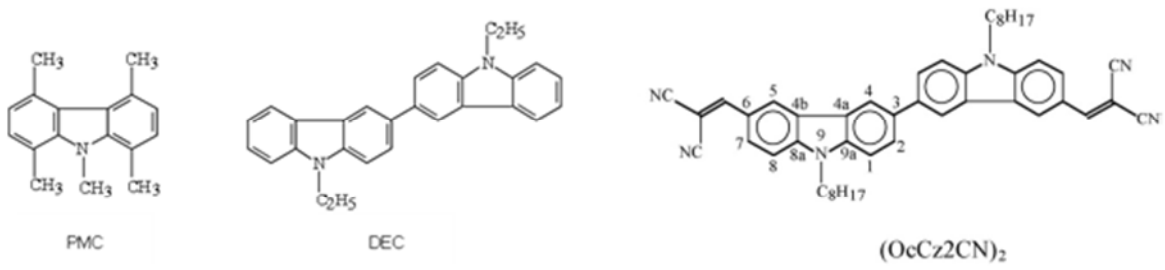


Figure 15 : structure des dérivés carbazoliques étudiés : PMC (1,4,5,8,N-pentamethylcarbazole), DEC (N,N'-diethyl-3,3'-bicarbazyl), et (OcCzCN)2 (6,6'-bis(1-(2,2'-dicyano)vinyl)-N,N'-dioctyl-3,3'-bicarbazyl)

Les performances obtenues avec le DEC et le PMC dans des OLEDs bleues ont atteint des valeurs correctes pour les diodes fluorescentes : en effet le rendement quantique externe obtenu de 3,3% s'approche du maximum théorique de 5% (puisqu'il n'y a ni matériau phosphorescent ni structure particulière pour augmenter l'extraction au-delà de 20%, voir ci-dessus). Quant à l'émetteur carbazolique jaune, il a été introduit dans une structure OLED à la fois comme dopant par coévaporation et sous la forme d'une très fine couche émissive. Les OLEDs ont fonctionné, mais dans les deux cas les rendements quantiques externes (entre 0,3 à 1%) ont été très faibles, et bien inférieurs à ceux obtenus avec un matériau jaune de référence (le rubrène).

Nous avons également collaboré (et j'espère que nous aurons à nouveau l'occasion de le faire) avec Elena Ishow, MCF à l'ENS Cachan puis Professeur à l'Université de Nantes qui a synthétisé des dérivés de triarylamines. Ces matériaux ont un potentiel important en raison de leur structure géométrique qui les rend *a*

priori peu sensibles au quenching (nous reviendrons sur ce point juste après). Nous les avons étudiés de façon assez complète, à la fois dans des structures laser et dans des structures OLEDs.

Etude des phénomènes de « quenching »

Le « concentration quenching » ou simplement « quenching » (en bon français on devrait dire « l'extinction de luminescence par effet de concentration », mais on perd sévèrement en concision : j'utiliserai le terme anglais dans la suite) est un phénomène très général que l'on rencontre dans de très nombreux milieux émetteurs de lumière. Le quenching est un terme un peu « fourre-tout » qui désigne toute interaction entre une molécule et son environnement qui conduit à dépeupler l'état excité sans pour autant entraîner une émission lumineuse. Quand on parle de « concentration quenching », on évoque plus spécifiquement une interaction entre deux molécules identiques proches l'une de l'autre.

Ces molécules peuvent physiquement interagir de plusieurs façons. Si elles sont éloignées de typiquement quelques nanomètres, l'interaction dominante est un couplage dipole-dipole non radiatif (transfert de Förster). A plus courte distance des interactions « de contact » apparaissent (transfert de Dexter) pouvant aller jusqu'à l'agrégation, état ou plusieurs molécules s'assemblent pour en former une plus grande qui n'a plus aucune propriété émissive en général.

Un mécanisme d'agrégation très efficace dans une molécule pi-conjuguée est le « pi-stacking » où les orbitales π des molécules s'empilent les unes sur les autres. Dans un laser, le quenching de concentration limite la concentration maximale (le taux de dopage) de molécules fluorescentes que l'on peut utiliser. Typiquement, l'émission lumineuse (en fluorescence, et donc de façon bien plus marquée en laser) décroit fortement au-delà de quelques pourcents. Cet effet est illustré sur la Figure 16 où de la rhodamine 640 à différentes concentrations a été insérée dans une couche mince de PMMA puis éclairée sous lampe UV.

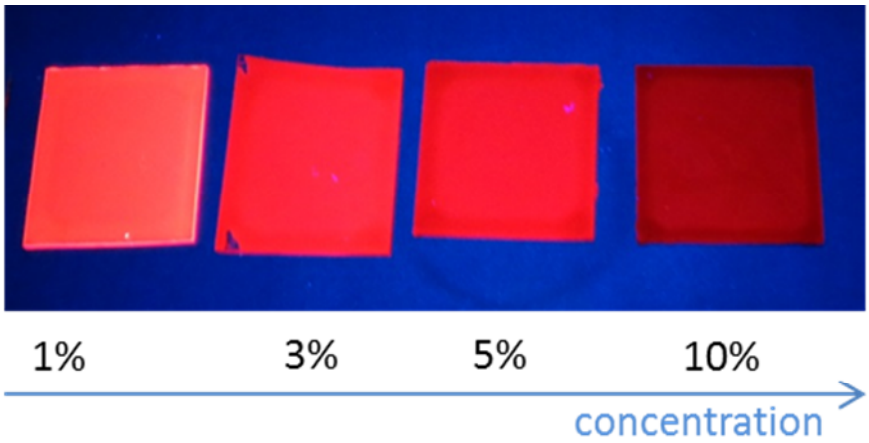


Figure 16 : image sous éclairage UV de la fluorescence d'échantillons de Rhodamine à différentes concentrations.

Cette concentration limite de l'ordre du % est un problème important pour les lasers en guide d'onde, où l'épaisseur de la couche active se doit d'être très fine (de l'ordre de la centaine de nanomètres pour un guide d'onde monomode). En effet, si la grande section efficace d'absorption des matériaux organiques pi-conjugués permet une absorption totale sur une épaisseur de cet ordre, le quenching empêche alors en général toute

émission de lumière. Pour remédier à cela, il faut « doper » à quelques pourcents ou moins la couche, ce qui implique soit une absorption faible pour la même épaisseur (le nombre de fluorophores disponibles est alors limité) soit une épaisseur grande (plusieurs microns) et donc un guide fortement multimode (voir Figure 17). Pour ces cas, il est donc intéressant de développer des molécules capables d'émettre efficacement à très haut taux de dopage (jusqu'au film pur, 100%).

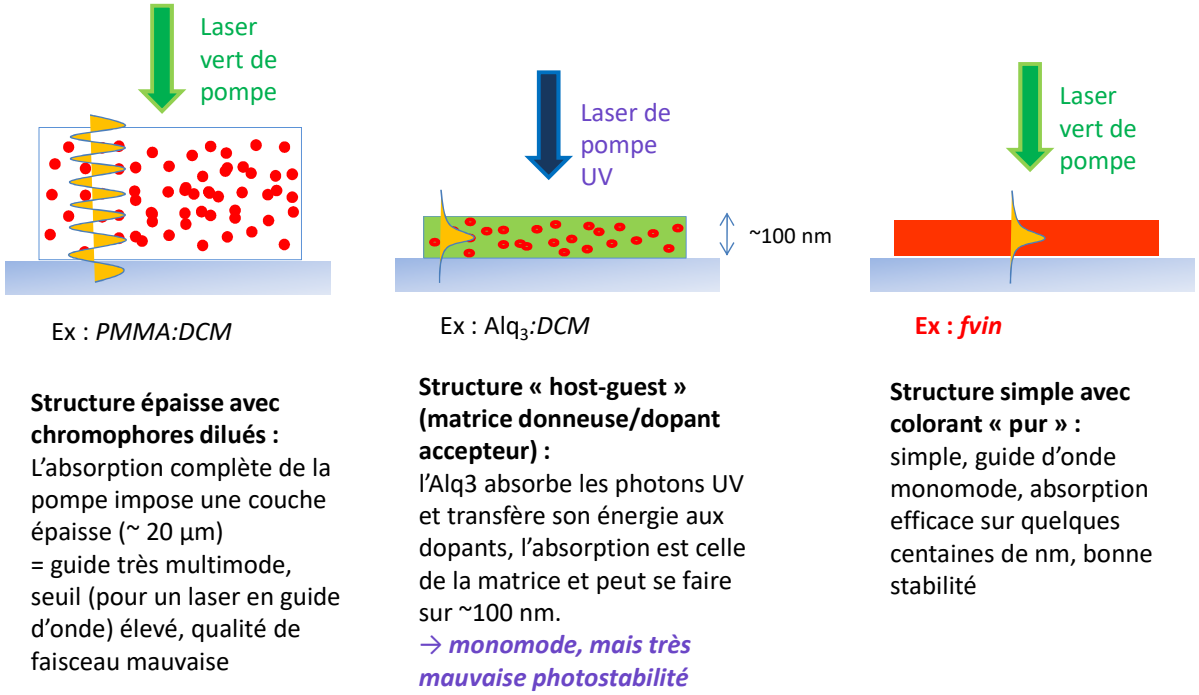


Figure 17 : Problématique du "quenching" pour les lasers en guide d'onde (repris de l'HDR de S.Chénais)

Nous avons travaillé sur cette problématique en collaboration avec E. Ishow, qui a mis au point à l'ENS Cachan des dérivés de triaryalmines, présentées

Figure 18. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'émetteur rouge, dénommé fvin (composé 5 sur la Figure 18). En effet, il est particulièrement difficile de lutter contre le quenching de concentration pour des molécules émettant de grandes longueurs d'ondes : une émission rouge implique en général une grande longueur de conjugaison, c'est-à-dire une molécule allongée et planaire qui sera de fait très sensible au « pi-stacking ». Le fvin est protégé de cet effet délétère par ses volumineux groupements tert-butyl qui empêchent les molécules de s'agréger ou de « s'empiler ». L'émission rouge se fait grâce à un transfert de charge intramoléculaire (la molécule change de structure entre l'état fondamental et l'état excité via une réorganisation du nuage électronique), comme l'illustre le fort décalage de Stokes observé (voir

Figure 18).

Afin de tester en configuration « émission stimulée » cette molécule, nous avons réalisé des films minces purs par évaporation thermique, et mesuré dans un premier temps des gains optiques par la technique classique dite « VSL » pour Variable Stripe Length (voir description de la méthode dans le paragraphe consacré à la mesure

de gain, infra), puis nous avons réalisé des lasers DFB proprement dits, en évaporant une couche de *fvin* sur un substrat de PMMA préalablement gravé périodiquement par ablation laser[15], et obtenu des lasers très fins spectralement avec un seuil de 60 µJ/cm². Les spectres obtenus en fluorescence, en émission spontanée amplifiée (ASE) et en laser en présence de la cavité distribuée sont représentés Figure 19 et tous ces résultats sont décrits en détail dans [ACL 17], reproduite en annexe. Nous avons ainsi démontré qu'il est possible de faire laser ce matériau en couche pure, ce qui est complétement impossible avec les molécules colorantes classiques (DCM, Rhodamine, pyrromethène...). C'est une manifestation très convaincante de la résistance au quenching de ces composés.

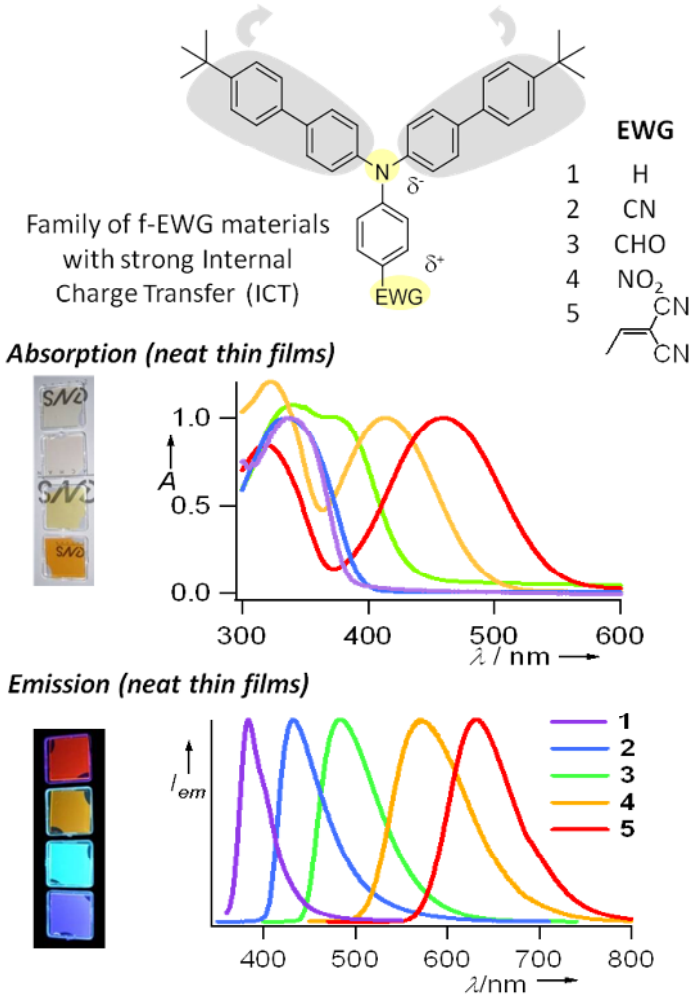


Figure 18 : structure des dérivés de triarylamines synthétisés par E. Ishow[47]. En fonction de la force du groupement électro-attracteur (EWG), le transfert de charge intramoléculaire est plus ou moins prononcé, ce qui induit un spectre d'absorption comme d'émission plus ou moins décalé vers le rouge.

[15] Nous avons pour cela utilisé une technique d'ablation directe du polymère par irradiation UV grâce à un laser Excimer et un masque de phase permettant de créer un motif d'interférences. Cette technique a été développée par MC Castex avant mon arrivée et possède l'avantage de la simplicité par rapport aux fabrications de réseaux standard nécessitant une salle blanche (photolitographie par exemple).

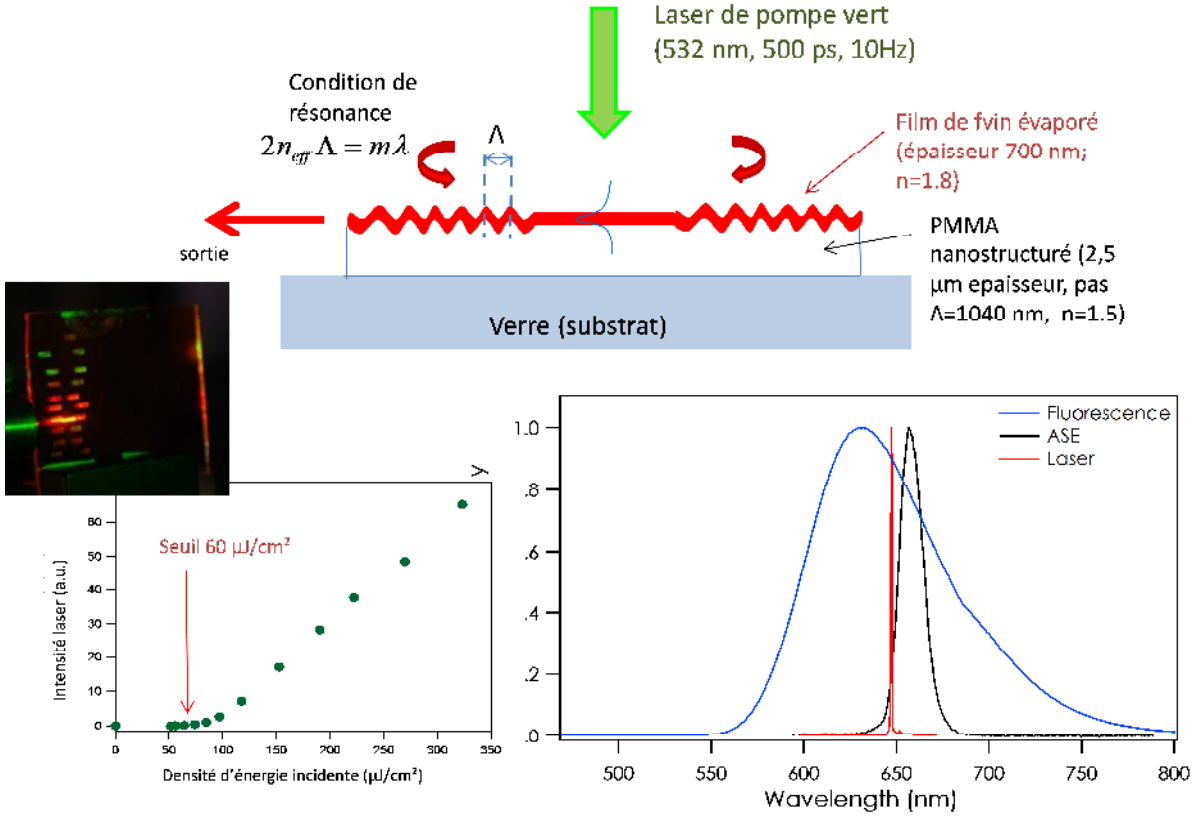


Figure 19 : laser à rétroaction distribuée avec un film pur non dopé de fvin [ACL 17].

Forts de ces résultats, nous avons également étudié le *fvin* et un autre membre de la famille (le *fcho*, voir Figure 18) en configuration OLED [ACL 8][ACL 14]. La problématique est ici un peu différente : comme dans les lasers, le quenching de concentration impose que les espèces émissives soient déposées en tant que dopants, à très faible concentration (sous le pourcent souvent). Cela pose un important problème technologique et pratique : la répétabilité du taux de dopage souffre beaucoup, car lorsque l'on veut évaporer une très petite quantité de matériau on fait une grosse erreur relative en raison de la précision assez restreinte de la méthode de co-évaporation permettant ce dopage : on chauffe deux creusets (l'un pour le dopant, l'autre pour le matériau hôte) et on contrôle par la température la vitesse d'évaporation et donc la quantité de matériau déposé. Ce contrôle est peu précis car le flux évaporé est faible et la température du creuset dépend de la quantité de matière présente, et fluctue donc dans le temps. Il est donc difficile de maîtriser le taux de dopage final obtenu typiquement à mieux que quelques dixièmes de pourcent et sans connaitre véritablement l'incertitude sur chaque dépôt.

C'est un gros problème car les variations de performance sont assez fortes autour du taux de dopage idéal : en effet l'efficacité du transfert de Förster varie en $1/\left(1+\left(\frac{r}{R_0}\right)^6\right)$ (r = distance entre deux molécules, R_0 = rayon de Förster) et donc passe assez vite d'une valeur proche de 0 à une valeur proche de 1 autour de $r=R_0$. L'utilisation de films purs résoudrait donc cette difficulté (« pas de co-evaporation, pas de problème »).

Dans une première étude menée en 2009 [ACL 14] nous avons démontré la faisabilité d'une OLED émettant un rouge profond centré à 650 nm, avec un film pur de 20 nm de *fvin* qui assure donc à la fois l'émission de lumière et un rôle de transporteur de trous (voir sur la Figure 20 en bas à droite le point à 100% (couche pure)). Nous avons également mené une étude systématique en fonction du taux de dopage dans l'Alq_3 et montré une grande stabilité des performances (ces dernières étant néanmoins modestes, avec rendement quantique externe de 1.5%) pour des taux de dopage compris entre 5% et 40%. Cette étude a également montré que le fvin se comparait très favorablement au DCM aux forts taux de dopage.

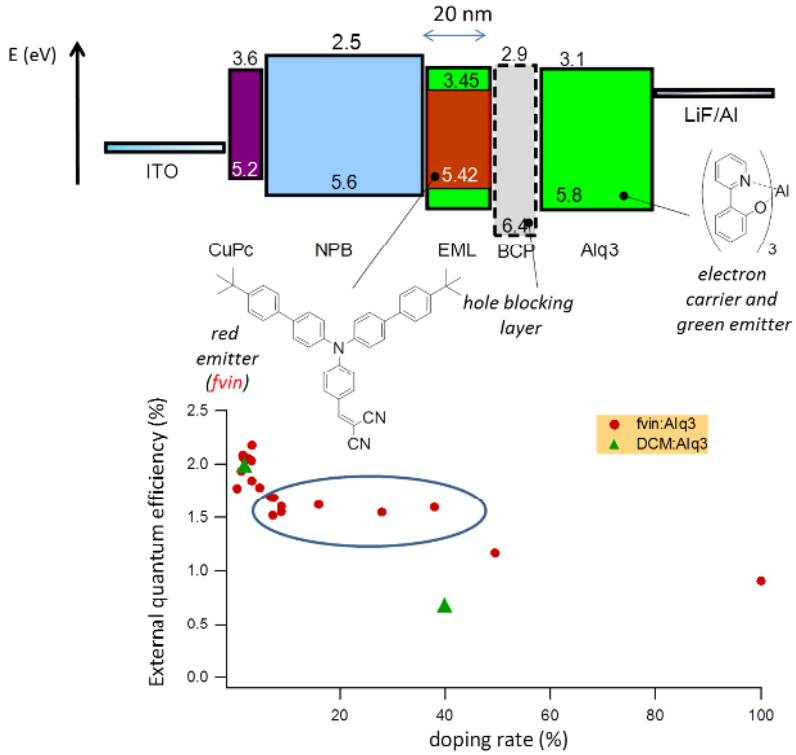


Figure 20 : structure d'une OLED incorporant un dérivé de triarylamine (fvin) à des taux de dopage allant de 0 à 100% dans l'Alq_3. En bas : rendement quantique externe obtenu en fonction du taux de dopage, avec le DCM comme point de comparaison.

Toujours dans le cadre de nos études autour de ces matériaux, nous avons poussé la réflexion technologique dans une autre direction : les dérivés triarylamines de la Figure 18 possèdent la propriété d'avoir des températures de transition vitreuse proches les unes des autres (77°C pour *fcho*, 86°C pour *fvin*) à cause de leur structure qui ne varie que par le groupement électro-attracteur. On peut donc imaginer réaliser un mélange de poudres, dans des proportions bien définies, avant l'évaporation. Ces proportions se retrouveront dans la couche évaporée finale que l'on peut alors réaliser en chauffant un seul creuset. On gagne ainsi fortement en simplicité du processus et en répétabilité du dépôt. Si en plus on dépose ce mélange comme une couche mince d'épaisseur nanométrique à une distance contrôlable de la zone de création des excitons (en suivant une méthode que nous avions initié en 2008 [ACL 23] et sur laquelle je reviendrais en détails dans le prochain paragraphe), on dispose de deux « boutons » pour contrôler la couleur de l'OLED, à savoir la composition du mélange et la distance à la zone de recombinaison. On peut ainsi obtenir une OLED de couleur blanche par exemple, remarquablement stable. Les résultats concernant cette étude sont rassemblés dans [ACL 8].

Etude de la diffusion des excitons singulets dans les OLEDs : application au contrôle de la couleur

Pour obtenir une OLED efficace, on a l'habitude de confiner les porteurs de charges dans une zone limitée de l'hétérostructure afin de maximiser la probabilité de recombinaison électron-trou. Cette zone est définie par les barrières énergétiques bloquant les trous et les électrons respectivement. C'est dans cette zone, de quelques nanomètres d'épaisseur, que se forment les excitons et c'est donc essentiellement de là que la lumière est émise. Rappelons ici que les excitons formés dans ces systèmes organiques sont fortement localisés (le plus souvent sur une molécule, ou sur une unité chromophore pour les polymères), et ont une énergie de liaison élevée (typiquement 0.3 à 1.5 eV). Ces excitons dit « de Frenkel » sont bien différents des excitons « de Wannier » des semiconducteurs inorganiques qui sont eux fortement délocalisés. Ces excitons sont libres de diffuser dans les couches : on peut tirer parti de cette diffusion pour contrôler l'émission de lumière de l'OLED.

La diffusion peut se schématiser simplement par l'équation suivante, qui traduit le transfert d'énergie d'un site porteur d'une excitation D* vers un site voisin D à l'état fondamental :

$$D^* + D \longrightarrow D + D^*$$

Deux mécanismes physiques différents peuvent être évoqués pour décrire la diffusion du point de vue microscopique (voir Figure 21):

- Le transfert de type *Dexter* : c'est un échange simultané d'un électron et d'un trou dans leurs niveaux respectifs. C'est une interaction à courte portée (les nuages électroniques doivent se recouvrir), dont le taux de transfert est proportionnel à l'intégrale de recouvrement J entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur.

- transfert de type *Förster* (ou Förster Resonant Energy Transfer FRET) : c'est un couplage dipole-dipole non radiatif, qui ne doit faire intervenir que des transitions permises (et qui exclue donc les excitons triplets hors cas des matériaux phosphorescents). Le taux de transfert peut s'écrire

$$k_{FRET} = \frac{1}{\tau_D}.\left(\frac{R_0}{r}\right)^6$$

Où $\frac{1}{\tau_D}$ est l'inverse du temps de vie radiatif du donneur et représente donc le taux de désexcitation radiative, alors que r et R_0 représentent respectivement la distance entre donneur et accepteur et le rayon de Förster (quand $r=R_0$, la probabilité de transfert est donc égale à la celle de déclin radiatif.)

Le rayon de Fôrster R_0, directement proportionnel à J, vaut typiquement quelques nanomètres.

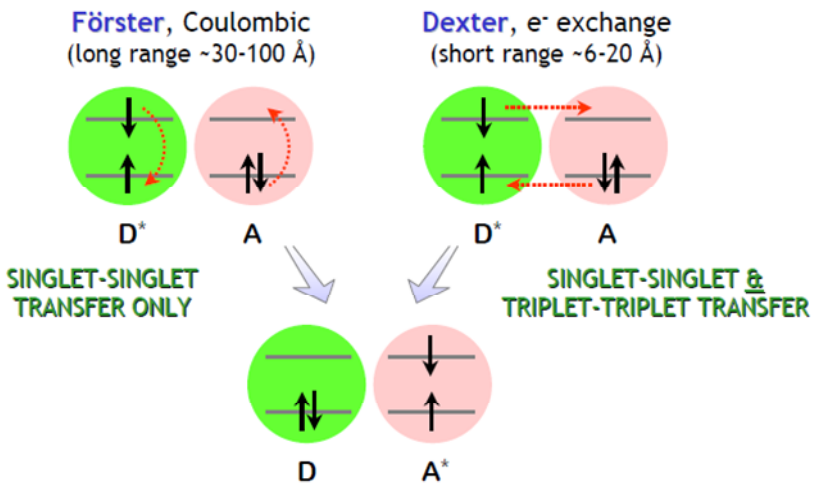


Figure 21: résumé des mécanismes de transfert d'énergie entre singulets et triplets. Lorsque le donneur D et l'accepteur A sont de même nature, on parle de phénomène de diffusion.

Sur le plan macroscopique, on définit une diffusivité D pour quantifier le phénomène de diffusion. Concrètement, si on créé un plan excitonique en z=0 alimenté en continu, on va observer de part et d'autre de ce plan une distribution stationnaire des excitons qui variera comme $\exp(-\frac{z}{L})$ où $L = \sqrt{D\tau_D}$ est la longueur de diffusion.

Dans le cadre de la thèse d'Hakim Choukri, nous avons réalisé la structure OLED représentée Figure 22. Avec un tel design, les excitons vont se former à l'interface NPB (couche de transports de trous, ou HTL pour Hole Transporting Layer) / DPVBi (couche de transport d'électrons, ou ETL pour Electron Transporting Layer). On obtient de cette façon une OLED bleue (c'est le DBVBi qui émet principalement) à l'état de l'art pour une OLED fluorescente (autour de 3.5% de rendement quantique externe). L'idée que nous avons mise en œuvre est la suivante : en plaçant une couche ultra fine (1 nm d'épaisseur statistique) de matériau émissif jaune, le rubrène, à différents endroits dans la structure, on peut venir « récolter » une quantité d'excitons « bleus » plus ou moins grande en fonction de la distance entre cette couche et la zone de création des excitons. Si on place la couche jaune loin (>10 nm) de l'interface NPB/DBVBi, on obtient la même OLED bleue que si l'on ne met aucune couche jaune. En effet aucun exciton n'a diffusé si loin, et la couche jaune est trop fine pour gêner le transport de charge. Si on place la couche jaune juste au niveau de l'interface NPB/DBVBi, là où tous les excitons sont générés, on obtient une OLED purement jaune : le transfert de Förster/Dexter est efficace à 100%. Enfin, si on positionne cette couche à une distance arbitraire de l'interfcae NPB/DBVBi entre 0 et 10 nm, on « sonde » la distribution exponentiellement décroissante des excitons et on équilibre ainsi l'émission bleue et la jaune : ces deux couleurs étant complémentaires, on peut obtenir du blanc très pur, dans notre cas pour une distance z = 3.5 nm côté trous (voir Figure 22).

En venant ainsi « échantillonner » la longueur de diffusion, on peut la mesurer : en première approximation nous avons déduit de nos expériences une mesure de la longueur de diffusion des excitons singulets dans le NPB (4.9 nm) et dans le DPVBi (8.7 nm). Notons que la publication correspondante [ACL 23] a été citée depuis assez souvent (58 citations début 2017), la plupart du temps pour citer ces mesures de longueur de diffusion qui s'avèrent assez rares dans la littérature et sont ici entachées d'une très faible incertitude (estimée < 1nm).

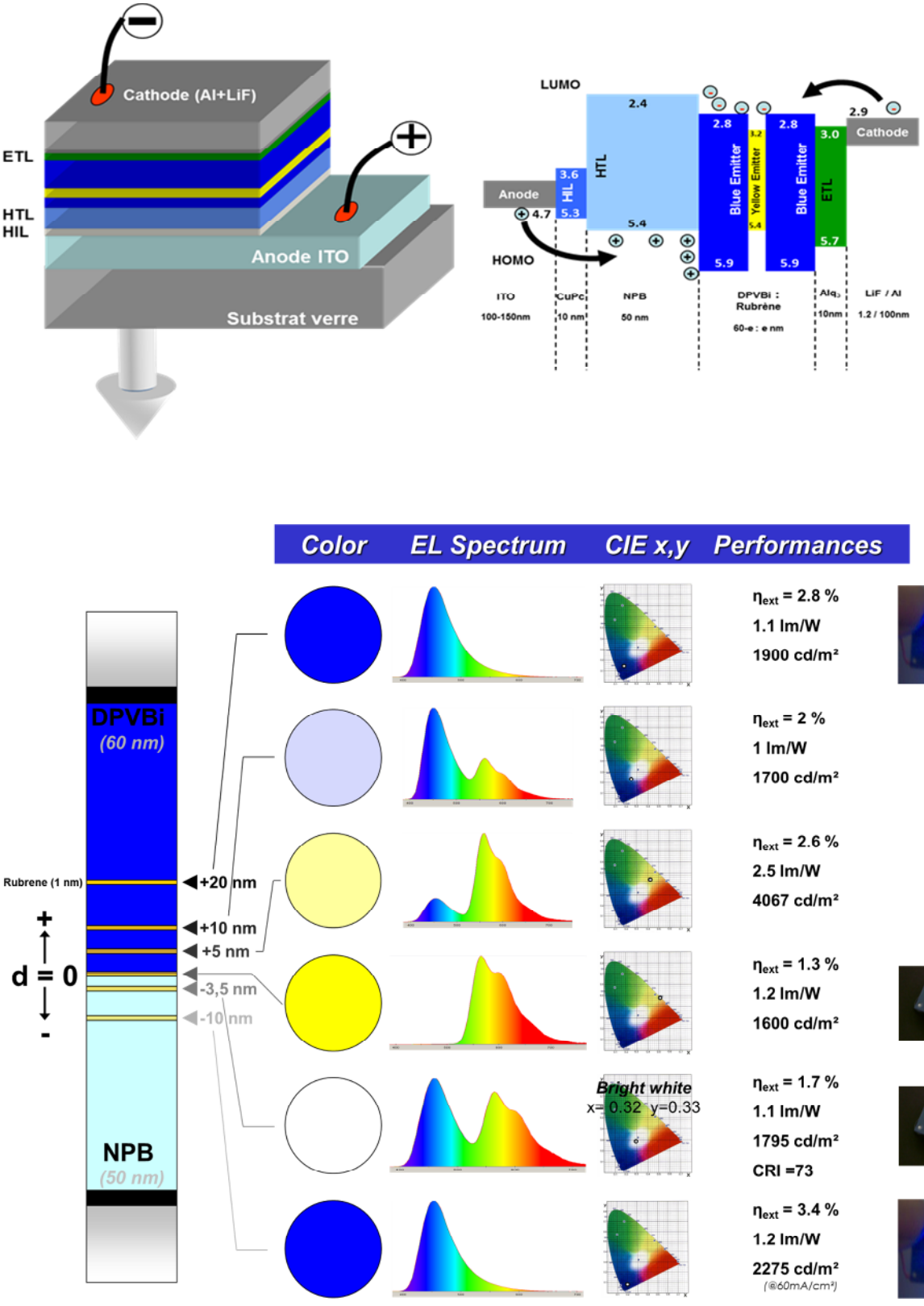


Figure 22 : en haut : structure utilisée pour mesurer la longueur de diffusion des excitons singulets dans le DPVBi. En bas : démonstration du contrôle de la couleur et de l'obtention d'une OLED blanche en jouant sur l'équilibre bleu/jaune, voir plus de détails dans [ACL 23]

Etude de la diffusion des excitons triplets dans les OLEDS

L'idée d'utiliser le concept présenté ci-dessus de « fine couche nanométrique mobile » peut être étendue pour mesurer des longueurs de diffusion d'excitons triplets cette fois. Notre motivation pour cette étude ne concernait au départ pas les OLEDs mais les lasers organiques : même si elle n'a pas pu être mise en œuvre, l'idée reste valable et je vais donc rapidement l'exposer.

Dans la quête vers la diode laser organique, de nombreux verrous sont maintenant bien identifiés (voir supra). L'un des principaux est lié aux interactions entre les porteurs de charges (polarons) et les excitons : ces deux espèces peuvent s'annihiler par couplage non radiatif si elles se retrouvent toutes deux concentrées au même endroit, ce qui est exactement ce qui se passe au niveau de la zone de recombinaison dans une hétérostructure organique de type OLED.

Notre idée pour contourner ce problème a été d'imaginer une structure où les excitons émissifs sont créés à un endroit où les polarons sont absents, ce qui permet de s'affranchir de l'annihilation polaron-exciton.

Rappelons que l'émission de lumière dans une OLED est une émission incohérente qui a lieu dans une microcavité formée de deux « miroirs » (la cathode métallique d'une part, l'interface ITO/verre d'autre part avec un contraste d'indice de l'ordre de 0.5) séparés d'une centaine de nm, une distance plus faible que la longueur de cohérence, quelle que soit la largeur spectrale y compris pour un spectre blanc. Le champ optique à l'interieur d'une OLED est donc fortement modulé[16] et il est important de positionner les ventres du champ optique au niveau de la zone de génération d'excitons, tandis que les nœuds seraient positionnés sur l'hétérojonction. Une séparation optimale de l'ordre de $\lambda/_{4n}$ est alors souhaitable, ce qui pour une émission dans le rouge et un indice moyen de 1.8 donne environ 80 nm. Il se trouve que c'est du même ordre de grandeur que des longueurs de diffusion rapportées pour des excitons triplets, qui peuvent a priori migrer beaucoup plus loin que leurs collègues singulets en raison de leur durée de vie considérablement plus longue[17]. Nous avons ainsi imaginé une structure telle que celle décrite sur la Figure 23 à gauche : à une distance $\lambda/_{4n}$ d'une hétérojonction idéale, où se forment les excitons (majoritairement triplets) on dispose une sous-structure qui va convertir ces excitons triplets non emissifs en singulets émissifs. Pour cela, on peut par exemple considérer un matériau phosphorescent qui capte les excitons triplets grâce à un transfert de Dexter, puis transfert son énergie à un émetteur fluorescent (qui joue le rôle du milieu laser) situé non loin par transfert de Förster.

Dans le cas hypothétique où des longueurs de diffusion biens supérieures à la centaine de nm pourraient être atteintes, une structure radicalement différente avait été rêvée, et est représenté Figure 23 à droite (le pompage a lieu au centre et on utilise la diffusion radiale des excitons pour venir exciter des modes de galerie).

---

[16] *Le calcul des champs optiques est capital pour la conception d'OLEDs, en particulier pour les OLEDs blanches car les variations du champ optique jouent un rôle important dans l'équilibrage souhaité entre les différentes parties du spectre. J'ai effectué ces calculs en prenant en compte la dispersion de tous les matériaux utilisés, ce qui nous a aidé à concevoir au mieux les structures d'OLEDs étudiées dans toutes nos publications.*

[17] *Les temps de vie des excitons singulets et triplets diffèrent communément de trois à six ordres de grandeurs (le temps de vie d'un exciton triplet varie de la µs à la ms - par ex 14 ms dans le CBP*[65] *- tandis qu'un exciton singulet a une durée de vie de l'ordre de la ns), et les diffusivités sont a priori différentes étant donné que les mécanismes diffèrent (les singulets sont susceptibles de migrer via les deux mécanismes de Förster ou de Dexter, alors que seule une migration de type Dexter est possible pour les triplets – hors matériaux phosphorescents.)*

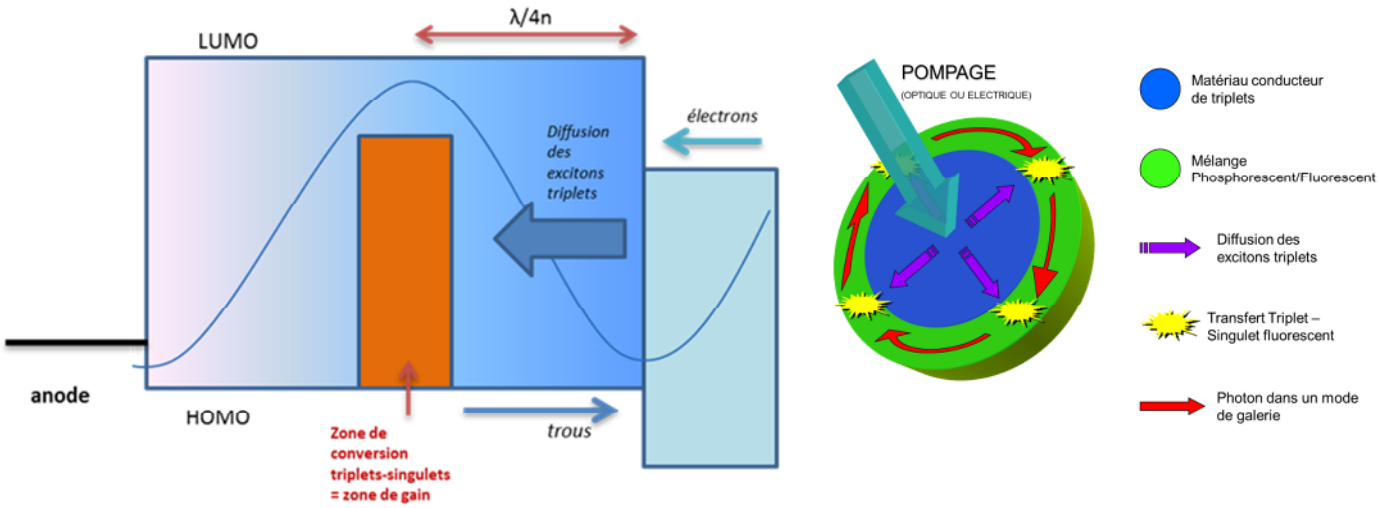


Figure 23 : structures de base envisagées pour séparer spatialement la zone d'accumulation des charges (au niveau de l'hétérojonction) et la zone de formation des excitons singulets. A gauche : structure basée sur une architecture d'OLED classique (injection des trous par la gauche et des électrons par la droite) ; à droite : structure basée sur une diffusion radiale et l'excitation de modes de galerie. La seconde structure suppose des longueurs de diffusion d'excitons supérieures aux longueurs d'onde optiques, ce qui est s'est avéré hautement spéculatif.

Ces structures ont uniquement été définies sur le papier, en éludant un certain nombre de difficultés technologiques ou physiques. Je ne suis pas certain qu'elles soient réalisables en pratique, et nous allons voir dans la suite que les longueurs de diffusion des excitons triplet sont en fait bien trop faibles pour pouvoir les mettre en œuvre.

Il est néanmoins intéressant de constater que ce genre d'idée a depuis quelques années été repris abondamment, que ce soit pour utiliser la diffusion des excitons triplets pour les éliminer et aller vers un laser continu [38], ou pour tirer parti de transfert énergétiques habilement choisis pour augmenter l'efficacité des OLEDs blanches [16].

Avant de pouvoir mettre en œuvre ces structures compliquées, il était de toute façon indispensable de mesurer expérimentalement la longueur de diffusion des excitons triplet, aucune mesure vraiment fiable n'étant rapportée dans la littérature (pour un matériau donné, quand plusieurs mesures sont disponibles, elles s'échelonnent sur plusieurs dizaines de nm...[18]). Parmi les matériaux classiques des OLEDs susceptibles d'être intéressants dans ce cadre, nous avons choisi le CBP (longueur de diffusion de 60 nm rapportée, mais sous pompage optique). Nous avons alors décidé de mesurer la longueur de diffusion des excitons triplet « en conditions réelles », c'est-à-dire sous pompage électrique dans une OLED en fonctionnement en utilisant la méthode développée pour les excitons singulets et décrite précédemment [ACL 23][ACL 22].

Afin d'aller plus loin et de proposer une étude complète, nous avons approfondi l'étude théorique de la diffusion des excitons grâce à l'apport d'Eduard Tutis, de l'Institut de Physqiue de Zagreb. Spécialiste du transport de charges dans les OLEDs, il a développé un modèle prenant en compte les phénomènes

[18] Récemment, il a été démontré lors d'une étude extensive que selon la méthode utilisée un écart d'un facteur 2 pouvait facilement être observé, toutes choses égales par ailleurs [66]. On peut facilement imaginer une plus grande dispersion pour des études menées dans des laboratoires différents, avec des matériaux différents, dans des conditions expérimentales légèrement différentes...

d'annihilation triplet-triplet (qui ont tendance à diminuer la longueur de diffusion effective) et l'influence de la couche « sonde ».

A partir de ce modèle et de nos données expérimentales obtenues avec la structure décrite Figure 24 nous avons été capables de mesurer une longueur de diffusion de 16 +/- 4 nm à bas courant, valeur qui chute à 8 nm lorsque l'intensité électrique augmente (voir l'article [ACL 18], reproduit en annexe, pour tous les détails).

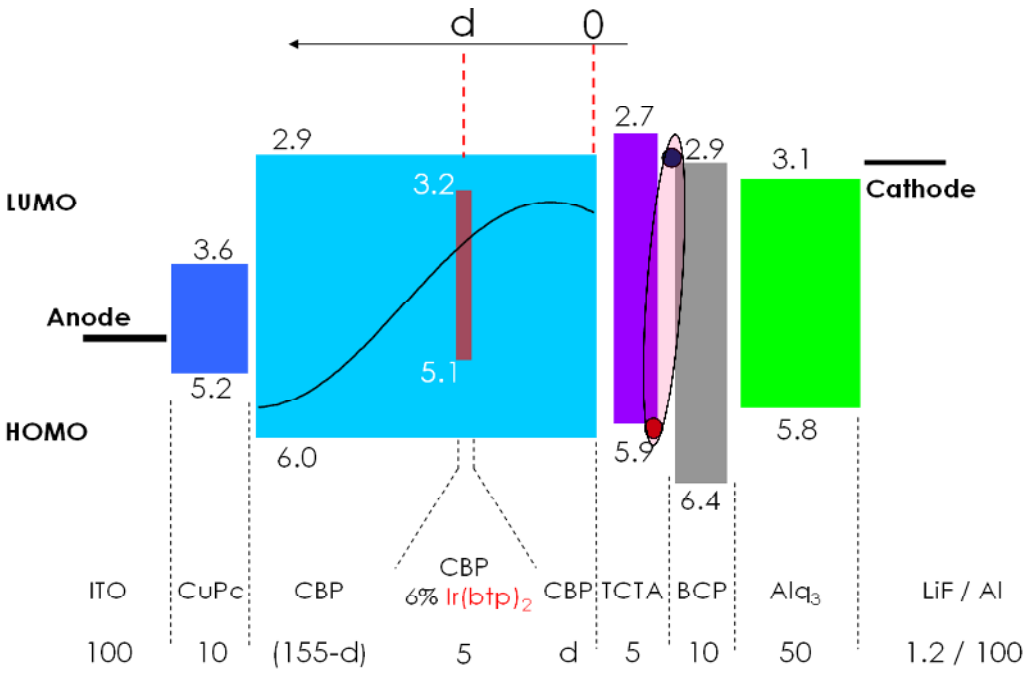


Figure 24 : structure utilisée pour la mesure de longueur de diffusion d'excitons triplets dans le CBP.

Il est évident que pour de si faibles mesures de longueurs de diffusion (confirmées par d'autres groupes par la suite[48], infirmées par d'autres : voir à ce sujet la revue très complète reprenant l'ensemble des mesures et méthodes de la littérature, à la fois pour les singulets et les triplets [49]), les structures que nous avions envisagées ne sont pas pertinentes. Cette étude nous a néanmoins permis de définir assez proprement, à la fois au plan expérimental et théorique, une méthode de mesure de longueur de diffusion en pompage électrique.

Mesure de gain dans les matériaux organiques

Nous quittons ici les structures de type OLEDs pour nous tourner plus franchement vers les lasers organiques, mais toujours côté caractérisation des materiaux.

Lorsque l'on cherche à déterminer si un matériau donné est potentiellement intéressant pour réaliser un laser, on s'intéresse naturellement à la valeur du gain optique que l'on peut obtenir : si ce dernier est supérieur aux pertes dans une cavité donnée on aura un effet laser, avec un seuil dépendant directement de la valeur du gain.

D'un point de vue théorique, le gain optique dépend des propriétés photophysiques du matériau (section efficace d'émission et inversion de population). Du point de vue pratique, la mesure du gain peut se faire de différentes façons : pour des matériaux organiques en couche mince, la méthode dite VSL (pour Variable Stripe Length) est bien adaptée. Le principe est le suivant (voir Figure 25) :

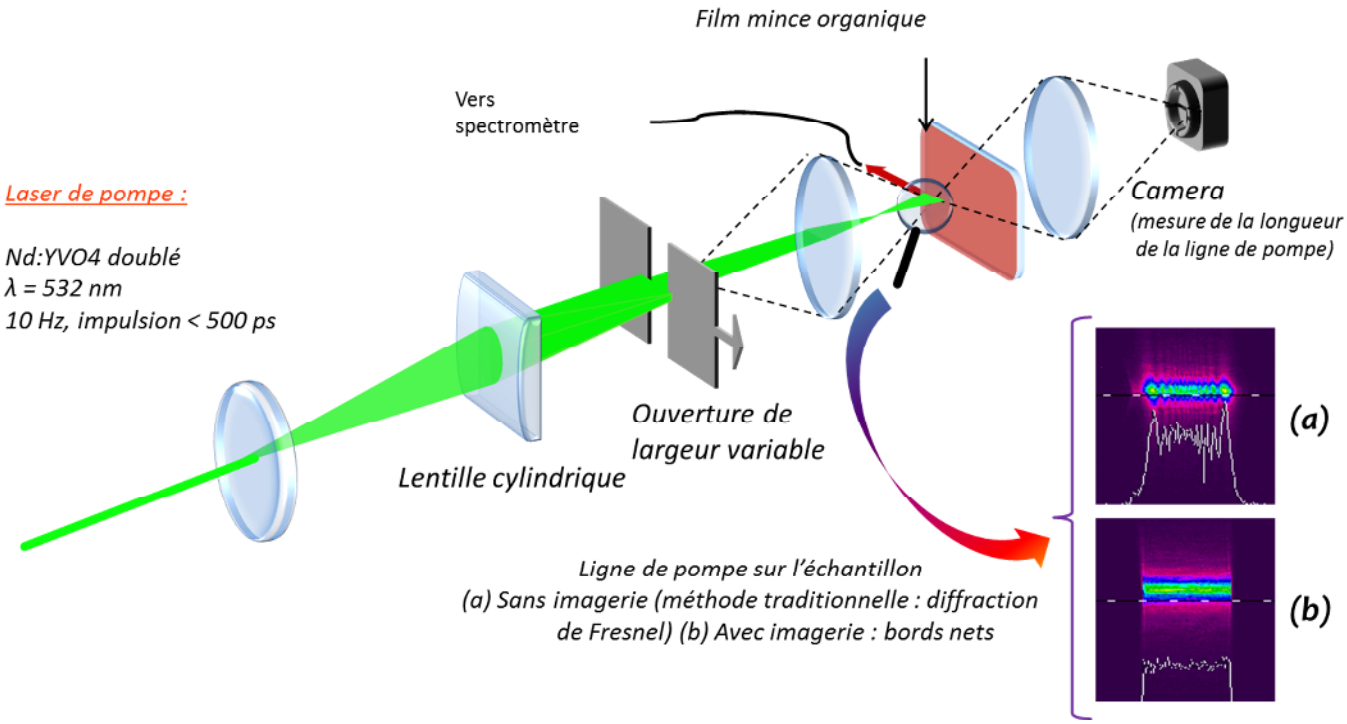


Figure 25 : schéma de l'expérience dite VSL (Variable Stripe Length) qui permet de mesurer des gains dans des films minces organiques en collectant l'émission spontanée amplifiée (ASE) sur le bord en fonction de la longueur de la ligne de pompe, et en comparant hors du régime de saturation du gain l'évolution I(L) avec la formule théorique qui permet de déduire directement le gain net petit signal modal g.

On éclaire avec une fine ligne de lumière (la pompe) de longueur L la couche organique, et on observe par la tranche la quantité d'émission spontanée amplifiée (ASE) recueillie lorsqu'on fait varier L. Le gain modal g_{mod} (on est en guide d'onde, il faut donc tenir compte de la géometrie du guide) est alors donné par :

$$I(\lambda, L) = \frac{A(\lambda) I_p}{g_{mod}(\lambda) - \alpha} \left[e^{(g_{mod}(\lambda) - \alpha) L} - 1 \right]$$

où α représente les pertes passives du guide et I_p l'intensité de pompe

En réalisant un ajustement des données expérimentales par cette formule, on remonte au gain modal si on est capable de mesurer les pertes par une autre méthode. Il faut néanmoins faire très attention lors de l'utilisation de cette technique, car de nombreux biais sont susceptible de brouiller l'analyse (prise en compte de l'allure gaussienne de la pompe et de la saturation du gain dans le modèle, collection non biaisée de la lumière...)[50]. Nous avons par exemple modifié la méthode classique en ajoutant un système d'imagerie intermédiaire pour s'affranchir des effets de diffraction de Fresnel.

Il faut garder à l'esprit, lorsque l'on veut comparer différents matériaux, que les gains ainsi obtenus n'ont de sens que pour une intensité de pompe donnée et une géométrie de guide optique bien définie (voir par exemple notre étude en collaboration avec l'ENS Cachan sur ce point [ACL 4]). Nous avons ainsi mesuré en particulier le gain dans le *fvin*, la molécule synthétisée par E.Ishow dont nous avons déjà parlé : les résultats (mesure du gain et obtention d'n effet laser) sont résumés dans [ACL 17], reproduit en annexe.

Etude de la polarisation de la lumière

L'étude de la polarisation de la *fluorescence* de composés pi-conjugués est un grand classique de l'analyse photophysique[51] : on peut en déduire un grand nombre de paramètres tels que l'orientation des molécules ou les interactions avec l'environnement. Lors de la thèse de Tatiana Leang (2012-2015), nous avons ainsi par exemple mis en évidence de façon quantitative l'influence de la concentration en molécules actives sur le taux de polarisation, via l'importance des phénomènes de type homo-FRET.

A contrario, la polarisation de la lumière laser émise par un laser organique est un sujet d'étude qui n'a pas excité les foules depuis longtemps. Si la polarisation des lasers à colorants liquides, dans les années 70, a été abondamment scrutée, mesurée et modélisée, ce n'était pas le cas des lasers solides, où les problématiques sont légèrement différentes puisque l'orientation des molécules est figée.

Nous avons participé à une étude en collaboration avec l'ENS de Cachan (thèse d'Iryna Gozhyk soutenue en novembre 2012) sur la polarisation de deux types de lasers organiques : les VECSOLs (Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Lasers, voir infra) et les microdisques [ACL 9]. On a pu montrer que la polarisation du laser dépend du résonateur, mais aussi et surtout de la polarisation de la pompe et du niveau dans lequel est pompée la molécule (S1 ou S2 ; l'émission se faisant toujours depuis un sous-niveau vibrationnel du niveau S1). Cette étude a été poursuivie dans la thèse de Tatiana Leang avec un focus particulier sur les VECSOLs, qui en raison de leur parfaite symétrie de révolution élimine tout effet de polarisation dû au résonateur. Nous avons ainsi pu quantifier l'influence de la pompe (longueur d'onde et polarisation) et du matériau (y compris la concentration en molécules actives) sur la polarisation finale du laser.

Ces études sur la polarisation des lasers solides organiques sont encore en cours, avec un article actuellement en rédaction.

***

Après ce résumé de nos activités plutôt orientées « amont » et « materiaux », je vais maintenant décrire la partie la plus appliquée de nos recherches, qui concerne exclusivement les lasers organiques solides.

C. ASPECTS « DISPOSITIFS » : LASERS ORGANIQUES

Les lasers organiques solides pompés optiquement ont maintenant une maturité suffisante pour se trouver au seuil des applications. En effet, s'il n'existe encore que très peu de systèmes commercialisés, la fiabilité et les performances affichées rendent ces sources potentiellement utiles pour un certain nombre d'applications nécessitant par exemple de disposer d'un faisceau cohérent largement accordable dans le visible, pour un coût réduit et pourvu qu'un fonctionnement impulsionnel et une énergie modeste soit acceptables.

Depuis que nous travaillons sur le sujet, nous avons toujours gardé à l'esprit l'aspect appliqué de cette recherche. Une des directions que nous avons suivi avec constance a été de mettre à profit notre culture de laseriste dans une communauté manquant de ce type de profil. Ainsi, nous nous sommes souvent appuyés sur des idées et des architures laser « classiques » (par exemple mises en œuvre dans les lasers à semiconducteurs inorganiques) pour les adapter aux lasers organiques, afin de rapprocher pas à pas ces derniers d'une utilisation potentielle en dehors des laboratoires spécialisés.

Jusqu'en 2010, le panorama des lasers organiques solides pouvait être décrit sous forme de deux grandes catégories, les lasers en films minces et les lasers massifs, chacune avec leurs avantages et leurs inconvénients (voir Figure 26).

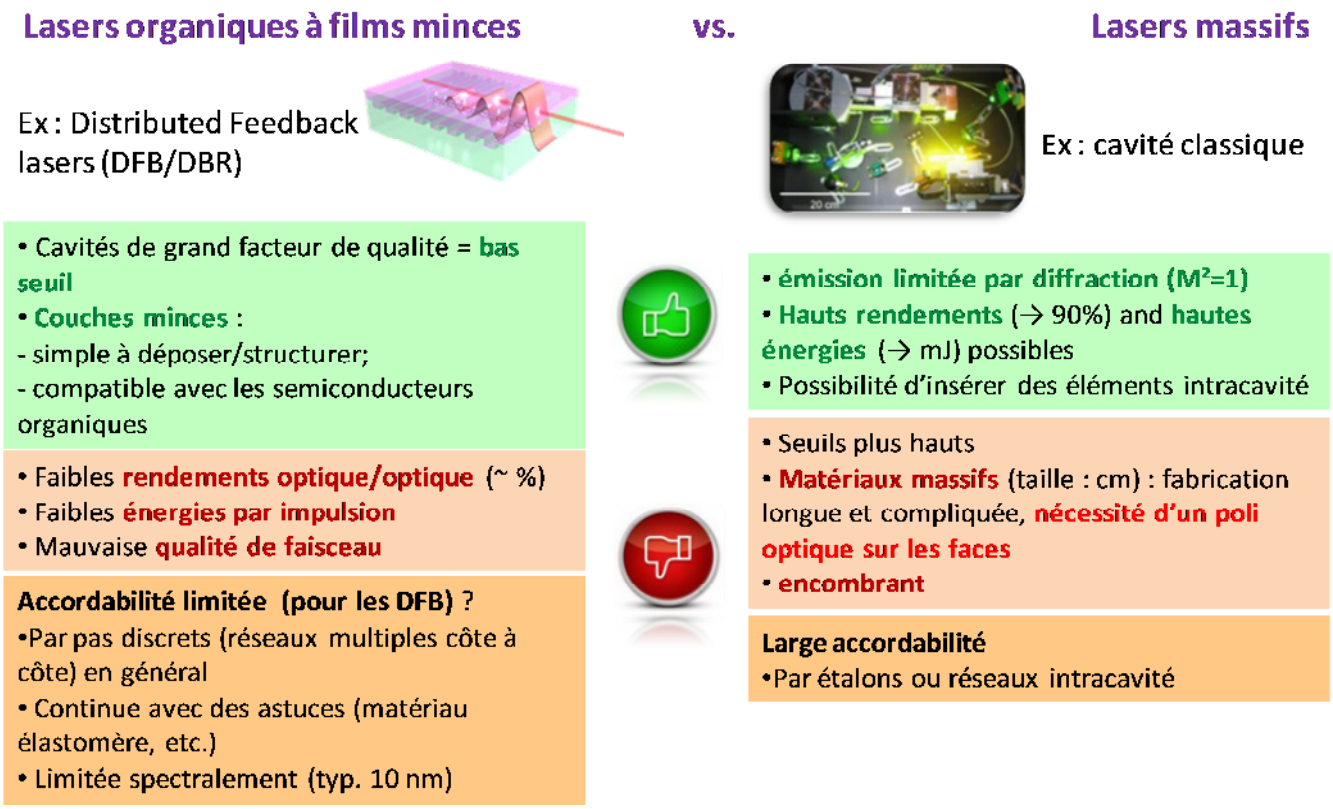


Figure 26 : Les deux grandes catégories de lasers organiques solides.

Il nous est apparu intéressant de regarder s'il était possible, point par point, de réunir les avantages des deux approches dans une seule structure qui en cas de succès pourrait réunir les propriétés suivantes (sans ordre de préférence) :

	Propriété	Commentaire
1	**Un faisceau laser utilisable**	C'est-à-dire idéalement limité par la diffraction, que l'on puisse propager et contrôler.
2	**Une énergie raisonnable**	Difficile à évaluer, cela dépend des applications : disons supérieure au µJ en tout cas.
3	**Une bonne efficacité optique-optique**	Ça ne fait jamais de mal.
4	**Une large accordabilité, continue, sur le visible voir l'UV**	Là encore, c'est un avantage clé des organiques : il faut le conserver et le pousser à son maximum.
5	**Une finesse spectrale importante**	Notamment pour les applications de spectroscopie.
6	**Un coût très bas et une fabrication simple, un laser compact.**	C'est un des points forts principaux des matériaux organiques, il est crucial de conserver cet avantage par rapport aux lasers cristallins par exemple.
7	**Une stabilité dans le temps la plus longue possible**	Evidemment.
8	**Des cadences élevées, allant jusqu'au continu (CW)**	Important pour certaines applications.

Table 1 : le laser organique solide parfait ?

Ce tableau nous servira de guide pour décrire les 7 années de recherches (2009-2016) que nous avons consacrées aux lasers organiques.

Pour essayer de progresser dans ces diverses directions, nous avons choisi de travailler uniquement sur les lasers en couche minces, seuls susceptibles de satisfaire les conditions de simplicité de fabrication qui sont cruciales du point de vue des applications, et du nôtre car nous voulions être capables de réaliser nous-même nos lasers (ce qui n'aurait pas été le cas avec des procédés sol-gels par exemple, nécessaires à la réalisation d'échantillons massifs et qui nécessitent des compétences physico-chimiques qui nous sont étrangères). Dans cette catégorie, l'immense majorité des dispositifs publiés sont des architectures en guide d'onde avec une cavité distribuée (DFB) : afin de remédier à ses défauts intrinsèques (voir Figure 26), nous sommes partis dans une direction complétement différente pour le design de notre résonateur.

NB : Pour éviter de surcharger inutilement ce manuscrit et de vainement paraphraser les publications correspondantes, je résumerais ici brievement chaque action en renvoyant systématiquement vers les publications reproduites et commentées en annexe pour plus de détails.

Une nouvelle architecture : le laser organique à cavité verticale externe (VECSOL)

Points de la table 1 concernés :

L'idée que nous avons proposé en 2007 (ANR Jeunes Chercheuses/Jeunes Chercheurs « Bachelor ») est d'adapter aux lasers organiques une architecture laser bien connue dans le milieu des lasers inorganques, le VECSEL (Vertical External cavity Surface-emitting Laser).

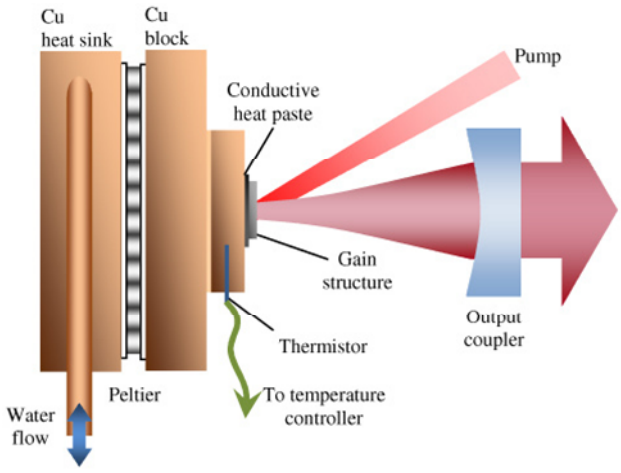


Figure 27 : Exemple de VECSEL basé sur une puce semi-conductrice (tiré de A.Khadour et al., Opt. Express 18, 19902-19913 (2010))

Comme on peut le voir sur la Figure 27, un des interêt des VECSEL pour les lasers inorganiques est leur capacité à evacuer efficacement la chaleur, en raison de la géométrie particulière du système : le milieu à gain est très fin, et peut être posé en contact avec un bon radiateur (bloc de cuivre ici par exemple relié à un élément Peltier). C'est donc une structure très bien adaptée aux milieux organiques, qui par nature se déposent sous forme de couches minces[19].

Par rapports aux structures guidées de type DFB, on ajoute également deux avantages majeurs :

- une cavité plan concave externe, qui permet de définir un mode laser proprement (à comparer avec l'extraction de la lumière via diffraction sur le réseau pour les structure DFB d'ordre 2 standard) et donc de disposer d'un faisceau *a priori* limité par la diffraction.

- Un pompage longitudinal, qui promet une efficacité optique-optique accrue (en vertu du recouvrement optimal du spot de pompe et du mode laser) et potentiellement une montée en puissance par accroissement de la taille du spot de pompe (à densité de puissance crête constante, donc sans accélérer la dégradation).

---

[19] *On verra dans la suite que les effets thermiques ne jouent pas un grand rôle finalement dans les performances des lasers organiques. C'est une information dont nous ne disposions pas au moment de proposer cette structure, et il n'est pas dit que dans un futur peut être un peu lointain des lasers quasi-CW ou CW soient impactés par une charge thermique importante : cela conférera un avantage de plus au VECSOL.*

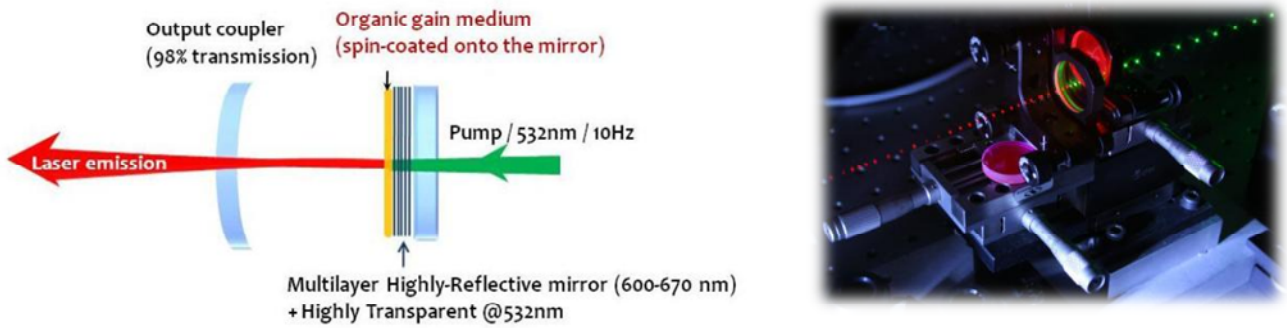


Figure 28 : structure du VECSOL.

En contrepartie de ces avantages, le VECSOL présente un inconvénient majeur : avec une fine couche classiquement déposée par spin-coating (de l'ordre du micron ou moins d'épaisseur), l'absorption de la pompe est trop faible avec les niveaux de dopage (autour de 1% ou moins) qui nous sont imposés par le quenching (voir les paragraphes correspondant). Dans le domaine des lasers inorganiques, la soluton a ce problème a été trouvée en réalisant de multiples passages du faisceau de pompe dans la zone de gain grâce a des systèmes optiques sophistiqués (principe du « thin disc »). Pour nous ce sera plus simple : après calcul, il est nécessaire de disposer d'une couche d'environ 20 µm d'épaisseur pour parvenir à absorber 80% de la puissance de pompe pour les colorants usuels que nous utilisons (Rhodamine, Pyrromethène, DCM, Coumarine...). Ce n'est pas trivial car c'est une épaisseur inhabituellement élevée pour le dépôt à la tournette, mais c'est réalisable en jouant sur la viscosité du polymère. On voit ici l'avantage que confère aux matériaux organiques leur très grande facilité de mise en forme.

La structure proposée est définie Figure 28. Nous avons choisi comme matériau une couche de poly (methyl methacrylate) (PMMA) assez visqueux, dopée avec 1% de Rhodamine 640 (émission dans le rouge, bonne absorption à 532 nm qui est la longueur d'onde de notre laser de pompe – un laser Nd :YAG doublé en fréquence). En utilisant ce PMMA spécifique, il est possible de réaliser par spin-coating des couches de 18 µm d'épaisseur, bien adaptées à notre géométrie. Ces couches sont déposées sur un miroir commercial plan haute réflexion (HR) dans le rouge et haute transmission (HT) à 532 nm. La cavité est fermée par un coupleur de sortie concave (R entre 80 et 99 %, au choix, rayon de courbure de 200 mm).

Les premiers résultats obtenus avec cette structure, dans le cadre de la thèse de Hadi Rabbani-Haghighi, ont été publiés dans [ACL 15], reproduit en annexe. Nous avons confirmé les avantages espérés, à savoir qualité de faisceau (M^2=1) et efficacité (de l'ordre de 60% de rendement optique-optique [OUV 1][ACL 11], ce qui est un record pour ce type de laser) – voir Figure 29. La puissance de sortie, quelques µJ, reste modeste mais une montée en puissance est possible : nous avons obtenu un même taux de dégradation pour des énergies de pompe différentes correspondant à la même densité d'énergie.

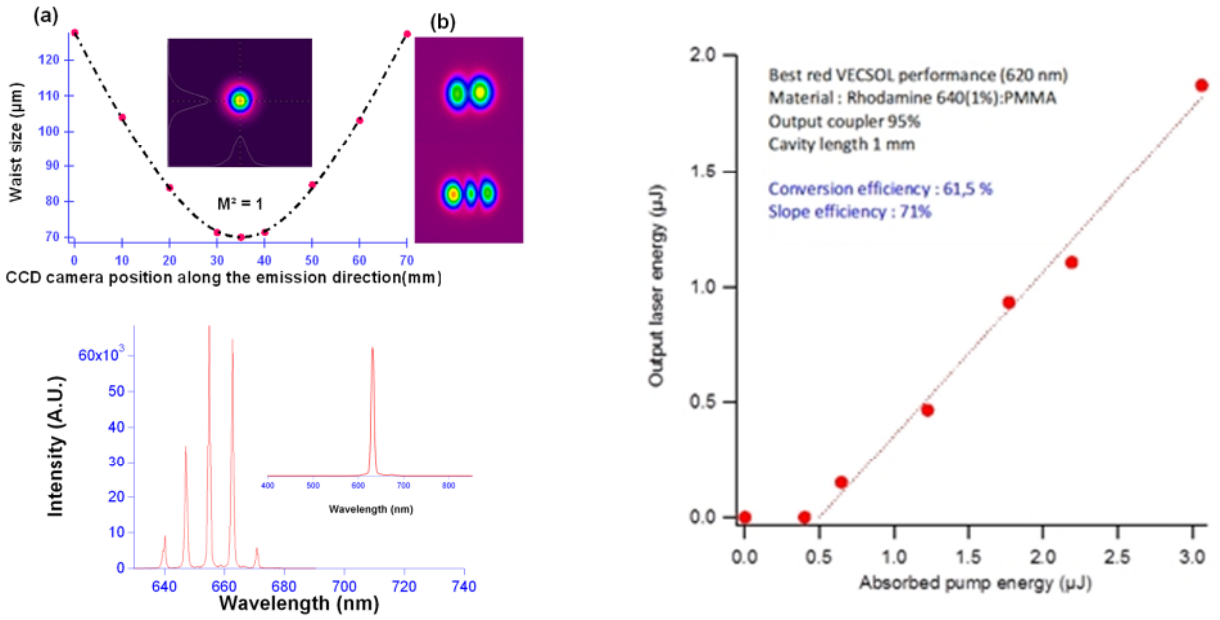


Figure 29 : en haut à gauche : Profil du faisceau de sortie du VECSOL et mesure du M^2 (en insert : autres modes transverses obtenus via un léger désalignement de la cavité) ; en bas à gauche : spectre du VECSOL avec une couche de 18 µm d'épaisseur (en insert, spectre mono-pic obtenu en résuisant l'épaisseur à 2 µm). A droite : efficacité du VECSOL pour un coupleur de sortie otimisé de R=95% et une cavité ultra-courte.

Le spectre laser est constitué de plusieurs pics (Figure 29) correspondants aux modes du Fabry-Perot formé par la couche organique elle-même. L'ensemble des pics peut être déplacé en jouant sur les variations d'épaisseur de la couche lorsqu'on se déplace vers les bords de l'échantillon (c'est un effet du spin coating avec un polymère très visqueux que d'avoir une épaisseur plus grande en bordure), ce qui donne accès à une accordabilité, certes limitée.

La durée de l'impulsion de pompe joue un rôle prépondérant dans les performances : le temps de création de l'impulsion dans une cavité longue de quelques cm est de l'ordre de la ns, c'est-à-dire comparable à la durée des impulsions de pompe. Nous avons mené des études avec trois lasers de pompe (0.5 ns, 7 ns, et 25 ns de durée d'impulsion) : le rendement de conversion augmente quand on augmente la durée d'impulsion de pompe et quand on raccourcit la cavité, ce que l'on peut très bien modéliser avec les équations de dynamique des lasers à 4 niveaux (voir [ACL 11] ou [OUV 1] pour plus de détails).

Extension vers l'UV : le VESOUL

Point de la table 1 concerné :

Les lasers organiques solides permettent d'émettre n'importe quelle longueur d'onde couverte par un des colorants organiques disponibles sur le marché (il en existe des centaines, et chacun couvre environ 40 nm). Cependant, cette gamme très large reste bornée au visible « large », entre 350 nm et 900 nm typiquement.

Du côté de l'infrarouge, cette limite s'explique par le fait que l'émission de lumière devient très fortement concurrencée par les désexcitations non radiatives à mesure que le « gap » diminue, et par la longueur effective

de conjugaison des molécules organiques qui en pratique est limitée à une fraction de la chaîne polymère [OUV 1].

Pour l'ultraviolet, les raisons sont fondamentalement différentes et principalement liées à la dégradation : un matériau émettant dans l'UV doit absorber des photons encore plus énergétiques, susceptibles de directement casser les liaisons chimiques et créer des radicaux très réactifs. Il existe cependant un intérêt certain pour les lasers accordables dans l'ultraviolet (notamment en biologie), ce qui nous a motivés à trouver des astuces pour contourner ce problème.

Pour ce faire, nous avons tiré parti de la géometrie spécifique du VECSOL, qui nous permet de disposer :

i) d'une cavité ouverte, centimétrique, dans laquelle on peut insérer des éléments variés et où l'on peut choisir les transmissions spectrales des miroirs avec soin.

ii) d'un fonctionnement impulsionnel efficace, c'est-à-dire produisant une densité de puissance intracavité assez élevée (puissance de l'ordre du kW crête et faisceau limité par la diffraction)

iii) de suffisamment de lettres pour produire un acronyme ridicule, promesse de financements plus aisés.

Ces ingrédients (surtout i) et ii)) permettent d'envisager sereinement la réalisation d'un doublement de fréquence intracavité pour passer d'un laser accordable dans le rouge par exemple (émission vers 660 nm, pompage dans le vert à 532 nm) à un rayonnement accordable dans l'UV autour de 330 nm.

Nous avons donc voulu voir VESOUL (*Vertical External-cavity Surface-emitting Organic Ultraviolet Laser*) : ce dispositif est décrit sur la Figure 30.

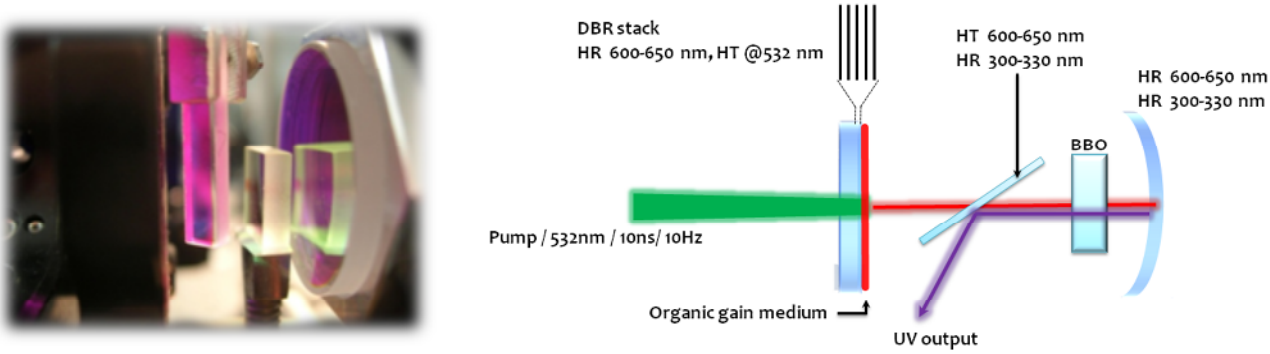


Figure 30 : schéma du VESOUL, un VECSOL doublé intracavité. A gauche, photo du système en vue latérale.

Nous avons simplement utilisé un cristal de BBO (bêta-borate de baryum) inséré dans une cavité HR pour le rayonnement laser (rouge), et ajouté une lame dichroïque (HT rouge, HR UV) permettant d'extraire le faisceau UV et dans le même temps d'éviter qu'il ne vienne frapper le matériau organique (pour ne pas dégrader la photostabilité du système).

Les résultats obtenus sont rassemblé dans [ACL 13] reproduit en annexe. Un rayonnement accordable a été démontré entre 309 et 322 nm, avec une énergie de 1 µJ à 315 nm. Les longueurs d'onde atteintes sont les plus basses obtenues avec un laser organique à film mince, car jusqu'à présent aucune autre structure de laser organique ne permettait de mettre en œuvre un doublement intracavité.

Une meilleure finesse spectrale grâce à un réseau de Bragg Volumique : le VECSOLOV

Point de la table 1 concerné:

Les architectures laser adaptées aux films minces organiques (microcavités, lasers à rétroaction distribuée, etc.) produisent typiquement des spectres de largeur superieure ou égale à 0.1 nm, valeur notoirement trop grande pour de nombreuses applications spectroscopiques. Le pompage se fait obligatoirement sous forme d'impulsions ns (à cause des états triplets dans les molécules organiques), ce qui explique en partie que le spectre obtenu soit large : néanmoins, on se retrouve largement au delà de la limite de Fourier. Cela s'explique en premier lieu par un temps de vie des photons dans la cavité (inversement proportionnel à la largeur spectrale du laser :$\tau_{cav} = \frac{1}{2\pi.\Delta\nu}$) très faible, de l'ordre de la ps, en raison soit de cavités trop courtes (microcavités) soit de pertes réparties trop grandes (DFB)[20]. L'utilisation d'une structure à cavité verticale externe telle que le VECSOL permet de résoudre ce problème, car la longue cavité fournit une résonance naturellement étroite. Cela se fait au prix d'un fonctionnement naturellement très multimode (les spectres d'émission du VECSOL montrent des pics relativement larges, qui sont en fait composés de nombreux pics très fins correspondant aux modes de la cavité centimétrique non résolus par nos spectromètres). Il est donc nécessaire d'ajouter un filtre spectral intracavité, qui doit être extrêmement sélectif étant donné que la compétition entre modes n'a pas le temps de s'installer dans les lasers organiques en raison de la brieveté des impulsions, et est donc particulièrement inefficace.

Cette étude a démarré grâce à la rencontre, lors d'un séminaire donné par Sébastien Chénais à Orlando, avec l'équipe de George Venus, Ivan Divliansky et Leonid Glebov au CREOL (University of Central Florida, Orlando) en février 2012. Cette équipe a basé sa réputation sur la maitrise de la fabrication depuis plus de 20 ans de miroirs de Bragg volumiques (VBG pour *Volumic Bragg Gratings*), et est toujours à la recherche d'applications nouvelles pour ces composants. Certains VBG présentent la particularité d'être extrêmement sélectifs spectralement (35 pm FWHM) et angulairement (environ 20 mrad FWHM). Ils peuvent donc, utilisés comme coupleurs de sortie dans une structure VECSOL de quelques mm de long, sélectionner un seul des pics de la cavité (voir Figure 31).

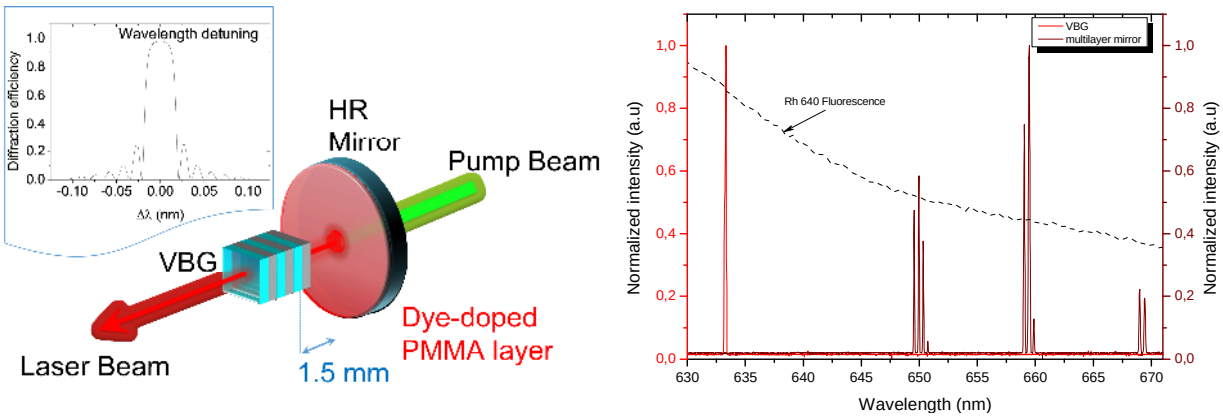
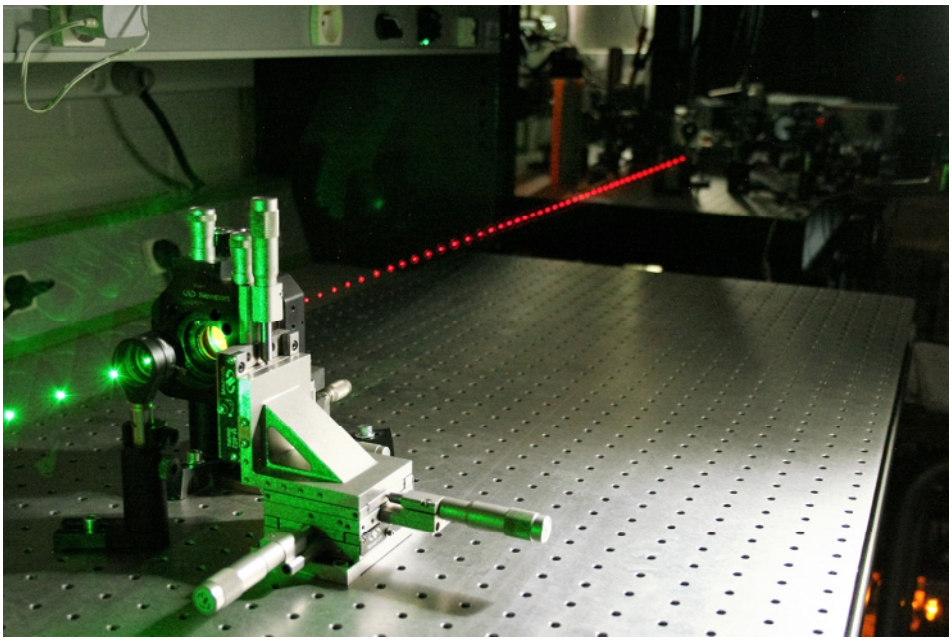


Figure 31 : à gauche : montage expérimental (insert : réflectivité spectrale du VBG). A droite : spectre du VECSOL classique (sur la droite de la courbe) et du VECSELOV (en rouge à gauche, ici avec une largeur limitée par le spectromètre).

[20] *Les raisons pour lesquelles les architectures standard (DFB, microcavités…) ne peuvent pas être plus fines spectralement sont décrites en détails dans [ACL 3].*

Cette architecture, nommée en interne VECSOLOV (*Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Laser Optimized by a Vbg*) en clin d'œil à nos partenaires slaves, nous a permit de démontrer un laser ayant une finesse spectrale de 26 pm (200 MHz) : pour mesurer cette valeur évidemment inaccessible pour notre spectromètre, nous avons utilisé un interféromètre de Michelson permettant de remonter à la longueur de cohérence – ici plus d'un mètre – à partir de la mesure de l'évolution de la visibilité des franges en fonction du délai optique. Cela correspond à 4 fois la limite de Fourier, avec un laser de pompe de 20 ns de durée d'impulsion. Nous avons aussi montré qu'avec un laser de pompe produisant des impulsions plus courtes (0.4 ns) on obtient des impulsions lasers limitées par transformée de Fourier (largeur FWHM = 1.25 pm ou 900 MHz).



Pour explorer les limites en termes de finesse de raie, nous avons pompé le laser avec une diode laser dont la durée des impulsions est variable. La durée de l'impulsion laser est limitée à 100 ns par les états triplets, et la longueur de cohérence maximale obtenue est de 2.5m, soit une largeur spectrale de 80 MHz. Il est également possible de rendre le laser accordable sans difficulté d'alignement en réalisant un VBG à dérive de fréquence transverse, réalisé par interférence de deux ondes sphériques. Le réseau utilisé ici a une efficacité de diffraction de 99 % à 610 nm et une dérive transverse de 60 pm/mm. Une accordabilité sur 3 nm a été obtenue avec une finesse spectrale atteignant 40 MHz (longueur de cohérence : 5 m). La puissance crête de sortie est de l'ordre de la centaine de Watts. Les largeurs spectrales obtenues sont plus petites de 3 ordres de grandeur que dans les autres lasers organiques solides à film mince, et typiquement 1 ordre de grandeur inférieures à celles des lasers à colorant liquides ou solides massifs. La largeur de raie reste cela dit 10 fois supérieure à la limite de Fourier, une déviation qui peut être correctement expliquée par les effets thermiques dûs au laser de pompe.

Ce travail, publié dans *Light* [ACL 3], ouvre des perspectives d'applications nouvelles pour ce type de lasers, dans les domaines de l'holographie dynamique, de la mesure cohérente, ou de la spectroscopie à haute résolution par exemple. Dans ce dernier cas, la possibilité de réaliser des VBG à pas variable dans la direction transverse permet d'envisager des sources visibles de grande finesse spectrale et accordables, à l'image des traditionnels lasers à colorant mais avec un gain colossal en termes d'encombrement et de facilité d'utilisation.

Il est aussi intéressant de noter que si l'on utilise la sélectivité angulaire comme discriminant entre le mode fondamental et les modes d'ordre élevé, on peut obtenir un faisceau limité par diffraction ($M^2=1$) y compris dans une cavité plan-plan *a priori* instable (non stabilisée par lentille thermique ou autre).

Plus compact et moins cher : Le projet VECSPRESSO

Points de la table 1 concernés :

Lors de nos présentations, articles et projets (et dans ce manuscrit), nous répètons à longueur de transparents et de pages que les lasers organiques solides sont idéaux pour certaines applications, car ils sont peu chers, faciles à fabriquer et accordables sur tout le domaine visible. Dans le cadre de nos activités « appliquées », nous avons cherché à pousser au bout le raisonnement en essayant réellement de faire un produit commercial à partir de notre laser VECSOL.

Notre projet, baptisé « VECSPRESSO » – on comprendra bientôt pourquoi - est donc une proposition de laser largement accordable dans le spectre visible voire UV à très faible coût (au moins un ordre de grandeur moins cher que « la concurrence »). Les sources laser accordables dans le domaine UV-visible correspondent en effet à un besoin de plus en plus fort dans la communauté des utilisateurs de lasers. De nombreuses applications en biophotonique (microscopie de fluorescence, cytométrie en flux, ...), en télédétection et en spectroscopie de manière générale, nécessitent une excitation sélective à une ou plusieurs longueurs d'onde ajustables. Récemment on a pu constater le succès commercial et la dissémination rapide des sources à supercontinuum, qui malgré leur prix élevé ont représenté pour beaucoup une alternative enfin accessible et « presse-bouton » aux traditionnels OPO ou lasers à colorant, en offrant la densité de puissance et la cohérence spatiale qu'on ne peut attendre d'une lampe filtrée. Néanmoins, que l'on parle de lampes ou de sources à supercontinuum, la luminance spectrique (en $W/m^2/sr/nm$) est faible et ces sources ne sont souvent pas adaptées si l'application visée nécessite un spectre étroit (< 10 nm). Cette « brillance » peut bien sûr facilement être obtenue avec un laser, mais sans accordabilité et pas toujours à la longueur d'onde souhaitée.

On sent ici le potentiel des lasers solides organiques, capable d'allier accordabilité et densité de puissance raisonnable sur tout le domaine visible (qui plus est pour un coût réduit). Pourtant, ils n'ont à ce jour pas encore atteint le marché, essentiellement en raison d'une photostabilité dans le temps trop faible : qui voudrait acheter un laser qui ne serait plus utilisable au bout de quelques mois au mieux ?

Nous avons proposé en 2012 une solution un peu iconoclaste, consistant à prendre à contre-pied cette difficulté : au lieu d'essayer, au prix d'une complexité de structure et d'un coût élevé, de faire des lasers stables et robustes, nous proposons de tirer parti du très faible coût des matériaux organiques en couches minces pour « assumer » leur faible durée de vie et en faire des milieux à gain en forme de « capsules» *jetables ou interchangeables*[21]. Il existe des centaines de matériaux organiques émettant dans le visible, et chacun peut être accordé sur une quarantaine de nanomètres : tout le spectre visible peut ainsi être couvert à volonté. Il existe par ailleurs depuis peu des techniques industrielles très fiables pour réaliser des couches minces organiques sur de grandes surfaces à des prix de fabrication négligeables, comme l'impression jet d'encre ou l'enduction à rouleau.

[21] *D'où le VESCOL à capsules jetables rebaptisé VECSPRESSO en référence au célèbre système Cloonesque de machines à café.*

Un laser commercialisé sur un tel modèle pourrait donc tout aussi bien fournir une réponse à un besoin spécifique exprimé par un utilisateur pour une ou plusieurs longueurs d'onde précises non conventionnelles, mais sans les coûts associés à un développement spécifique pour chaque application, ou bien répondre à des besoins de flexibilité en longueur d'onde.

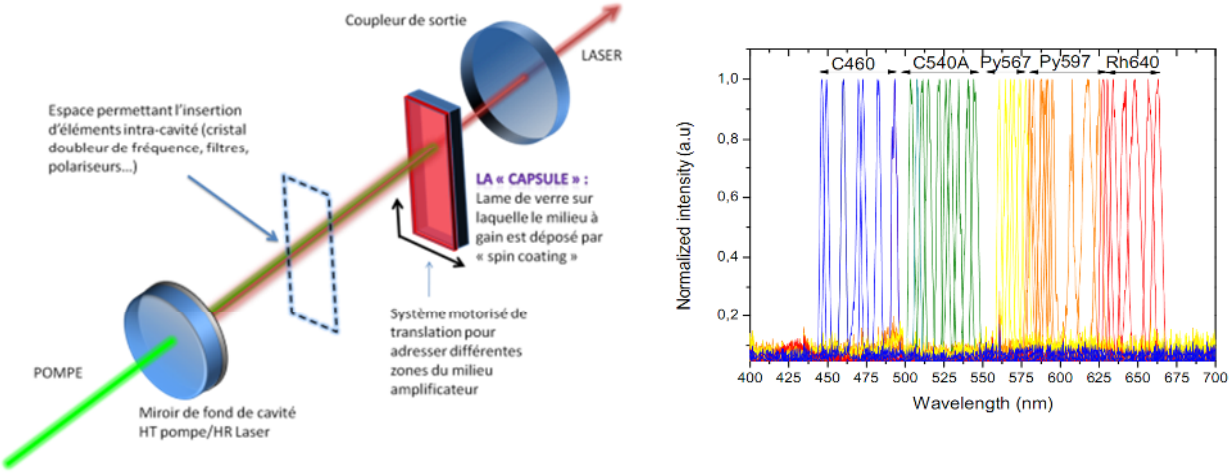
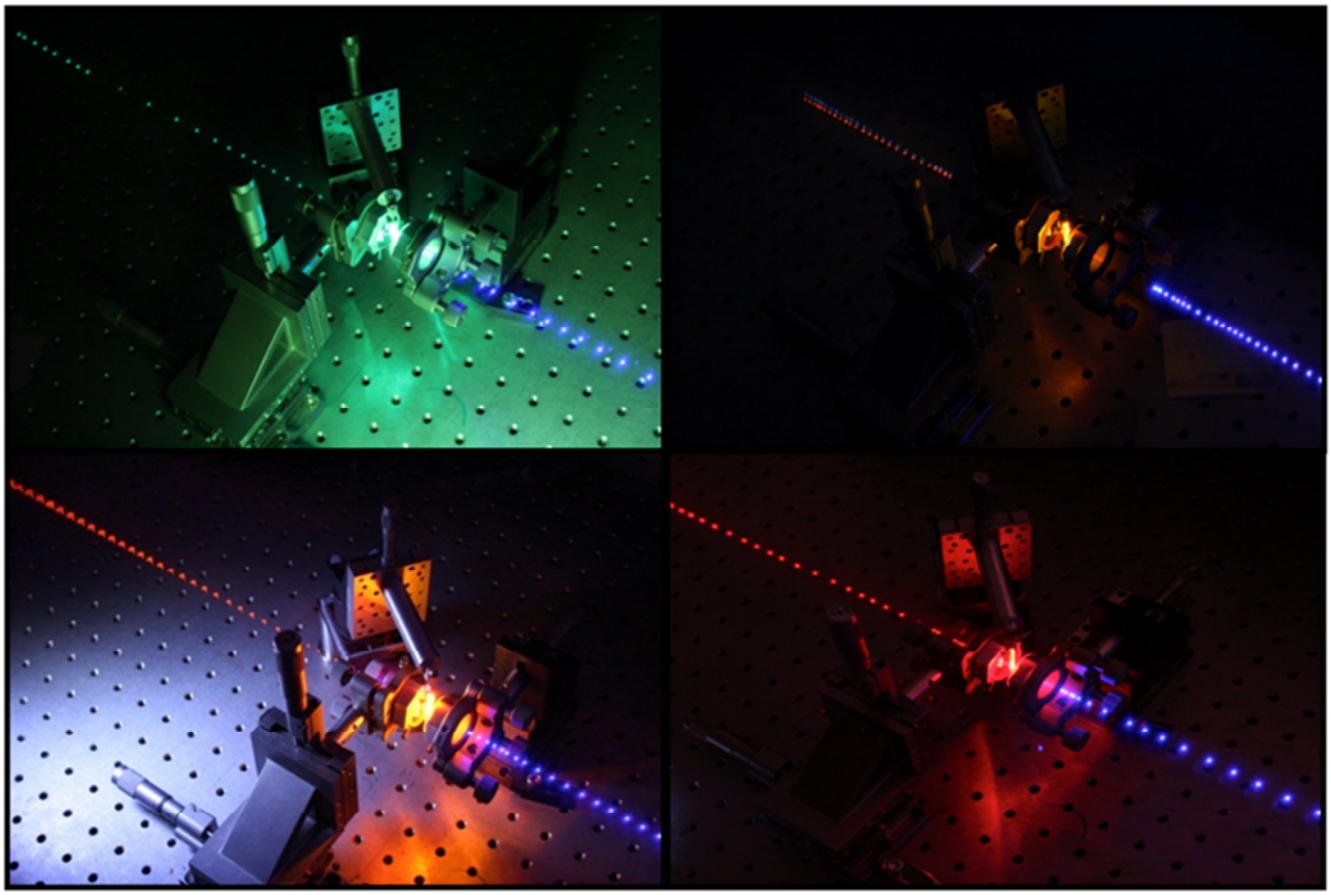


Figure 32 : à gauche, schéma de principe du VECSPRESSO. A droite : spectre obtenu avec 5 capsules et un pompage à 355 nm.

Le concept repose sur nos travaux sur les VECSOLs, légèrement modifiés (voir Figure 32 à gauche) de manière à rendre la capsule de gain indépendante du reste de la cavité en déposant le materiau actif non plus sur le miroir mais sur une simple lame de microscope. On peut ainsi jeter cette « capsule » après usage (c'est-à-dire quand on l'a complétement dégradée ou quand on veut changer de gamme de longueur d'onde) car son prix est estimé à moins d'un euro (en fabrication « labo », bien sûr beaucoup moins à grande échelle). On s'affranchit également de l'étalon Fabry-Perot parasite formé par les interfaces miroir/couche et couche/air qui nous donnait un spectre « multi-pics » : on dispose maintenant, grâce à l'utilisation d'une seconde couche polymère distincte (un simple film de PMMA non dopé, de 2 µm d'épaisseur, autosupporté, et qui ne se dégrade pas) d'un spectre « monopic » et d'une accordabilité continue et contrôlée par rotation de l'étalon. Grâce à l'utilisation de 5 capsules différentes, nous avons ainsi obtenu une accordabilité de 440 nm à 670 nm (voir Figure 32 droite et [ACL 7]).



Pour aller plus loin dans le « bas-coût » réel, nous avons étudié deux pistes, l'une sur les matériaux, l'autre sur la source de pompage.

- Aspect « matériaux » : impression jet d'encre

Le dépôt des couches minces par spin-coating donne un résultat parfait (planéité, contrôle de l'épaisseur, facilité de réalisation), mais possède une limite : on ne peut déposer sur une capsule qu'une seule couche, d'un matériau donné. Nous avons imaginé qu'il serait intéressant de disposer côte à côte différents matériaux, afin de pouvoir facilement et surtout rapidement changer de longueur d'onde sans changer de capsule. Pour cela, une technique très en vogue dans le domaine de l'électronique organique s'impose : le dépôt par jet d'encre.

Cette technique, en plus d'être facilement industrialisable et donc de potentiellement pouvoir encore réduire les coûts, est spatialement résolue : on peut disposer un nombre arbitraire de gouttes d'encre fonctionnalisée par l'ajout de colorant laser sur une capsule donnée, pour former ce que l'on peut appeler des « pixels laser » (voir Figure 33).

Pour mettre en œuvre ce projet, nous nous sommes associés à Sébastien Sanaur, de l'école des Mines de St Etienne/Centre de microélectronique de Provence à Gardanne, qui maitrise cette technique. Nous avons pu montrer qu'en utilisant une encre commerciale[22] (surtout connue dans le monde du graphisme) dopée avec des colorants classiques (Rhodamine, Pyrromethene) il était possible d'imprimer des pixels d'excellente qualité optique (transparence et qualité de surface notamment). Nous avons ensuite réalisé des lasers avec ces pixels, qui fonctionnent aussi bien que nos lasers habituels [ACL 2].

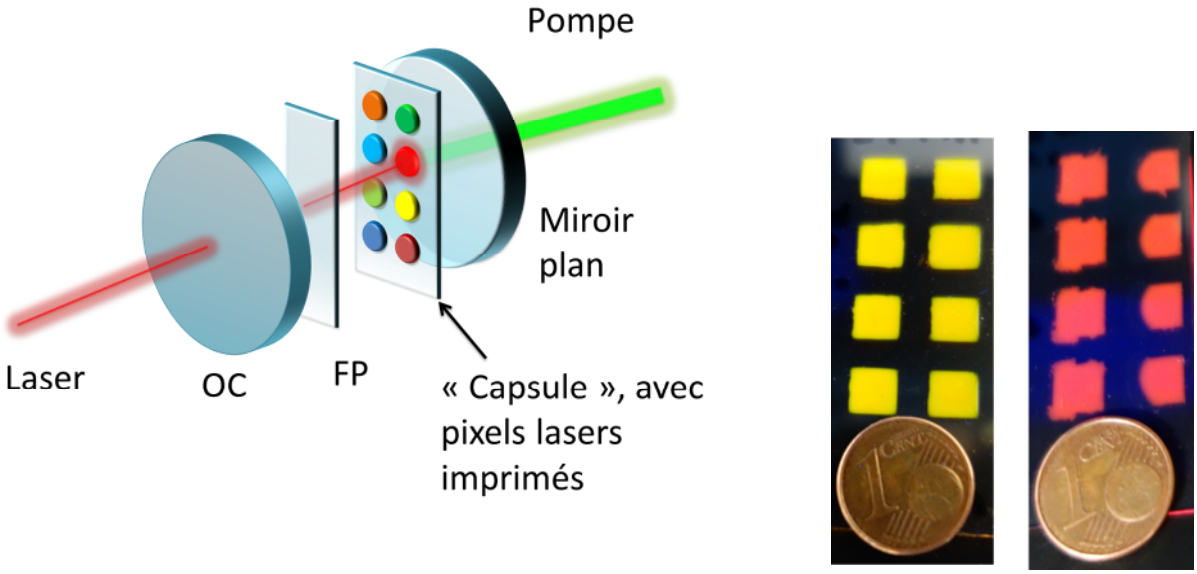


Figure 33 : Vecspresso « pixelisé »

- Aspect « laser de pompe » : démonstration du pompage par diode.

La mise en avant systématique du « bas-coût » des lasers organiques, y compris par nous, relève souvent du mensonge par omission : certes les materiaux et les cavités sont très peu chers, mais le laser de pompe est généralement un laser solide doublé ou triplé en fréquence, assez onéreux (disons plus de 10 k€). Un passage obligé pour pouvoir honnêtement annoncer un laser « bas coût » est donc la recherche de sources de pompage beaucoup plus abordables.

L'utilisation de diodes lasers (voir de LEDs) pour pomper des lasers organique est récente mais pas à strictement parler nouvelle [52][53]. Néanmoins étant donné la faible luminance des diodes jusqu'à présent seules des architectures à très bas seuil avaient pu être démontrées (essentiellement des DFB, avec leur lot d'inconvénients – faisceau divergent et non limité par la diffraction, faible efficacité et faible énergie laser, accordabilité difficile à obtenir...cf *supra*).

Nous avons donc réalisé pour la première fois un laser organique solide pompé par diode utilisant une cavité verticale pour bénéficier des avantages inhérents à cette structure. Ce succès ne doit pas grand-chose à nos brillantes réflexions, mais beaucoup à la récente arrivée sur le marché de diodes lasers bleues puissantes et très bon marché (>3W de puissance moyenne pour environ 100 €[23]), ce qui nous a permis de les utiliser comme

[22] *Notre PMMA, trop visqueux, n'est pas utilisable dans les machines d'impression jet d'encre*

[23] Pour peu que l'on accepte de se fournir sur eBay ou équivalent... Par le circuit officiel (chez Nichia) c'est au moins un ordre de grandeur de plus.

sources de pompage sur un VECSOL (voir Figure 34), bien que ce dernier ait un seuil bien plus élevé que les structures DFB. Ces diodes doivent être pulsées autour de quelques dizaines de ns pour être utilisées avec des lasers organiques, ce qui a de plus la vertu d'augmenter encore leur puissance crête quasiment d'un facteur 10. Nous avons optimisé avec soin la transmission du coupleur de sortie et le recouvrement entre la taille du spot de pompe et celle du mode laser, mais aussi la durée de l'impulsion de pompe. Ce dernier point est crucial pour les lasers organiques solides, qui ne peuvent pas travailler en continu et dont la durée maximale d'impulsion est limitée par le transfert de l'excitation vers des états triplets non-emissifs et de grande durée de vie. Une étude de l'influence de la durée des impulsions de pompe sur l'efficacité du laser nous a permis de déterminer une durée optimale autour de 100 ns, liée à un compromis nécessaire entre le temps de création de l'impulsion dans la cavité et l'accumulation des molécules dans les états triplets [ACL 5].

Avec ces paramètres, une puissance crête de sortie de 3.5W (280 nJ) avec une efficacité optique-optique de 11% a été démontrée. Cela correspond, avec notre faisceau limité par la diffraction ($M^2 = 1$), à une luminance de 8.9 TW/m²/sr à 620 nm, ce qui ne parle à personne mais est deux ordres de grandeur plus élevé que tous les lasers organiques solides pompé par diodes publiés jusqu'à maintenant[54][55]. Nous avons également utilisé différents colorants lasers afin de démontrer une plage d'émission s'étendant de 540 à 620 nm.

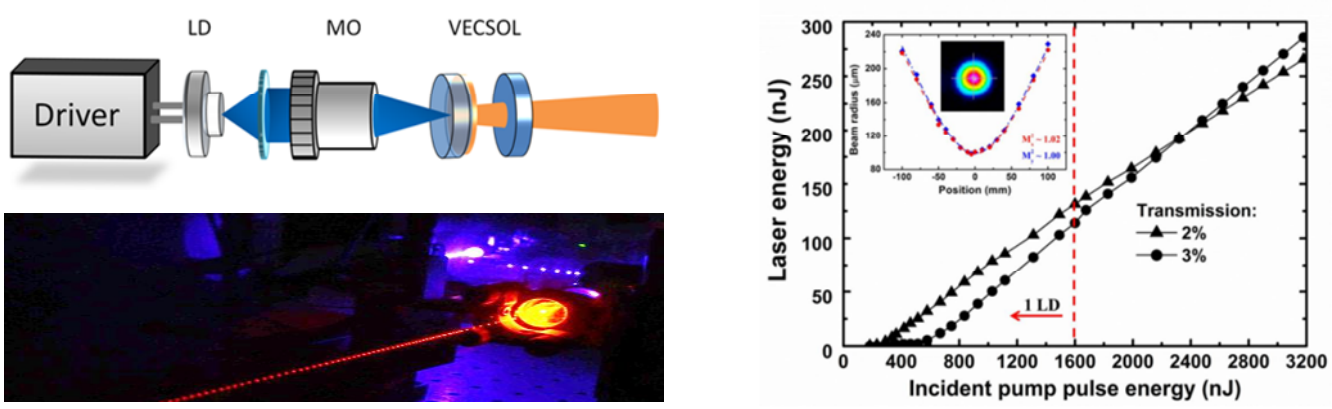


Figure 34 : à gauche, schéma de principe et photo du VECSOL pompé par diode. A droite, performances obtenues avec une ou deux diodes lasers de pompe et différents coupleurs de sortie.

Nous avons donc démontré, avec le projet VECSPRESSO, la viabilité d'un système laser peu cher (l'ensemble pour moins de 1000 €, carte électronique et drivers compris), très largement accordable dans le visible, et avec une durée de vie qui peut être longue en scannant une capsule en intégralité[24]. Dans le cadre d'un financement ANR « Emergence » obtenu en juillet 2012, nous avons d'une part fabriqué un prototype (ce fut essentiellement le travail d'Oussama Mhibik, Ingénieur de Recherche dans notre équipe) pour produire la preuve de concept, et d'autre part lancé une série d'études de valorisation pour quantifier le potentiel industriel et commercial de ce projet. Nous avons choisi pour débuter d'aborder la valorisation sous forme de création d'entreprise. Pour ce faire, nous avons fait appel à la Filière Innovation Entrepreneurs de l'Institut d'optique, et un groupe de 5 étudiants encadrés de deux « coachs » a travaillé un an à la définition claire des marchés potentiels et à l'affinage du cahier des charges. Malheureusement, ce projet n'a pas débouché. Nous

[24] Pour fixer les idées, rien de mieux qu'un exemple : pour une capsule de 2x2 cm, une cadence de 100 Hz, et une durée de vie par spot de 10000 impulsions (valeur typique et très variable selon les besoins en termes de stabilité, les matériaux...), on arrive à une durée de vie d'environ 50 h pour une seule capsule. Avec une encapsulation, ce chiffre peut sans doute être multiplié par 10.

avons ensuite fait appel à la SATT IdF Innov' (via Florian Beaudoux, qui avait – hasard ! – passé quelques mois sur ce projet en tant que post-doc dans notre équipe deux ans auparavant) qui a sondé un grand nombre d'entreprises pour tester l'intérêt pour notre laser. La conclusion a été assez tranchée : ce système n'intéresse pas les entreprises, en l'état. *Dura lex, sed lex.*

Il semble que suivant les domaines d'application la cadence susceptible d'être atteinte (on ne peut pas fonctionner au MHz), l'énergie disponible (on ne peut pas atteindre le mJ), la durée de vie (qui reste un point dur, plus psychologiquement que rationnellement d'ailleurs) ou la largeur de raie (notre version « ultra fine » à base de VBG n'est pas encore assez mûre) posaient un problème à chaque fois vu comme insurmontable. Il faut également constater la frilosité bien compréhensible à passer à un système économique très différent, basé sur la fourniture de consommables (les cartouches).

Amélioration de la durée de vie : Thermiques et photodégradation

Point de la table 1 concerné :

Comme on vient de le voir, lorsque l'on s'intéresse aux applications pratiques des lasers organiques, un mot revient sans cesse : la photodégradation. Il a certes été démontré qu'en isolant le matériau organique de l'oxygène (soit en le plaçant sous vide, soit via une barrière physique – polymère, verre...) on pouvait grandement améliorer ces durées de vie [56], à l'instar de l'encapsulation mise en œuvre pour les OLEDs. Il n'en demeure pas moins que l'étude des phénomènes physico-chimiques conduisant à cette photodégradation est un sujet fondamental. Il est communément admis, même si aucun modèle universel n'a été clairement mis au jour, que la photodégradation résulte de l'interaction entre une molécule dans un état excité (en particulier les états triplets) et l'oxygène.

Nous nous sommes intéressés, durant la thèse de Tatiana Leang et le post-doctorat de Zhuang Zhao, à ces aspects « photodégradation » d'un point de vue fondamental[25] : nous n'avons pas cherché à améliorer de façon technologique la durée de vie de nos dispositifs (via encapsulation ou étude en boite à gants par exemple), mais plutôt à essayer de comprendre quels paramètres nouveaux, c'est-à-dire non considérés jusqu'ici, pouvaient rentrer en ligne de compte dans le processus.

Cela nous a tout d'abord amenés à nous poser la question de l'influence de la température du matériau organique sous forte excitation laser : cette température augmente-elle suffisamment pour que le matériau change de phase (au-delà de la température de transition vitreuse) ? La température a-t-elle une influence sur la vitesse de dégradation via des réactions photochimiques thermoactivées ?

[25] Ce paragraphe aurait tout aussi bien pu figurer dans la partie « études photophysiques » que dans cette partie « dispositifs ». Néanmoins il était nécessaire pour une meilleure compréhension d'avoir explicité auparavant la géometrie VECSOL, d'où ce positionnement peut être un peu curieux.

Pour mener à bien cette étude, nous avons monté un banc de thermographie infrarouge du même type que celui monté en 2004 durant mon ATER à l'institut d'optique [ACL 30]. L'idée est de pouvoir mesurer de façon très directe la température dans un laser organique en fonctionnement avec une bonne résolution spatiale pour obtenir *in-situ*, au niveau du spot de pompe, l'élévation de température et son évolution au cours du temps, par exemple en fonction de la cadence des impulsions de pompe. Le montage expérimental est décrit par la Figure 35:

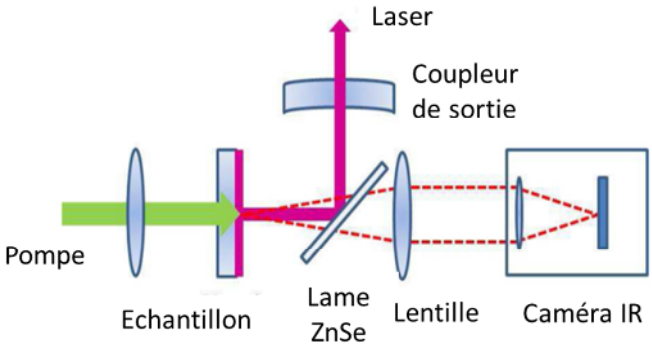


Figure 35 : schéma du banc de thermographie infrarouge. La caméra thermique nous a généreusement été prêtée par la spécialité « énergétique » de l'école d'ingénieur SupGalilée de Paris 13, en particulier le responsable de la 2ème année que je remercie ici.

L'ensemble des résultats de ces expériences sont décrites dans [ACL 6] et la conclusion en est que dans nos systèmes de type VECSOL, l'élévation de température est trop faible (quelques degrés) pour jouer un rôle quelconque dans le processus de photodégradation. Ces résultats nous ont également permis de valider un modèle théorique, qui nous permet de balayer un champ de paramètres (cadence du laser, géometrie du résonateur) bien plus vaste : on peut ainsi évaluer que dans la perspective – pour l'instant hypothétique – d'un laser solide organique fonctionnant en régime continu, les aspects thermique ne pourront plus être négligés car la température au niveau du matériau organique pourrait dépasser la température de transition vitreuse.

Le phénomène de photodégradation se manifeste notamment par un photoblanchiment de la zone pompée : nous avons monté un système optique permettant d'observer de façon simultanée l'image optique de la zone pompée, l'image en champ lointain du faisceau laser, la transmission de l'échantillon à la longueur d'onde de pompe et la puissance de sortie du laser. On peut ainsi corréler la photodégradation (classiquement définie via la diminution de l'intensité laser) au photoblanchiement (observation directe à la camera plus mesure d'une augmentation de la transmission de la pompe, signe d'une diminution du nombre de molécules non-dégradées dans le spot de pompe) mais également remarquer en parallèle un changement de la forme du faisceau laser, qui de TEM_{00} devient annulaire avec le temps car les molécules illuminées par le centre du spot de pompe (gaussien) se dégradent plus vite : elles induisent alors plus de pertes (ou moins de gain, ce qui revient au même) et l'effet laser ne peut plus avoir lieu à cet endroit. Ces observations sont illustrées sur la Figure 36.

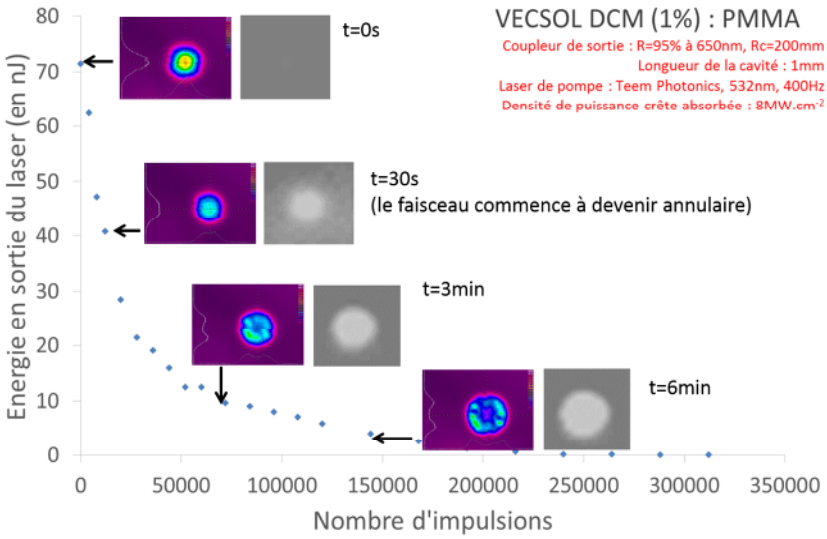


Figure 36 : Evolution du photoblanchiment et de la forme du faisceau laser, pour un VECSOL DCM (1 %) : PMMA

On peut tirer un premier bilan de 7 ans de recherches appliquées sur les lasers organiques (voir table 2 ci-dessous). A partir d'une structure unique, le VECSOL, nous avont décliné plusieurs versions (eventuellement combinables entre elles) afin d'améliorer à chaque fois un point particulier : l'accordabilité, la finesse spectrale, le coût... Au final, nous sommes parvenus à des performances dépassant l'état de l'art dans certains cas, même s'il reste encore du travail sur chaque version : je vais détailler dans le paragraphe suivant les perspectives et les évolutions qui vont probablement m'occuper dans les années à venir.

	Propriété	Proposition/Solution
1	**Un faisceau laser utilisable**	VECSOL
2	**Une énergie raisonnable**	VECSOL
3	**Une bonne efficacité optique-optique**	VECSOL
4	**Une large accordabilité, continue, sur le visible voire l'UV**	VESOUL
5	**Une finesse spectrale importante**	VECSOLOV
6	**Un coût très bas et une fabrication simple, un laser compact.**	VECSPRESSO
7	**Une stabilité dans le temps la plus longue possible**	VESCPRESSO
8	**Des cadences élevées, allant jusqu'au continu (CW)**	Encore à trouver...

Table 2 : Bilan de 7 ans de recherches sur les lasers organiques

3. Perspectives

Vers le pompage par LED : Projet EDELVEIS et suites

Point de la table 1 concerné:

Le projet EDELVEIS[26] a été financé par l'ANR dans le cadre de l'appel à projet « Blanc » pour 2012-2016. Ce projet est né de l'essor impressionnant des technologies LED ces dernières années. Ces sources sont maintenant assez brillantes pour que l'on puisse raisonnablement les utiliser comme source de pompage pour des lasers, gagnant ainsi en compacité tout en diminuant *a priori* les coûts. Cette voie a été défrichée par l'équipe de St Andrews (I.Samuel et G.Turnbull), avec la démonstration en 2008 du premier laser organique solide pompé par LED[53]. Cet exploit a été rendu possible par le très fort gain des materiaux organiques utilisés (des polymères conjugués ici) ainsi que la mise en place d'une cavité DFB a très bas seuil. Les performances obtenues restent néanmoins de l'ordre de la démonstration (pas de puissance mesurable par exemple).

Lors d'une conférence de l'EOS en 2011 à Capri j'ai eu l'occasion de discuter avec François Balembois de l'Institut d'Optique Graduate School, et de constater qu'il s'interessait également à la problématique du pompage par LED, mais pour les lasers cristallins. Pour ces derniers, le défi est de taille puisque le gain est plus faible, en particulier pour le Saphir dopé Titane qui constituait l'une de ses cibles essentielles. Nous avons alors monté le projet ANR EDELVEIS centré sur cette thématique du pompage de lasers par LED, regroupant des chercheurs de l'IOGS (F.Balembois, porteur), notre équipe du LPL, et EFFILUX (http://www.effilux.fr/), une jeune pousse issue de l'IOGS qui est spécialisée dans la réalisation de systèmes d'éclairage à base de LEDs.

De notre côté, la motivation repose sur le constat suivant, déjà mentionné précedemment : il existe un fort interêt pour un laser organique compact et intégrable pompé électriquement. C'est un défi scientifique majeur qui nous semble pour le moment compliqué à atteindre, mais pour de nombreuses applications l'important est que le pompage soit électrique : que cela soit directement le materiau organique qui recoivent du courant ou que l'on passe par une étape intermédiaire importe peu pour autant que l'ensemble reste compact et bas-coût. La solution du pompage par LED est élégante dans ce cadre : le pompage électrique de la LED est efficace, elle produit une lumière qui peut alors pomper optiquement un laser organique. On découple ainsi le problème du transport des charges du problème de l'émission de lumière par les organiques. Reste à faire le lien entre les deux, ce qui n'est pas un problème trivial du fait de la faible luminance des LEDs (qui émettent de façon Lambertienne, c'est-à-dire sur 2π stéradians).

Nous avons proposé de nous démarquer des études menées à St Andrews en utilisant non pas une cavité DFB monolithique mais une cavité externe, qui serait pompée de façon transverse par un ensemble de LEDs mises en forme par Effilux (Figure 37). En cas de succès, on disposerait ainsi d'un laser « utilisable » avec une bonne qualité de faisceau, une puissance que l'on espère mesurable, et une accordabilité réglable.

[26] *Excitation par Diode Electroluminescente de Lasers accordables dans le Visible Et les InfrarougeS.*

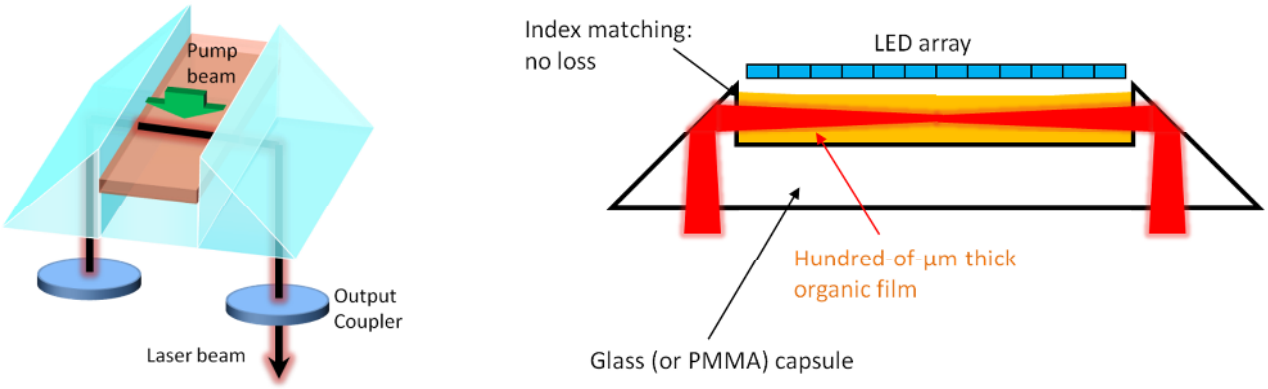
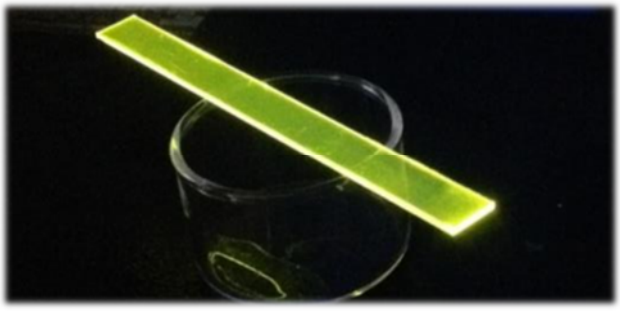


Figure 37 : géomtrie proposée dans le projet ANR Edelveis

Les premiers résultats ont démontré qu'avec les LEDs actuelles l'on est encore en dessous des densités de puissance nécessaires à l'obtention du seuil laser, qui est assez élevé dans notre structure. En effet, malgré les efforts de T.Gallinelli, en thèse sur le sujet, il est difficile de réaliser une matrice organique assez épaisse pour transmettre un mode laser sans pertes, réalisable par des techniques de type dépôt de couche mince, et très transparente. Nous travaillons toujours à améliorer ces performances, notamment au travers de collaborations avec des équipes spécialisées dans la réalisation de telles matrices polymères : nous avions clairement sous estimé lors du projet les difficultées liées à ces aspects « matériaux »/technologie.

Du côté source, nous travaillons également à augmenter la brillance[27] des LEDs : ce n'est pas un point trivial, car en vertu de théorème de conservation de la Luminance il est impossible d'augmenter la luminance d'une source par des moyens optiques classiques (lentilles, miroirs...). En d'autres termes, l'éclairement mesuré sur une surface donnée à distance de la source sera toujours plus faible que l'éclairement directement mesuré à la surface de la LED, et ce quelque soit le nombre de LEDs combinées dans la dite source. Ce théorème n'est heureusement plus valable dès lors qu'on autorise un changement de longueur d'onde (c'est d'ailleurs ce qui se passe dans n'importe quel laser pompé optiquement où la pompe de faible luminance se retrouve transformée en faisceau laser très brillant – mais à une longueur d'onde plus grande) : il est possible d'utiliser ce qu'il est convenu d'appeler des concentrateurs luminescents, bien connus dans le domaine des cellules solaires photovoltaiques sous l'appelation LSC (*Luminescent Solar Concentrator*)[57].

Un LSC est un système optique redoutablement simple : c'est une plaque fine de materiau contenant des espèces fluorescentes (souvent organiques, mais cela peut aussi être des ions, des boites quantiques...). L'effet d'amplification est un effet purement géomètrique : la lumière (solaire pour le photovoltaique, ou venant de LEDs bleues dans notre cas) est absorbée



[27] *Un petit point « Maitre Capello » s'impose : le terme français officiel pour définir le flux émis par unité d'angle solide et de surface d'une source étendue est la luminance. Neanmoins l'ancien terme « brillance » est parfois utilisé, notamment dans le domaine des lasers où les anglais emploient réguliérement « Brightness » en lieu et place de Radiance, qui est le terme approprié dans la langue de Shakespeare pour Luminance. Ils réservent « Luminance » à la grandeur photométrique (en candela/m²) associée à la radiance (qui est une grandeur radiometrique). Bref c'est un peu compliqué tout ça mais on peut considérer en gros que l'on parle de la même chose lorsque on emploie les termes « luminance » ou « brillance ».*

puis réémise et guidée par réflexion totale interne jusqu'à un des bords du materiau : l'émission se faisant sur une surface beaucoup plus petite que la surface d'absorption (et dans un angle solide de 2π steradian à première vue, égal à celui de la LED excitatrice), la luminance est augmentée d'un facteur géométrique G = L/e où L est la longueur du concentrateur et e son épaisseur. Bien sûr il faut tenir compte de tous les phénomènes de pertes au long du parcours des photons (lumière non-guidée, réabsorbée, rendement quantique de fluorescence <1, etc.) qui conduisent à un facteur d'amplification de la luminance réel C bien inférieur à G mais qui peut atteindre une dizaine dans la littérature[28].

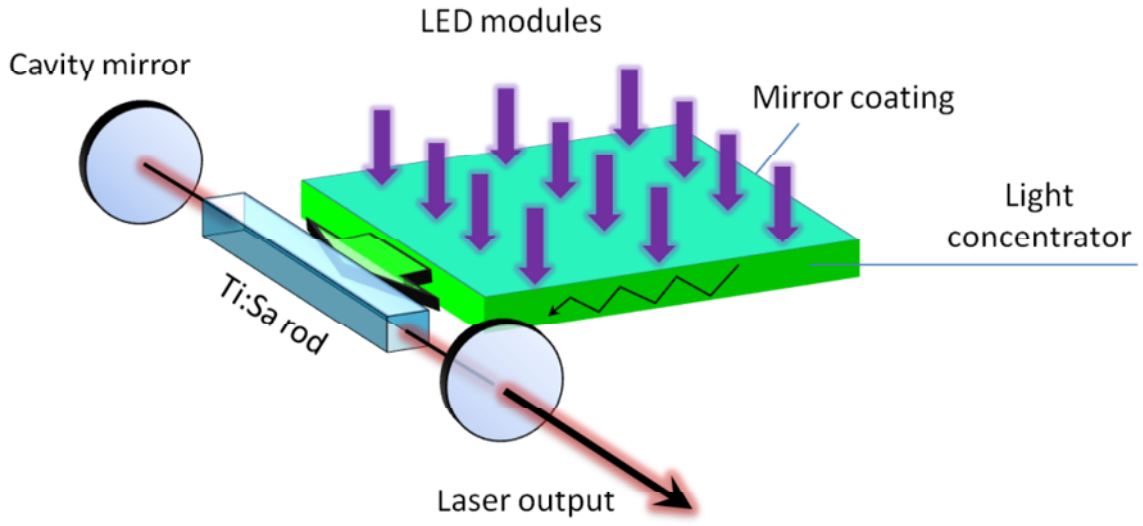


Figure 38 : Principe de l'utilisation d'un LSC pour pomper transversalement un laser, par exemple ici un Titane-Saphir.

Dans notre cas, nous avons utilisé comme concentrateur luminescent une plaque de YAG dopé Cerium, qui présente de très faibles pertes par réabsorption, un rendement quantique de fluorescence supérieur à 95% et un couple absorption (dans le bleu) / émission (dans le vert) adapté au pompage de materiaux organiques ou de lasers solides ; en plus de permettre une augmentation de la luminance des LED, le système autorise l'utilisation des LEDs les plus brillantes du marché (les bleues) pour finalement emettre dans le vert, domaine où les sources (LED ou diodes lasers) sont notoirement moins puissantes.

Nous avons mesuré un premier facteur de concentration « brut » C=9,6 en utilisant une excitation à 435 nm. Ces mesures nous ont servi de point de validation pour des simulations numériques faites avec le logiciel commercial *LightTools*®. Nous avons ensuite cherché à faire varier tous les paramètres du concentrateur (forme, épaisseur, ajout de miroirs extérieurs) pour identifier ceux qui influent de manière la plus significative sur le facteur de concentration. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que la suppression de l'interface concentrateur/milieu amplificateur était d'une importance critique, davantage que les miroirs qui peuvent être apposés tout autour du concentrateur. En effet, une bonne partie de la lumière (autour de 50% avec l'indice de réfraction du Ce/YAG) reste piégée dans le concnetrateur Nous avons ainsi montré, par les simulations comme par l'expérience, que des facteurs de concentration allant jusqu'à 30 sont accessibles. Ces conclusions valident l'idée d'utiliser un concentrateur luminescent à base de Ce:YAG, en particulier pour le pompage par LED de

[28] Dans le domaine solaire photovoltaique, les concentrateurs sont utiles pour capter la lumière (directe et diffuse) du soleil et l'acheminer vers des cellules solaires de petite taille et efficaces situées sur les bords. Il faut noter néanmoins que leur efficacité et leur stabilité est trop faible pour concurrencer les panneaux photovoltaiques actuels.

cristaux laser : nous avons récemment publié le premier laser à base de cristaux de Nd :YVO_4 pompé par un système LED+concentrateur développé à l'institut d'optique graduate school et Effilux [ACL 1] et nous avons déposé un brevet sur le sujet [BRE 1].

Nous travaillons actuellement sur plusieurs aspects de ces concentrateurs. Tout d'abord, du point de vue theorique, au travers de modélisations avec des logiciels de tracé de rayon (simulation de type Monte-Carlo via Lightools®) mais aussi en développant des modèles analytiques permettant d'avoir accès simplement et visuellement à la physique du système. Ainsi Sébastien Chénais a proposé une visualisation 3D originale des rayons dans l'espace des vecteurs d'onde k. On peut ainsi facilement calculer la proportion des rayons sortant par chaque face, ce qui nous a conduits à proposer une solution simple pour parvenir à « extraire » l'ensemble des rayons habituellement piégés dans le concentrateur (par reflexions totales sur toutes les faces) : en taillant la face de sortie utile à un angle d'environ 60 degrés, on augmente d'un facteur 2 la quantité de rayon sortant du concentrateur tout en diminuant l'angle solide de sortie. Les expériences (mesure de diagramme de rayonnement, mesures absolues de puissance en sphère intégrante) et les simulations ont été effectuées par Thomas Gallinelli et un article est en cours d'écriture.

Ces études sur les concentrateurs sont effectuées avec des échantillons « massifs », d'épaisseur millimétrique. Pour pomper des lasers organiques en couches minces il faut franchir un pas de plus vers l'intégration, et se rapprocher des concepts de type « lab-on-a-chip ». Pour illustrer cela, voici un exemple d'architecture que nous sommes en train de développer avec l'IMS à Bordeaux (voir Figure 39).

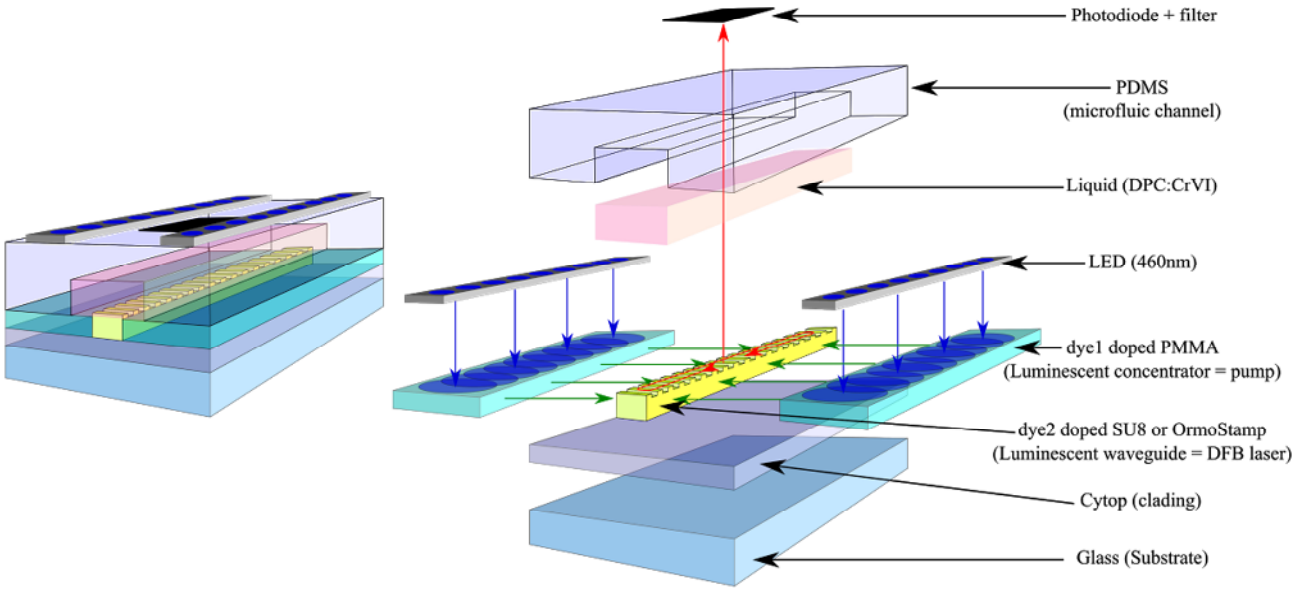


Figure 39 : schema d'un capteur intégré basé sur un laser organique DFB (Copyright Simon Joly, IMS Bordeaux).

Cette source intégrée comprendra des LEDs, qui exiteront deux concentrateurs en couches minces situés de part et d'autre d'un laser organique de type DFB du second ordre. On a donc une cascade 1) LED bleues pulsées efficaces – 2) concentration de la luminance et décalage du spectre vers le vert par les concentrateurs – 3) pompage d'un laser organique bas seuil qui émet dans le rouge. Cette structure est en cours de fabrication (Mars 2017) et pourra s'inscrire de façon plus large dans la collaboration que l'IMS a développée avec l'ENS

Cachan autour des capteurs, notamment pour la détection du chrome hexavalent, en tirant parti de la grande sensibilité aux pertes du laser.

Vers un laser solide continu : le cas épineux des Triplets

Point de la table 1 concerné :

Malgré toutes les qualités des lasers organiques abondamment développées par ailleurs, on a déjà vu qu'il existe un verrou fondamental à leur développement: ils ne fonctionnent que sous forme d'impulsions nanoseconde (typiquement t $<$ 100 ns) et à basse cadence de répétition. Aucun fonctionnement en continu n'a jamais été démontré. La raison fondamentale, comme on l'a dit, réside dans les propriétés photophysiques des molécules organiques : l'état excité « lasant » est un état singulet, mais une fraction non négligeable de la population de cet état se vide au profit d'un état triplet, de très longue durée de vie, en quelques dizaines voire quelques centaines de ns : cet état est responsable de pertes optiques, qui mettent fin à l'effet laser.

La maîtrise du fonctionnement en régime continu aurait de nombreuses retombées sur les perspectives d'applications, notamment dans le domaine de la spectroscopie, mais constituerait aussi le point de départ vers d'autres développements promettant de véritables ruptures technologiques : c'est d'abord une condition nécessaire pour un fonctionnement en régime de modes bloqués (vers un laser organique solide femtoseconde, ce qui ouvrirait la voie au « femtoseconde très bas-coût ») ; c'est aussi un préalable au pompage électrique, qui lui aussi bute sur les états triplets, qui s'avèrent être la clé de la plupart des problèmes liés aux lasers organiques (on peut y ajouter la photodégradation par exemple).

Nous envisageons de nous attaquer au problème de la dynamique des états triplets dans différents milieux solides organiques en films minces, afin d'évaluer différentes solutions qui ont été proposées récemment et de comparer différentes familles de matériaux. Nous avons déjà pu tirer parti de la structure même du VECSOL pour aborder des paramètres inaccessibles aux autres géométries (DBR, microcavités...) : nous sommes par exemple capables, en changeant simplement le coupleur de sortie de notre laser, de moduler l'intensité laser *intracavité* sans modifier la puissance de pompe. On peut ainsi observer l'influence de cette puissance intracavité sur la population de l'état triplet, via l'évolution de la durée de l'impulsion laser et plus indirectementde la photodégradation. De façon un peu contre-intuitive à première vue, nous avons observé que la photostabilité de nos lasers se trouve améliorée lorsque la puissance intracavité est augmentée. En effet dans ce cas le canal de « vidange » de l'état singulet S1 par emission stimulée devient comparable ou supérieur au taux de croisement intersystème vers l'état triplet : plus le laser « lase » efficacement, moins il se crée de triplets. On observe dans ce cas des impulsions plus longues et une dégradation plus lente du laser, à la fois experimentalement et avec des modélisations et simulations théoriques incluant l'influence des triplets via TA ou STA.

Pour pousser plus loin ces études et être capables de sonder directement la population de l'état triplet , nous proposons la construction d'un outil original de spectroscopie d'absorption photo-induite résolu en temps reposant sur des diodes laser bleues de puissance couplées à une source à supercontinuum à très faible gigue temporelle. Pour comprendre la dynamique des états triplets et leur influence sur l'effet laser, il est indispensable d'utiliser comme pompe la même source que celle utilisée pour pomper le dispositif laser final. Notre démonstration en 2014 du premier laser organique à cavité externe pompé par diode [ACL 5] est un résultat important dans ce cadre car *la durée* des impulsions devient modulable : on dispose donc d'un

« bouton » sur lequel on peut jouer pour régler à volonté la population d'états triplets dans le système, en maintenant constante l'intensité de pompage.

La spectroscopie transitoire pompe-sonde est une méthode traditionnelle d'analyse de la dynamique des états excités, mais elle consiste habituellement à pomper un milieu avec des impulsions courtes (<ns voire <ps) et à sonder ensuite l'absorption avec une sonde blanche continue ou impulsionnelle, à différents instants après l'impulsion de pompe. Pour l'adapter à notre problématique, nous devons utiliser plusieurs diodes bleues de puissance (5W) multiplexées spatialement et en polarisation en guise de pompe, et comme sonde une source blanche déclenchable et focalisable sur des tailles de quelques dizaines de microns seulement. Les développements récents dans le domaine des fibres à cristaux photoniques nous permettent aujourd'hui de trouver sur le marché de telles sources dites à supercontinuum, en particulier un modèle développé par la société française Leukos que nous avons acheté fin 2015. Nous procéderons à des expériences pompe-sonde sur différents matériaux organiques, et explorerons par la suite plusieurs pistes existantes pour « dépeupler » l'état triplet de manière sélective, et ainsi augmenter la durée des impulsions laser aussi loin que possible ; on utilisera par exemple une tierce molécule qui aura pour rôle de « quencher » les molécules dans l'état triplet pour les ramener à l'état fondamental[37]. Cette technique repose sur le principe suivant : on utilise une combinaison de deux molécules, un emetteur E et un « charognard » C (en anglais « scavenger ») qui a pour rôle de déactiver les triplets. Pour que cela marche, il faut que le charognard ait un niveau singulet S_C très haut et un niveau triplet T_C très bas afin que les niveaux S_E et T_E de l'emetteur soient tous les deux entre S_C et T_C (voir Figure 40). Ainsi les triplets formés par croisement inter-système vont être transférés sur des molécules charognardes, et les molécules charognardes excitées vont pouvoir transferer cette excitation sur les molécules emettrices[58], [59].

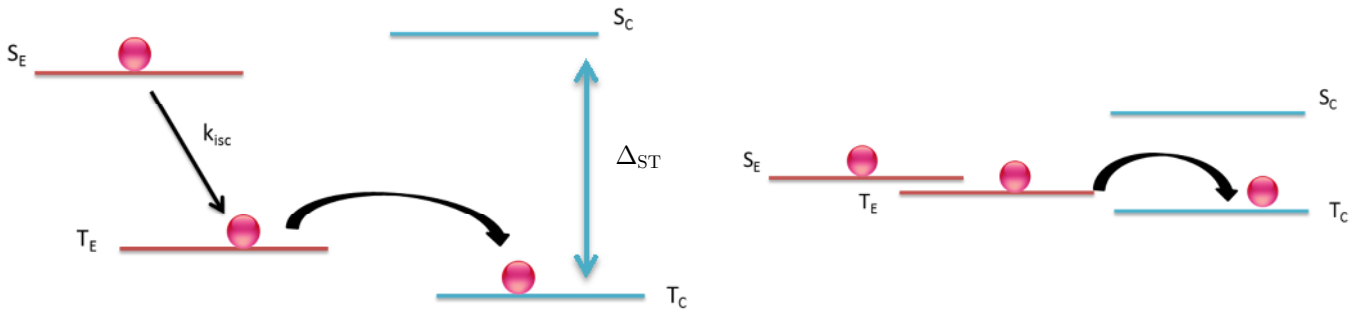


Figure 40 : management des triplets par l'ajout de molécule « charognard ». A gauche, methode « classique » utilisant des molécules à grand splitting Δ_{ST}, à gauche notre proposition avec des molécules à TADF.

Malheureusement la condition $S_C > S_E > T_E > T_C$ est extremement contraignante et seuls quelques materiaux charognards sont utilisables (le cyclooctatetraene, quelques dérivés de l'anthracene) et s'avèrent peu efficaces et peu stables.

On a vu dans le paragraphe sur les OLEDs (page 68) le recent développement de molécules dites « TADF » où le transfert « retour » de l'état triplet vers l'état singulet excité est favorisé [24][60]. Nous pensons que ces systèmes peuvent être mis à profit pour les lasers organiques en les utilisants comme emetteurs de lumière avec la même stratégie de « charognage » des états triplets. Grâce à l'écart en énergie très faible entre le niveau S_1 et le niveau T_1 des molécules à TADF (autour de 0.1 eV ou moins), il est relativement facile de trouver une molécule organique C ayant à la fois un niveau S_C supérieur au S de la molécule « TADF » et un niveau T_C inférieur au niveau T de la molécule « TADF » (l'ecart S-T est typiqement de 0,5 à 1 eV dans la plupart des molécules organiques): c'est cette molécule C qui agit alors comme un piège à triplet. Une molécule C parfaite

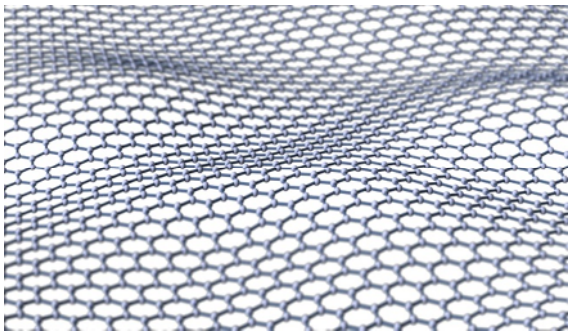
aura également un spectre d'absorption triplet-triplet décalé par rapport à la bande d'émission de la molécule emettrice. Nous envisageons de mettre en place des collaborations avec des équipes de chimistes pour travailler autour de cette problématique très dépendante de la capacité à trouver ou a synthétiser la molécule adéquate.

Vers un laser solide organique femtoseconde ?

L'obtention du fonctionnement continu (ou *a minima* avec des impulsions très longues) representerait une avancée majeure en elle-même, mais ouvrirait aussi la porte a un régime temporel bien différent : le fonctionnement en impulsions ultra-courtes. En effet, aucun laser organique solide n'a jamais été démontré en régime de verrouillage de mode (« mode-locking ») –voie royale vers l'obtention d'impulsions femtoscondes. Cela peut sembler paradoxal puisque les molécules organiques, grâce à leur spectre large, sont des candidates idéales pour le verrouillage de mode : les lasers à colorants (liquides) furent d'ailleurs les premiers, dans les années 70, à produire des impulsions ultra-brêves. Il existe deux raisons principales pour lesquelles les lasers organiques solides n'ont pas encore franchi le pas :

1) Comme souligné plus haut leurs impulsions sont trop courtes pour permettre au régime de mode-locking de s'installer convenablement,

2) Les cavités courtes ne sont pas adaptées aux absorbants saturables « lents » standards utilisés classiquement pour les lasers à colorant femtoscondes. Il existe des absorbants saturables « rapides » à base de semi-conducteurs (les SESAM, pour SEmiconductor Saturable Absorber Mirrors, développés par l'équipe d'Ursula Keller dans les années 90 à Zurich et très utilisés pour les lasers cristallins à base de terres rares[61]) mais ils fonctionnent quasi-uniquement dans l'infrarouge.



Il semble aujourd'hui possible de trouver des solutions à ces deux « problèmes ». Le premier point (obtenir des impulsions plus longues) a été abordé precedemment. Pour le second, nous proposons d'utiliser du graphène comme absorbant saturable. En effet, ce matériau maintenant disponible commercialement dispose de toutes les qualités requises : son spectre d'absorption s'etend jusqu'au visible et il a un temps de réponse très court (ps). Le graphène a d'ailleurs déjà été utilisé pour verrouiller en phase un grand nombre de lasers cristallins[62], même si les pertes non saturables qu'il induit sont parfois trop élevées pour certains types de milieux à gain (cela ne sera certainement pas un problème avec les materiaux organiques !).

J'ai donc déposé à l'ANR (2017) le projet PULSE (Plastic Ultrafast LaSErs), qui vise à explorer de nouveaux régimes temporels dans les lasers organiques. La stratégie globale consiste à implémenter des matériaux nouveaux récemment développés dans le domaine de l'optoélectronique organique et de la nanophotonique, couplés à nos architectures laser. Pour « contrer » l'accumulation des états triplets, nous utiliserons des molécules innovantes, qui ont déjà fonctionné en régime quasi-continu et que nous adapterons à une géométrie laser différente, soit en investigant un schéma original à base de molécules à TADF pour la désactivation sélective des états triplets (voir paragraphe précedent : « Vers un laser solide continu : le cas épineux des Triplets »). L'objectif global sera d'obtenir des impulsions assez longues (ms ou plus) pour assurer un

fonctionnement optimal en régime de modes bloqués (voir résumé graphique Figure 41). Le graphène sera alors utilisé comme absorbant saturable pour verrouiller les modes en phase, à partir d'une cavité de type VECSOL modifiée permettant d'agir sur la quantité de pertes induites dans la cavité (en jouant sur la position de la couche de graphène par rapport au champ optique dans la cavité, ou sur la densité de puissance – voir Figure 42).

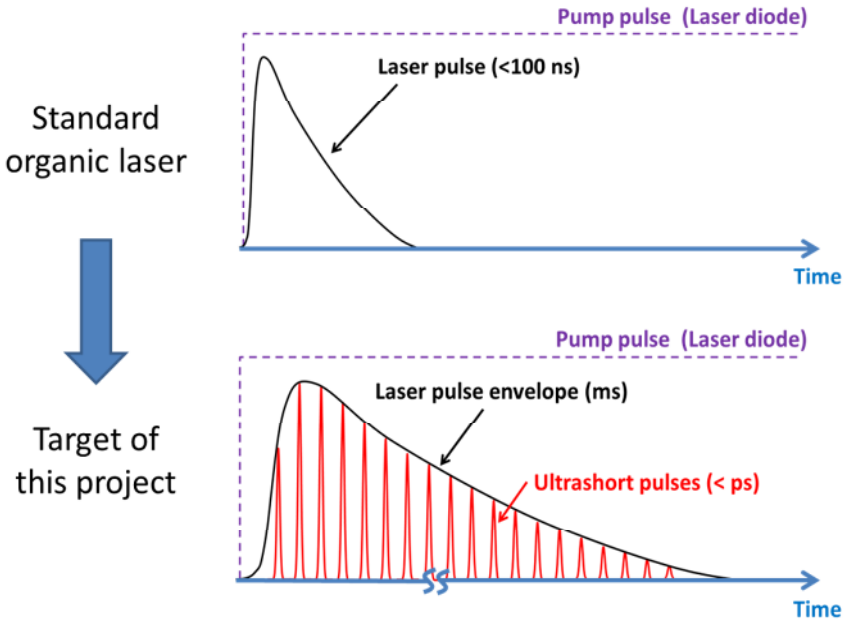


Figure 41 : Résumé graphique du projet ANR « Pulse »

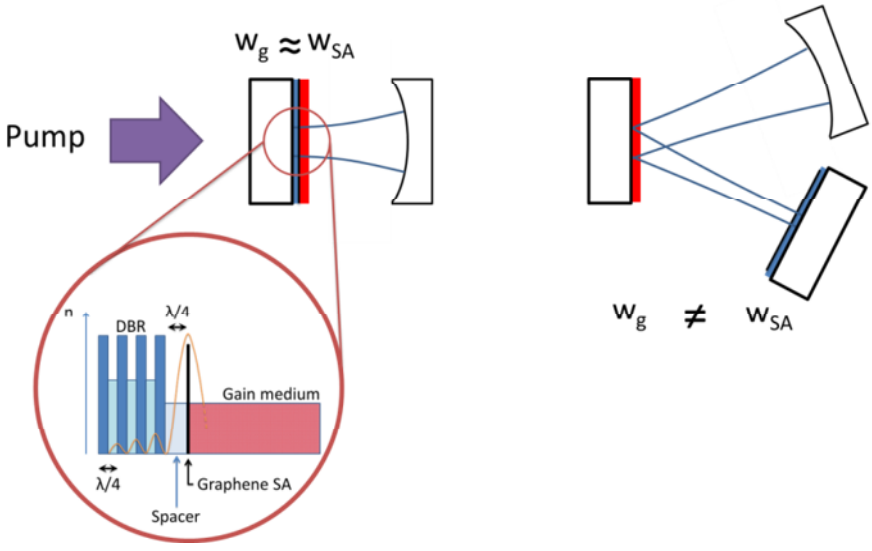


Figure 42 : architectures laser proposées. A gauche, l'utilisation d'un espaceur permet de controler la position de la feuille de graphène dans le champ optique de la cavité, et donc ses propriétés de pertes saturables et non-saturables. A droite, géometrie permettant de différentier les densités de puissance sur l'absorbant saturable et sur le milieu à gain pour stabiliser et optimiser le verrouillage de modes.

Notre projet autour de ce thème s'est structuré autour d'une collaboration avec P.Georges et F.Druon à l'Institut d'Optique Graduate School.

Ce rapide tour d'horizon de nos perspectives à court et moyen terme permet d'illustrer à nouveau la double approche amont/aval ou fondamental/appliqué que j'essaye de poursuivre car je la trouve à la fois très féconde et très stimulante. Il faut néanmoins souligner un biais apporté par le financement sur projet, notamment type ANR, où il me semble qu'il est souvent plus facile d'obtenir de l'argent pour des projets appliqués (voir très appliqués) que fondamentaux : ainsi, même s'il est courant de plus ou moins discrétement « détourner » une partie des financements de leur affectation initiale, certaines recherches amont très excitantes ont dû parfois êtres mises de côté au profit d'aspects plus « valorisables » mieux perçus par les organismes financeurs.

Bibliographie

[1] K. Hayashi, H. Nakanotani, M. Inoue, K. Yoshida, O. Mikhnenko, T.-Q. Nguyen, and C. Adachi, "Suppression of roll-off characteristics of organic light-emitting diodes by narrowing current injection/transport area to 50 nm," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 9, p. 93301, Mar. 2015.

[2] M. Giovannini, M. Beck, N. Hoyler, and J. Faist, "Second harmonic generation in (111)-oriented InP-based quantum cascade laser," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 10, p. 103107, May 2007.

[3] M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Ilegems, E. Gini, and H. Melchior, "Continuous wave operation of a mid-infrared semiconductor laser at room temperature.," *Science*, vol. 295, no. 5553, pp. 301–5, Jan. 2002.

[4] C. R. Vidal, "Coherent Vuv Sources For High-Resolution Spectroscopy," *Appl. Opt.*, vol. 19, no. 23, pp. 3897–3903, 1980.

[5] M. C. Castex, N. Bityurin, C. Olivero, S. Muraviov, N. Bronnikova, and D. Riedel, "VUV laser ablation of polymers Photochemical aspect," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 168, no. 1–4, pp. 175–177, 2000.

[6] M. Scheid, D. Kolbe, F. Markert, T. W. Hänsch, and J. Walz, "Continuous-wave Lyman-alpha generation with solid-state lasers," *Opt. Express*, vol. 17, no. 14, pp. 11274–11280, 2009.

[7] D. Kolbe, M. Scheid, and J. Walz, "Triple Resonant Four-Wave Mixing Boosts the Yield of Continuous Coherent Vacuum Ultraviolet Generation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 6, p. 63901, 2012.

[8] C. H. Muller, D. D. Lowenthal, M. A. Defaccio, and A. V Smith, "High-Efficiency, Energy-Scalable, Coherent 130-Nm Source By 4-Wave Mixing In Hg Vapor," *Opt. Lett.*, vol. 13, no. 8, pp. 651–653, 1988.

[9] C. W. Tang and S. A. Vanslyke, "Organic Electroluminescent Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.

[10] A. Kohler and H. Bassler, "Triplet states in organic semiconductors," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 66, no. 4–6, pp. 71–109, 2009.

[11] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 10, pp. 5048–5051, 2001.

[12] K. Saxena, V. K. Jain, and D. S. Mehta, "A review on the light extraction techniques in organic electroluminescent devices," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 32, no. 1, pp. 221–233, 2009.

[13] Y. Sun and S. R. Forrest, "Enhanced light out-coupling of organic light-emitting devices using embedded low-index grids," *Nat Phot.*, vol. 2, no. 8, pp. 483–487, 2008.

[14] E. L. Williams, K. Haavisto, J. Li, and G. E. Jabbour, "Excimer-Based White Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Nearly 100 % Internal Quantum Efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 2, pp. 197–202, 2007.

[15] S. Mladenovski, K. Neyts, D. Pavicic, A. Werner, and C. Rothe, "Exceptionally efficient organic light emitting devices using high refractive index substrates," *Opt. Express*, vol. 17, no. 9, pp. 7562–7570, 2009.

[16] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, and K. Leo, "White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency," *Nature*, vol. 459, no. 7244, pp. 234-U116, 2009.

[17] M. C. Gather, A. Köhnen, and K. Meerholz, "White Organic Light-Emitting Diodes," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 2, pp. 233–248, 2011.

[18] R. Meerheim, K. Walzer, M. Pfeiffer, and K. Leo, "Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 6, pp. 61111–61113, 2006.

[19] J. Shinar and R. Shinar, "Organic light-emitting devices (OLEDs) and OLED-based chemical and biological sensors: an overview," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 13, p. 133001, 2008.

[20] M. T. Sajjad, P. P. Manousiadis, H. Chun, D. A. Vithanage, S. Rajbhandari, A. L. Kanibolotsky, G. Faulkner, D. O'Brien, P. J. Skabara, I. D. W. Samuel, and G. A. Turnbull, "Novel Fast Color-Converter for Visible Light Communication Using a Blend of Conjugated Polymers," *ACS Photonics*, vol. 2, no. 2, p.

150203083931000, Feb. 2015.

[21] E. B. Namdas, P. Ledochowitsch, J. D. Yuen, D. Moses, and A. J. Heeger, "High performance light emitting transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 18, p. 183304, 2008.

[22] S. Schols, S. Verlaak, C. Rolin, D. Cheyns, J. Genoe, and P. Heremans, "An Organic Light-Emitting Diode with Field-Effect Electron Transport," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 1, p. 136, 2008.

[23] Y. Zhang, J. Lee, and S. R. Forrest, "Tenfold increase in the lifetime of blue phosphorescent organic light-emitting diodes," *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 5008, Sep. 2014.

[24] Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, and C. Adachi, "Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence," *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 4, pp. 326–332, Mar. 2014.

[25] S. Reineke, "Organic light-emitting diodes: Phosphorescence meets its match," *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 4, pp. 269–270, Mar. 2014.

[26] F. B. Dias, T. J. Penfold, and A. P. Monkman, "Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules," *Methods Appl. Fluoresc.*, vol. 5, no. 1, p. 12001, Mar. 2017.

[27] K. Goushi, K. Yoshida, K. Sato, and C. Adachi, "Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion," *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 4, pp. 253–258, Mar. 2012.

[28] P. Gorrn, T. Rabe, T. Riedl, and W. Kowalsky, "Loss reduction in fully contacted organic laser waveguides using TE[sub 2] modes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 4, p. 41113, 2007.

[29] M. Tabachnyk, B. Ehrler, S. Gélinas, M. L. Böhm, B. J. Walker, K. P. Musselman, N. C. Greenham, R. H. Friend, and A. Rao, "Resonant energy transfer of triplet excitons from pentacene to PbSe nanocrystals.," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 11, pp. 1033–8, Nov. 2014.

[30] N. J. Thompson, M. W. B. Wilson, D. N. Congreve, P. R. Brown, J. M. Scherer, T. S. Bischof, M. Wu, N. Geva, M. Welborn, T. Van Voorhis, V. Bulović, M. G. Bawendi, and M. A. Baldo, "Energy harvesting of non-emissive triplet excitons in tetracene by emissive PbS nanocrystals.," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 11, pp. 1039–43, Nov. 2014.

[31] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, "The emergence of perovskite solar cells," *Nat. Photonics*, vol. 8, no. 7, pp. 506–514, Jun. 2014.

[32] M. Grätzel, "The light and shade of perovskite solar cells," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 9, pp. 838–842, Aug. 2014.

[33] F. Deschler, M. Price, S. Pathak, L. E. Klintberg, D. D. Jarausch, R. Higler, S. Hüttner, T. Leijtens, S. D. Stranks, H. J. Snaith, M. Atatüre, R. T. Phillips, and R. H. Friend, "High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, pp. 1421–1426, 2014.

[34] G. Xing, N. Mathews, S. S. Lim, N. Yantara, X. Liu, D. Sabba, M. Grätzel, S. Mhaisalkar, and T. C. Sum, "Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing.," *Nat. Mater.*, vol. 13, no. March, pp. 476–80, 2014.

[35] R. Bornemann, E. Thiel, and P. H. Bolívar, "High-power solid-state cw dye laser," *Opt. Express*, vol. 19, no. 27, p. 26382, 2011.

[36] R. Bornemann, E. Thiel, and U. Siegen, "The dye laser disk : CW lasing from a polymer," pp. 2006–2008, 2007.

[37] Y. Zhang and S. R. Forrest, "Existence of continuous-wave threshold for organic semiconductor lasers," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 24, p. 241301, 2011.

[38] S. Kéna-Cohen, A. Wiener, Y. Sivan, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, A. Horsfield, and S. A. Maier, "Plasmonic Sinks for the Selective Removal of Long-Lived States," *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9958–9965, 2011.

[39] Y. Wang, P. O. Morawska, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, G. a. Turnbull, and I. D. W. Samuel, "LED pumped polymer laser sensor for explosives," *Laser Photonics Rev.*, vol. 7, no. 6, pp. 71–76, 2013.

[40] A. Rose, Z. G. Zhu, C. F. Madigan, T. M. Swager, and V. Bulovic, "Sensitivity gains in chemosensing by lasing action in organic polymers," *Nature*, vol. 434, no. 7035, pp. 876–879, 2005.

[41] C. Vannahme, S. Klinkhammer, A. Kolew, P.-J. Jakobs, M. Guttmann, S. Dehm, U. Lemmer, and T. Mappes, "Integration of organic semiconductor lasers and single-mode passive waveguides into a PMMA substrate," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 5–8, pp. 693–695, 2010.

[42] C. Vannahme, S. Klinkhammer, U. Lemmer, and T. Mappes, "Plastic lab-on-a-chip for fluorescence excitation with integrated organic semiconductor lasers," *Opt. Express*, vol. 19, no. 9, p. 8179, 2011.

[43] J. Clark and G. Lanzani, "Organic photonics for communications," *Nat. Photonics*, vol. 4, no. 7, pp. 438–446, 2010.

[44] H. Benisty, A. Degiron, A. Lupu, A. De Lustrac, S. Chénais, S. Forget, M. Besbes, G. Barbillon, A. Bruyant, S. Blaize, and G. Lérondel, "Implementation of PT symmetric devices using plasmonics: principle and applications," *Opt. Express*, vol. 19, no. 19, p. 18004, 2011.

[45] M. C. Gather and S. H. Yun, "Single-cell biological lasers," *Nat Phot.*, vol. 5, no. 7, p. 406, 2011.

[46] M. C. Gather and S. H. Yun, "Lasing from Escherichia coli bacteria genetically programmed to express green fluorescent protein," *Optics Letters*, vol. 36, no. 16. p. 3299, 2011.

[47] E. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, P. Tauc, C. Fiorini-Debuisschert, S. Neveu, O. Sandre, and A. Leaustic, "Multicolor Emission of Small Molecule-Based Amorphous Thin Films and Nanoparticles with a Single Excitation Wavelength," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 6597–6599, 2008.

[48] R. R. Lunt, N. C. Giebink, A. A. Belak, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, "Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 5, 2009.

[49] O. Mikhnenko, P. Blom, and T.-Q. T. Nguyen, "Exciton Diffusion in Organic Semiconductors," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 7, pp. 1867–1888, Jul. 2015.

[50] L. Dal Negro, P. Bettotti, M. Cazzanelli, D. Pacifici, L. Pavesi, L. D. Negro, P. Bettotti, M. Cazzanelli, D. Pacifici, and L. Pavesi, "Applicability conditions and experimental analysis of the variable stripe length method for gain measurements," *Opt. Commun.*, vol. 229, no. 1–6, pp. 337–348, 2004.

[51] B. Valeur, "Molecular Fluorescence, Principles and Applications." Nature Publishing Group, 2002.

[52] T. Riedl, T. Rabe, H. H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, B. Nehls, T. Farrell, and U. Scherf, "Tunable organic thin-film laser pumped by an inorganic violet diode laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 24, p. 241116, 2006.

[53] Y. Yang, G. a. Turnbull, and I. D. W. Samuel, "Hybrid optoelectronics: A polymer laser pumped by a nitride light-emitting diode," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 16, pp. 2–3, 2008.

[54] S. Klinkhammer, X. Liu, K. Huska, Y. Shen, S. Vanderheiden, S. Valouch, C. Vannahme, S. Bräse, T. Mappes, and U. Lemmer, "Continuously tunable solution-processed organic semiconductor DFB lasers pumped by laser diode.," *Opt. Express*, vol. 20, no. 6, pp. 6357–64, Mar. 2012.

[55] H. Sakata, H. Takeuchi, K. Natsume, and S. Suzuki, "Vertical-cavity organic lasers with distributed-feedback structures based on active Bragg reflectors," *Opt. Express*, vol. 14, no. 24, p. 11681, 2006.

[56] S. Richardson, O. P. M. Gaudin, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, "Improved operational lifetime of semiconducting polymer lasers by encapsulation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 26, 2007.

[57] M. Debije and P. Verbunt, "Thirty years of luminescent solar concentrator research: Solar energy for the built environment," *Advanced Energy Materials*, vol. 2. pp. 12–35, 2012.

[58] A. J. C. Kuehne and M. C. Gather, "Organic Lasers: Recent Developments on Materials, Device Geometries, and Fabrication Techniques," *Chem. Rev.*, p. acs.chemrev.6b00172, Aug. 2016.

[59] S. Schols, A. Kadashchuk, P. Heremans, A. Helfer, and U. Scherf, "Triplet Excitation Scavenging in Films

of Conjugated Polymers," *ChemPhysChem*, vol. 10, no. 7, pp. 1071–1076, 2009.

[60] H. Nakanotani, T. Furukawa, and C. Adachi, "Light Amplification in an Organic Solid-State Film with the Aid of Triplet-to-Singlet Upconversion," *Adv. Opt. Mater.*, p. n/a-n/a, Jul. 2015.

[61] U. Keller and A. C. Tropper, "Passively modelocked surface-emitting semiconductor lasers," *Phys. Rep.*, vol. 429, no. 2, pp. 67–120, 2006.

[62] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and a. C. Ferrari, "Graphene Photonics and Optoelectronics," vol. 4, no. August, pp. 611–622, 2010.

[63] O. M. Efimov, L. B. Glebov, L. N. Glebova, K. C. Richardson, and V. I. Smirnov, "High-Efficiency Bragg Gratings in Photothermorefractive Glass," *Appl. Opt.*, vol. 38, no. 4, p. 619, Feb. 1999.

[64] T. Rabe, K. Gerlach, T. Riedl, H. H. Johannes, W. Kowalsky, J. Niederhofer, W. Gries, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, F. Galbrecht, and U. Scherf, "Quasi-continuous-wave operation of an organic thin-film distributed feedback laser," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 8, 2006.

[65] N. C. Giebink, Y. Sun, and S. R. Forrest, "Transient analysis of triplet exciton dynamics in amorphous organic semiconductor thin films," *Org. Electron.*, vol. 7, no. 5, pp. 375–386, 2006.

[66] J. D. A. Lin, O. V. Mikhnenko, J. Chen, Z. Masri, A. Ruseckas, A. Mikhailovsky, R. P. Raab, J. Liu, P. W. M. Blom, M. A. Loi, C. J. García-Cervera, I. D. W. Samuel, and T.-Q. Nguyen, "Systematic study of exciton diffusion length in organic semiconductors by six experimental methods," *Mater. Horizons*, vol. 1, no. 2, p. 280, Feb. 2014.

Sélection de publications commentées

Dans cette section je reproduis, avec mise en contexte et en perspective, une sélection d'une douzaine d'articles que j'estime significatifs de ma recherche depuis le début de ma carrière.

ARTICLES EN LIEN AVEC MON TRAVAIL DE THESE

(en gras les articles reproduits et commentés par la suite)

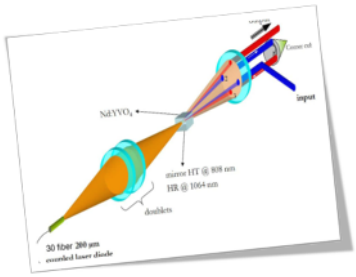
S.Forget, F. Balembois, P-J. Devilder and P. Georges,
"New 3D multipass amplifier based on Nd:YAG or Nd:YVO4 crystals"
Applied Physics B 75, pp. 481-485 (2002)

S.Forget, F. Balembois, G. Lucas-Leclin and P. Georges,
"Picosecond laser source at 1 MHz with continuous tunability in the visible red band"
Optics Communications 220, pp. 187-192 (2003)

D. Papadopoulos, S.Forget, F. Balembois, F. Druon and P. Georges,
"Passively mode-locked diode-pumped Nd:YVO_4 oscillator operating at ultra-low repetition rate"
Optics Letters 18, pp. 1838-1840 (2003)

S. Leveque-Fort, D. Papadopoulos, S.Forget, F. Balembois and P. Georges,
"Fluorescence lifetime imaging with a low repetition rate passively mode-locked diode-pumped Nd:YVO4 laser"
Optics Letters 30, pp.168-170 (2005)

S.Forget, F. Balembois, P-J. Devilder and P. Georges,
"New 3D multipass amplifier based on Nd:YAG or Nd:YVO4 crystals"
Applied Physics B 75, pp. 481-485 (2002)



Contexte et objectifs :

Ce papier correspond à la première partie de mon travail de thèse, qui consistait à définir un amplificateur permettant d'amener les sources picosecondes développées dans ma thèse à des niveaux de puissance crête suffisants pour ensuite réaliser des étages de conversion de fréquence efficaces.

Le problème principal pour un amplificateur de puissance est de permettre à la fois un gain fort (pour les petits signaux d'entrée) et une extraction d'énergie importante. Nous proposons ici d'utiliser un système multipassage pour cela, en pompage longitudinal, et avec la spécificité d'une géométrie tridimensionnelle permettant d'optimiser le recouvrement entre la zone pompée et le signal à amplifier au cours des passages.

Méthode et dispositif :

Nous avons défini un système à base de coins de cubes permettant d'effectuer jusqu'à 8 passages dans le cristal amplificateur avant d'extraire le faisceau. Grâce à la structure 3D, chaque passage se fait intégralement dans une région « vierge » du cristal, c'est-à-dire dont le gain n'a pas déjà été dépleté par un passage précèdent.

La structure a été définie en collaboration avec la société Nanolase (co-auteur du papier) qui l'avait développée par ailleurs pour des lasers « thin disk » avec l'université de Stuttgart (A.Giesen) : dans ce cas, c'est la pompe qui fait de multiples passages dans le cristal.

Principaux résultats

Nous avons comparé deux cristaux amplificateurs, du Nd:YAG et du Nd :YVO_4. Un gain petit signal de 56 dB et une puissance extraite de plus de 5W ont été démontrés avec un cristal peu dopé permettant d'optimiser la gestion des effets thermiques.

Prolongements

Cet amplificateur a ensuite été transféré vers la société nanolase (JDS Uniphase) qui l'a miniaturisé et intégré dans un de ses produits commerciaux (qui n'est plus commercialisé). Il a également été utilisé sur d'autres lasers, par exemple pour amplifier un laser haute cadence en partenariat avec l'ONERA (thèse A.Desormeaux).

Appl. Phys. B 75, 481–485 (2002)
DOI: 10.1007/s00340-002-0997-2

Applied Physics B
Lasers and Optics

S. FORGET[1,✉]
F. BALEMBOIS[1]
P. GEORGES[1]
P.-J. DEVILDER[2]

A new 3D multipass amplifier based on Nd:YAG or Nd:YVO_4 crystals

[1] Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, UMR 8501 du CNRS, Université Paris-Sud, 91403 Orsay, France
[2] JDS Uniphase, 31 Chemin du Vieux Chêne, 38941 Meylan, France

Received: 5 March 2002/Revised version: 6 June 2002
Published online: 25 September 2002 • **© Springer-Verlag 2002**

ABSTRACT We report on new, simple and efficient multipass amplifiers using prisms or corner cubes to perform several passes in different planes of incidence. This scheme provides an optimised overlap between the signal passes and the pumped volume. We investigated our amplification geometry with Nd:YAG and Nd:YVO_4 crystals: the use of a low-doped (0.3%) Nd:YVO_4 crystal allowed better thermal behaviour and higher performance. We amplified a pulsed microlaser (110 mW of average power at 1064 nm) and obtained a diffraction-limited output beam with an average power of 5.7 W for 15 W of pump power and a small-signal gain of 56 dB in a six-pass configuration.

PACS 42.55Xi; 42.60By; 42.60Da

1 Introduction

Passively Q-switched microchip lasers are very simple, compact and reliable sources that can provide single-mode, high-repetition-rate, near-infrared and sub-nanosecond pulses with diffraction-limited output [1–3]. They are consequently of strong interest for many applications. Thanks to high-peak-power pulses, efficient conversion from 1064 nm to UV (355 nm) can be obtained in non-linear crystals. However, the available average power in the UV is limited to a few tens of milliwatts, which is not enough for applications in the material processing domain such as integrated circuit repair or rapid prototyping: in these cases, several watts of near-infrared radiation are needed to reach several hundreds of milliwatts in the UV. A very fruitful approach to increasing the energy per pulse is the use of a MOPA (master oscillator power amplifier) design with a microlaser oscillator and an amplifier [4]. In order to raise the microlaser output up to multiwatt level, the design of the amplifier is then critical: it has to provide both high gain and efficient energy extraction in the same time. A widely used solution is to make the laser beam pass into the amplifier several times [5–10]: the first passes allow strong amplification, whereas the last passes extract the energy stored in the crystal. Various methods have been described in the literature: the first classical arrangement is to form an optical resonator in which the number of passes could be large (of the order of 100). Such regenerative amplifiers [5] produce large total gain but are relatively complex and expensive since active elements have to be used in the cavity to extract the signal. Another way to achieve multipass amplification is to make the signal beam pass through the crystal several times with the geometrical path being slightly different each time [6–10]. The number of passes is reduced (typically 10) and this configuration is much less complicated than the previous one. In the case of Nd-doped crystals, geometrical multipass allows good extraction efficiency for relatively high input power. For example, Plaessman et al. [6] obtained, with a 14-pass confocal planar geometry and a Nd:YAG crystal, an extracted power of 2.3 W and a gain of about 7 dB for 13 W of pump power. However, the geometrical multipass amplifiers described in the literature are for the most part planar, resulting in a non-optimal overlap between the gain volume and the laser beams. Planar multipass geometry consequently reduces the available gain, leading to an increase in the number of passes necessary to reach optimal performance. Some tri-dimensional schemes, where the signal beams travel in different planes of incidence, have been described [9, 10] but were inserted in much more complex structures and lacked both simplicity and compactness. In this paper, we describe a novel simple and compact 3D architecture that allows optimal overlap between the different passes in the gain medium and the pump volume, leading to a very efficient extraction of the energy stored in the crystal. We experimented with our multipass system using Nd:YAG Nd:YVO_4 crystals.

2 Experimental set-up

The principle of our 3D scheme can be compared with the so-called thin disk structure [11, 12], but here the pump and signal are exchanged. The structure used is shown in Fig. 1: the signal beam from a microlaser is focused in the gain medium through a 1064-nm AR coated lens, L. We used a doublet to minimise spherical aberrations. A dichroic plane

✉ Fax: +33-1/6935-8700, E-mail: Sebastien.forget@iota.u-psud.fr

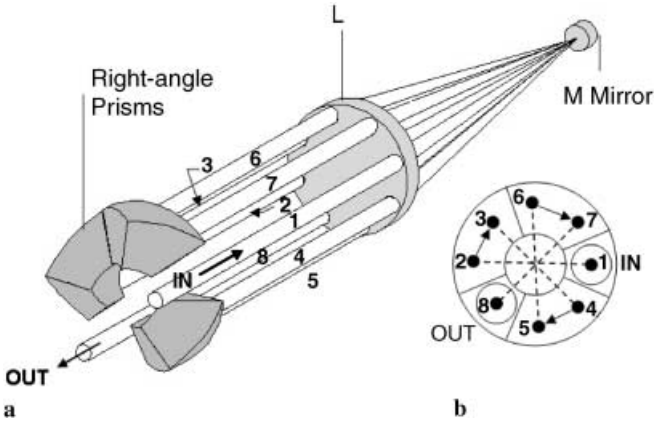


FIGURE 1 **a** 3D representation of the circular geometry of the eight passes. M stands for the dichroic mirror, coated on the rear face of the crystal and L is the focusing doublet. **b** Front view seen from the crystal. *Arrows* describe the lateral shift induced by the prisms. The beam passes (1–2), (3–4), (5–6) and (7–8) define the four planes of incidence (*broken lines*)

mirror M coated on the rear face of the crystal reflects the beam back towards the doublet. At this time, the beam has made two passes in the gain medium (in a plane marked by the path "1–2" on Fig. 1). An AR-coated right-angle prism then allows a lateral shift of the beam, that is, the laser beam now travels in another plane of incidence. The beam is then redirected toward the crystal through the same lens L (pass "3" on Fig. 1). After another reflection at the mirror M, the signal beam has traveled 4-times in the crystal in two different planes, namely 1–2 and 3–4. This path is again repeated 2-times with two other prisms, thus leading to a total of eight passes in the gain medium in four different planes of incidence (see Fig. 1b).

The injected laser beam to be amplified was generated by a microlaser from JDS Uniphase (High Power Series Nanolaser), providing 110 mW of average power at a wavelength of 1064 nm. The pulse duration was about 800 ps and the repetition rate was 28 kHz. The pumping geometry is described in Fig. 2: the crystal was pumped by a fibre-coupled laser diode providing up to 15 W CW at 808 nm. The core diameter of the fibre was 250 μm, and the numerical aperture was 0.2. The output of the fibre was imaged in the crystal via two doublets, leading to a pump waist radius of about 230 μm in the crystal. With no amplification, the 8-pass system attenuated the input beam by only 15%. We chose the focal length of the doublet so that the numerical aperture of the cone formed by the eight beams passing through the crystal was slightly smaller than the numerical aperture of the pump beam, in order to optimise the overlap between the signal beam path and the volume where gain is available. The input beam size was adjusted in order to obtain a waist radius of 125 μm in the crystal.

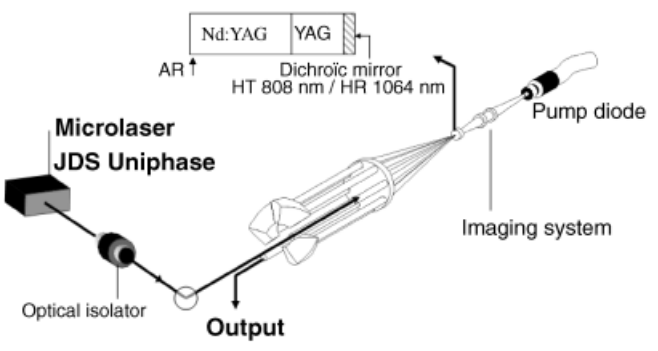


FIGURE 2 Schematic of the experimental set-up and the Nd:YAG composite crystal (in the *middle*)

3 Experimental results

3.1 *Nd:YAG amplifier*

The gain medium used for this experiment was an AR-coated composite Nd:YAG crystal formed by a 2-mm-long undoped section and a 5-mm-long 1.1% doped section. The square section was $2 \times 2\ \text{mm}^2$. A dichroic mirror (HT at 808 nm, HR at 1064 nm) was coated on the rear face of the crystal (see Fig. 2). The crystal absorbed about 85% of the incident pump power.

We measured the extracted power – defined as the difference between the output and the input powers – versus the pump power for a given injected power of 110 mW. The results are plotted in Fig. 3, where we notice that saturation appears when pumping above 10 W. This saturation was probably due to thermal lensing. In fact, the defocus induced by the thermal lens led to a non-optimal overlap between the pump and signal beam, and consequently reduced the efficiency of the system. A parasitic laser effect (between the prisms and the mirror coated on the crystal) was observed and was considered after measurement as being negligible (only 10 mW under amplifying conditions). Up-conversion processes or ASE losses were also probably involved in the degradation of the performance, but their influence was supposed to be very weak: the amplifier was saturated, so consequently all the physical effects linked to a significant population in the upper level (parasitic laser effect, ASE and up-conversion) were reduced.

At a pump power of 13 W, the crystal was fractured. Therefore, the pump power was set to 12 W for the following experiments.

We plotted the extracted power versus the input power at the amplifier, see Fig. 4. A maximum extracted power as high as 2.7 W was obtained for an input power of 110 mW. It is also interesting to observe the extracted power versus the gain,

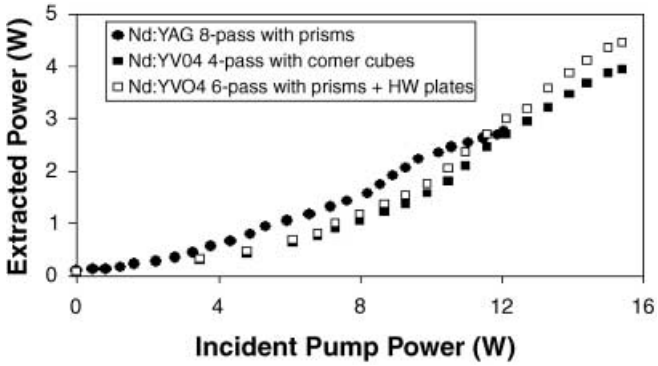


FIGURE 3 Extracted power (defined as the difference between output and input powers) versus the pump power for the Nd:YAG crystal and the Nd:YVO_4 crystal in two different configurations (see text)

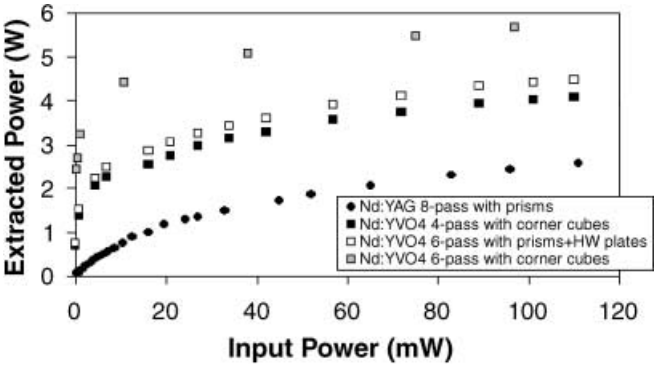


FIGURE 4 Extracted power as a function of the input power for the Nd:YAG crystal and the Nd:YVO_4 crystal in three different configurations (see text)

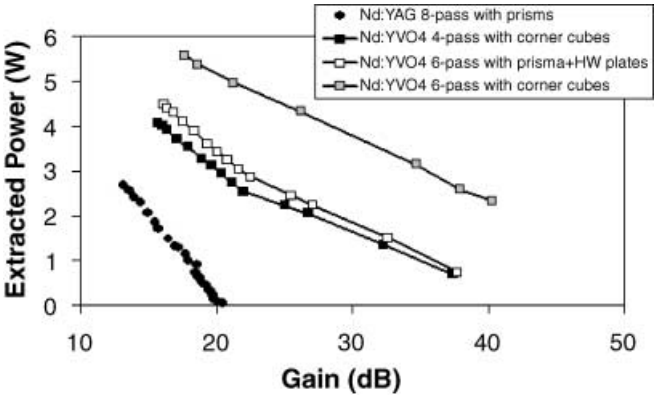


FIGURE 5 Extracted power versus the gain in decibels for the Nd:YAG crystal and the Nd:YVO_4 crystal in three different configurations (see text)

as shown in Fig. 5. We could then deduce the small-signal gain from the intercept between the curve and the horizontal axis [13], and we obtained, for eight passes, a small signal gain of 130 (or 21 dB). For the maximal extracted power (2.7 W), the gain was 21. Defining an extraction efficiency, $\eta = (P_{\text{out}} - P_{\text{in}})/P_{\text{p}}$, where P_{out}, P_{in} and P_{p} are the output, input and pump powers, respectively, we found $\eta = 21\%$ for an input power of 110 mW. The output beam was linearly polarised but the thermal lensing in the crystal induced a small degradation in the beam quality, leading to a M^2 of 1.8.

The observed saturation at high pump power, coupled with the degradation of the spatial quality of the output beam, limited the potential of this Nd:YAG-based system for high-power outputs. We consequently investigated another solution using a low-doped Nd:YVO_4 crystal.

3.2 *Nd:YVO_4 amplifier*

The very high emission cross section of Nd:YVO_4 makes this crystal very attractive for efficient amplification if we can solve the thermal problems induced by the low thermal conductivity of this crystal. We used a simple 10-mm-long, 0.3%-doped crystal with AR coatings on the two faces. The conjugation of low doping and the relatively long crystal length allowed a better distribution of the pump power inside the gain medium, leading to a weaker and less aberrating thermal lens. It also allowed a higher pumping level (up to 15 W in our case) without the breaking problems often observed at over 10 W of pump power for 1%-doped samples [14]. We also took advantage of the high brightness of the pump diode to ensure a good overlap between the pump and signal over the whole length of the crystal. Low-doped Nd:YVO_4 crystals have often been studied in laser oscillators [15, 16], but never as amplifiers, to our knowledge. However, it is of particular interest in this last case to limit the up-conversion effects [17]. The population in the excited state is much greater in the amplifiers than in the oscillators, leading to a higher sensitivity to up-conversion trouble. A low doping level induces a decrease in the population density and consequently limits the up-conversion effects. A higher small-signal gain is then expected with this low doping level.

Because of the strong polarisation dependence of the Nd:YVO_4 gain, we could not use our prism-based system directly with this crystal. Indeed, each right-angle prism induced a rotation of the state of polarisation of the beam, leading to a gain reduction for most of the passes. The solution to overcoming this drawback is to control the state of polarisation after each prism. To this end, we put three small half-wave plates on beam pass numbers 3, 5 and 7 (Fig. 1b). Each of these could be individually rotated to restore the state of polarisation corresponding to the highest emission cross section in Nd:YVO_4.

The eight-pass structure could not be studied because of strong parasitic laser effects between the prisms and the mirror. We then used our amplifier in a six-pass configuration, where a parasitic laser power of only a few milliwatts was measured. The parasitic lasing effect was measured under amplifying and non-amplifying conditions. As the parasitic laser effect created a beam larger than the amplified signal beam, it was possible to isolate the laser effect and to measure it in both situations. It appears that the relatively strong (80 mW) laser effect is reduced by a factor of 10 (becoming less than 8 mW) when amplifying: when an input signal is injected in the amplifier, the population of the upper level of the lasing transition decreases rapidly, which leads to a weaker laser effect.

With this architecture, the output power was 4.5 W with a total gain of 43 (16 dB) and an optical extraction efficiency of 33% (Figs. 3, 4 and 5). Defining the small-signal gain as the extrapolated intercept with the horizontal axis on Fig. 5 [13], we obtained 42 dB (15 800) of small-signal gain. The amplifier therefore showed good efficiency for a large range of input powers, from several microwatts to more than 100 mW. We did not observe any change in the state of polarisation between the input and output beams, and the amplified signal was nearly diffraction limited ($M_x^2 = 1.11$ and $M_y^2 = 1.13$), corresponding to the beam quality of the microlaser.

Although this half-wave-plate system gave excellent results, it suffered from an increase in complexity and cost. Consequently, we designed a much more simple, compact and low-cost scheme by using corner-cube retroreflectors instead of right-angle prisms to obtain the lateral shift in the signal beam. Indeed, the silver-coated corner-cube retroreflectors maintained the polarisation state through the different passes, which implied that the half-wave plates were no longer useful. However, the corner cubes exhibited more losses than

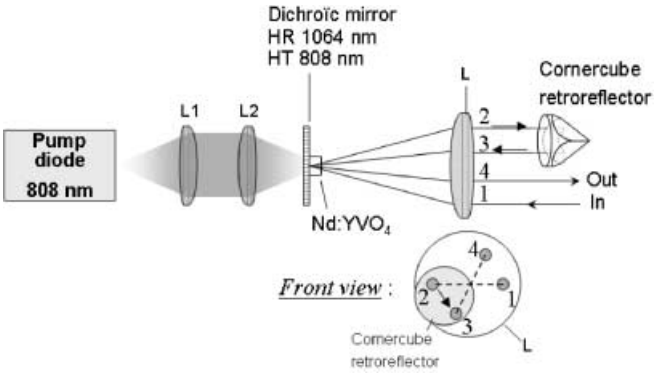


FIGURE 6 Amplifier scheme with the corner-cube retroreflector configuration. Lenses L1 and L2 are used to image the pump in the crystal. The mirror M is AR coated at 808 nm and HR at 1064 nm. A single corner cube is used to perform four-pass amplification. *Bottom right*, a 2D front view that shows the two planes of incidence (*broken lines*) used in this structure

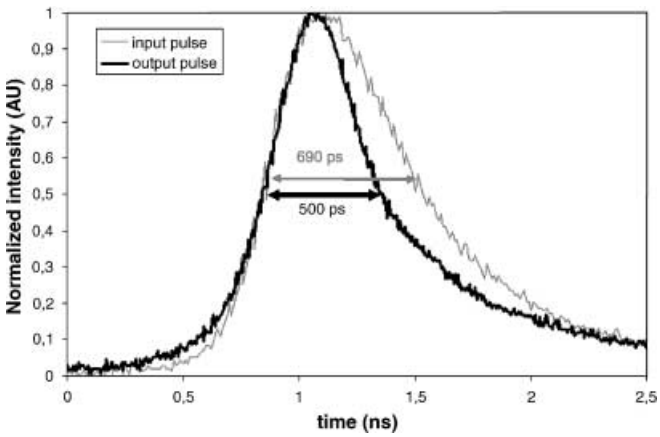


FIGURE 7 Temporal shape of the pulses before and after amplification

the prisms (the transmission of a single corner cube was about 85%) and a stronger parasitic laser effect because of lower alignment sensitivity. As a consequence, we found that the optimised configuration in terms of efficiency, compactness and simplicity used only one corner cube. In this case, the beam made four passes in the gain medium in two planes of incidence (see Fig. 6).

With this simplified structure, we measured 4 W of output power with a gain of 37, a small-signal gain as high as 15 800 (42 dB) and an optical extraction efficiency of 27% (Figs 3, 4 and 5). Although the alignment was slightly more complex, it was also possible to create a six-pass configuration with two corner cubes. With this scheme (see Fig. 5), we obtained 5.7 W of output power for a 100-mW seed power and a small-signal gain of more than 56 dB. The extraction efficiency reached 36%. These results are better than those obtained with the previous configuration with the prisms and half-wave plates because the use of corner cubes allows better overlap between the signal beams and the pump volume: indeed, the angle between the optical axis and the signal beams can be smaller with corner cubes than with the prism-based system.

The typical shape of the input–output curve (Fig. 4) can be explained in terms of gain: for the Nd:YVO_4-based amplifier, the small-signal gain was as high as nine per pass, versus only 1.9 for Nd:YAG. When a small input power was seeded in the amplifier, the non-saturated gain was very high (not far from 9^4 for a four-pass configuration), leading to a very strong slope in this regime. When the input signal became higher, the power achieved after several passes was high enough to strongly saturate the amplifier, as has been shown theoretically by Frantz and Nodvik [18].

We also measured, using a Tektronix TDS 7254 oscilloscope, the temporal shape of the pulse before it entered the amplifier system and after amplification (Fig. 7). The result was a shortening of the pulse duration (from 700 ps to about 500 ps) due to the lower gain observed for the end of the pulse, caused by gain saturation.

The M^2 factor was found to be 1.15 in the two directions and the output was linearly polarised for all the configurations.

We then performed frequency doubling and tripling of the output of our amplifier. With 4 W of 1064-nm radiation incident on lithium triborate crystals (due to unoptimised design), 1.72 W of second harmonic at 532 nm (43% of conversion efficiency) and 650 mW of third harmonic at 355 nm were generated.

4 Conclusion

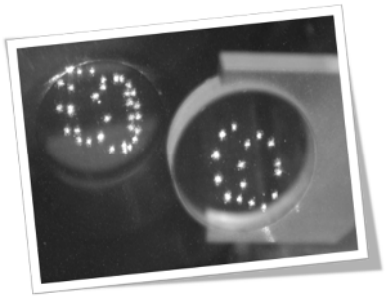
In conclusion, we have demonstrated very simple, compact and low-cost longitudinally pumped multipass amplifiers. Thanks to the use of a new tri-dimensional structure based on right-angle prisms and a low-doped Nd:YVO_4 crystal, we obtained a 4.5 W diffraction-limited output with a gain of 43 and an extraction efficiency of 33%. Another structure, based on corner-cube retroreflectors and using the same crystal is also described: the simplicity and compactness of the system are increased and the performance is strongly enhanced. We reached 5.7 W of extracted power in a six-pass structure with a gain of 57 (17.5 dB) and a small-signal gain of 56 dB. Moreover, the amplifier exhibited efficient behaviour for a large range of input powers. The performance of this amplifier presents, to our knowledge, the best compromise between gain and extraction efficiency among the previously published comparable systems. This amplifier could also be seen as having an interesting mix of the advantages of bulk-crystal systems, supporting high-peak-power pulses, and of fibre-based amplifier systems, for compactness and high small-signal gain.

REFERENCES

1 J.J. Zayhowski, C. Dill: Opt. Lett. **19**, 1427 (1994)
2 J.J. Zayhowski: Opt. Lett. **21**, 588 (1996)
3 Y.F. Chen, T.M. Huang, C.L. Wang: Electron. Lett. **33**, 1880 (1997)
4 F. Druon, F. Balembois, P. Georges, A. Brun: Opt. Lett. **24**, 499 (1999)
5 P. Bado, M. Bouvier, J.S. Coe: Opt. Lett. **12**, 319 (1987)
6 H. Plaessmann, S.A. Ré, J.J. Alonis, D.L. Vecht, M. Grossman: Opt. Lett. **18**, 1420 (1993)
7 P. Georges, F. Estable, F. Salin, J.P. Poizat, P. Grangier, A. Brun: Opt. Lett. **16**, 144 (1991)
8 C. Le Blanc, G. Grillon, J.P. Chambaret, A. Migus, A. Antonetti: Opt. Lett. **18**, 140 (1993)
9 A.M. Scott, G. Cook, A.P.G. Davies: Appl. Opt. **40**, 2461 (2001)
10 R.L. Fork, S.T. Cole, L.J. Gamble, W.M. Diffey: Opt. Express **5**, 292 (1999)

11 S. Erhard, M. Karszewski, C. Stewen, K. Contag, A. Voss, A. Giesen: 'Pumping Schemes for Multi-kW Thin Disk Lasers'. In: OSA Trends in Optics and Photonics, Advanced Solid-State Laser 2000, Vol. 34, ed. by H. Injeyan, U. Keller, C. Marshall (Optical Society of America, Washington, DC 2000) pp. 78–84
12 S. Erhard, A. Giesen: German Patent No. DE 100 05 194 A1, 2001
13 A. Siegman: *Lasers* (University Sciences, Mill Valley, USA 1986) p. 302
14 M. Tsunekane, N. Taguchi, H. Inaba: Electron. Lett. **32**, 40 (1996)
15 A. Sennaroglu: Quant. Electron. **32**, 1307 (2000)
16 Y.F. Chen, Y.P. Lan, S.C. Wang: Appl. Phys. B **71**, 827 (2000)
17 Y.F. Chen, C.C. Liao, Y.P. Lan, S.C. Wang: Appl. Phys. B **70**, 487 (2000)
18 L.M. Frantz, J.S. Nodvik: J. Appl. Phys. **34**, 2346 (1963)

D. Papadopoulos, S.Forget, F. Balembois, F. Druon and P. Georges,
"Passively mode-locked diode-pumped Nd:YVO4 oscillator operating at ultra-low repetition rate"
Optics Letters 18, pp. 1838-1840 (2003)



Contexte et objectifs :

Dans le cadre de ma thèse, nous cherchions à developper un laser picoseconde fonctionnant à des taux de répetition autour du MHz. Pour un laser à verrouillage de mode, cela implique une cavité ultra-longue (plus de 100 mètres) puisque la cadence est donnée par f=c/2L où L est la longueur de la cavité. Avec Dimitris Papadopoulos, post-doc dans l'équipe à ce moment, nous avons monté un système de repliement du faisceau dans la cavité permettant d'atteindre ces longueurs inhabituelles sur un marbre optique de taille standard.

Méthode et dispositif :

Nous avons réalisé une cavité multipassage de même type que celles utilisées en spectroscopie d'absorption de gaz (dans ce cas pour pallier à la faible absorption en allongeant le parcours dans le gaz). Il s'agit de placer deux miroirs concaves en vis-à-vis et de faire parcourir au faisceau un grand nombre d'aller retours entre les deux miroirs. Nous avons affiné le système en repliant ce système en deux par l'ajout de miroirs plans permettant d'avoir plus de souplesse dans le réglage – critique – de l'alignement. Il est à noter que l'ajout d'une boite protégeant la cavité des mouvements d'air s'est avéré indispensable pour stabiliser le laser.

Principaux résultats :

Le laser final est verrouillé en phase par un absorbant saturable. La longueur effective de la cavité est de 125 m, correspondant à une cadence de 1.2 MHz (à l'époque la plus basse jamais obtenu avec un système de ce type). Les impulsions laser durent 16 ps pour une puissance moyenne de 470 mW (24 kW de puissance crête).

Prolongements :

Ce laser a ensuite été démonté puis remonté dans un autre laboratoire (Laboratoire de photophysique moléculaire – maintenant ISMO, université paris 11) afin de servir de source d'excitation pour des expériences de microscopie de fluorescence résolues en temps (collaboration avec Sandrine Lêveque-Fort, voir la publication : S. Leveque-Fort, D. Papadopoulos, S.Forget, F. Balembois and P. Georges, "Fluorescence lifetime imaging with a low repetition rate passively mode-locked diode-pumped Nd:YVO4 laser" Optics Letters 30, pp.168-170 (2005)

Passively mode-locked diode-pumped Nd:YVO_4 oscillator operating at an ultralow repetition rate

D. N. Papadopoulos,* S. Forget, M. Delaigue, F. Druon, F. Balembois, and P. Georges

Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, Unité Mixte de Recherche 8501 du Centre National de la Recherche Scientifique, Université Paris-Sud, 91403 Orsay, France

Received April 18, 2003

We demonstrate the operation of an ultralow-repetition-rate, high-peak-power, picosecond diode-pumped Nd:YVO_4 passively mode-locked laser oscillator. Repetition rates lower than 1 MHz were achieved with the use of a new design for a multiple-pass cavity and a semiconductor saturable absorber. Long-term stable operation at 1.2 MHz with a pulse duration of 16.3 ps and an average output power of 470 mW, corresponding to 24-kW peak-power pulses, is reported. These are to our knowledge the lowest-repetition-rate high-peak-power pulses ever generated directly from a picosecond laser resonator without cavity dumping.
© 2003 Optical Society of America
OCIS codes: 140.3580, 140.4050.

Many applications in biology, such as fluorescence lifetime measurements, require pulsed laser sources emitting visible radiation. Because the fluorescence lifetime of numerous molecules is in the hundreds of picoseconds range, short pulses of several tenths of picoseconds are ideally needed from reliable laser sources. The repetition rate of the laser source used is also an important parameter in experiments with photon-counting detection chains: High repetition rates ensure fast acquisition of the fluorescence decay signal and allow the dynamic processes to be studied. However, if the repetition rate exceeds several megahertz, problems appear in the complex signal-processing devices during the acquisition of the data. Consequently, a repetition rate of approximately 1 or 2 MHz seems to be a good requirement for this kind of application. A classical approach to generating short visible pulses is the use of an oscillator operating at a fixed wavelength in the IR region (1064 nm) and the use of nonlinear processes to reach the visible range. But producing picosecond pulses in the IR region at a repetition rate of 1 MHz is not straightforward: The first alternative is the development of a Q-switched microchip laser.[1] However, in such systems pulse durations shorter than 100 ps with peak power that is high enough cannot be directly achieved without the use of amplification stages. The second alternative is the development of a mode-locked laser oscillator. However, those sources typically operate at several tenths of megahertz if the cavity size does not exceed several meters: For a mode-locked laser the repetition rate, f, of the pulses is fixed by the length of the cavity, L, according to the relation $f = c/2L$, where c is the speed of light. Therefore, to achieve a repetition rate as low as 1 MHz, the cavity length should be increased to 150 m. To achieve such long cavities, one has to introduce a multiple-pass cavity (MPC). In this Letter we report the operation of a passively mode-locked diode-pumped Nd:YVO_4 oscillator at a repetition rate lower than 1 MHz, emitting pulses of 16.3-ps duration with 470 mW of average power.

The classical Herriott-style MPC with two concave mirrors already widely used in a number of applications, especially as a delay line and for gas cells,[2] was recently used successfully to decrease the frequency of a Ti:Al_2O_3 mode-locked laser to 4 MHz.[3] In such a MPC, however, the number of passes through the cavity is strictly defined by the distance between the two concave mirrors, whereas the beam entrance conditions, i.e., the initial distance r of the beam from the axis of the MPC and the angle θ, affect only the shape and the size of the spot pattern on the concave mirrors.[2]

The configuration of the MPC used in our system is in fact a version of the Herriott-style MPC folded in two with the help of two plane mirrors (Fig. 1). In our configuration the distance of both concave mirrors ($R = 2$ m) from the two plane mirrors is fixed at approximately the focal length of the concave mirrors, specifically at 105 cm. The beam is periodically focused and defocused after each reflection on the concave and plane mirrors, respectively. The overall ABCD matrix of the MPC in this case is of course no longer a unity transformation matrix.[3] Thus the design of the cavity as a whole, already containing the MPC, is necessary. With the use of an ABCD matrix simulation program (simulating the MPC as a repeated series of 2-m concave mirrors separated by a distance of approximately 2 m) we observed no significant change in the intracavity beam properties

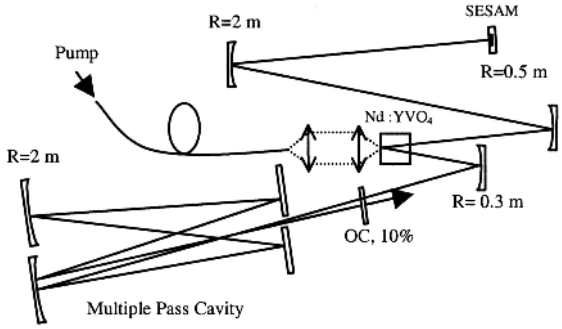


Fig. 1. Schematic of the laser cavity with the MPC consisting of four low-loss $R > 99.9$ mirrors (two folding plane mirrors and two concave mirrors with $R = 2$ m). OC, output coupler.

0146-9592/03/191838-03$15.00/0 © 2003 Optical Society of America

when the number of passes through the MPC was arbitrarily increased, if the design starts with a small cavity (without the MPC) providing a fairly collimated beam. The main advantage of this MPC configuration is that simply changing the alignment of the plane or the concave mirrors allows almost continual control of the number of passes through the MPC. The remarkable freedom of the easy control of the beam path in the MPC is the result of the use of the two plane mirrors. Each reflection on them, when the proper alignment is achieved, actually resets the beam into the MPC in such a way that it is forced to stay in the MPC for an arbitrarily large number of round trips. It is possible that the use of three or even four plane mirrors instead of two could supply better and easier control of the number of reflections, complicating of course the final setup. Additionally, in our case it was not necessary to drill or cut the concave mirrors for the entrance and exit of the beam.[3]

In this system a 5-mm-long, 0.1%-doped Nd:YVO_4 crystal is pumped by a fiber-coupled laser diode at 808 nm of 15-W maximum power. Passive mode locking is achieved with the use of a semiconductor saturable-absorber mirror[4,5] (SESAM) with a 6.1% modulation depth. During the alignment of the MPC inside the laser cavity, various repeated beam spot numbers and patterns were observed, resulting each time in the operation of the system on a number of different frequencies. Specifically, we achieved stable operation at 20, 12, 5, 3, 2.3, and 1.2 MHz by simply adjusting the alignment of the MPC. For the case of 1.2 MHz an asymmetric repeated elliptical beam spot pattern on the two concave mirrors (Fig. 2) and a corresponding pattern on the two plane mirrors provided a cavity length of approximately 121 m after 56 round trips inside the MPC. Stable, single-mode operation at a repetition rate as low as 1.2 MHz with a pulse duration of 16.3 ps and average power of 470 mW, corresponding to 392-nJ pulse energy and 24-kW peak power, is reported. The beam quality is close to the diffraction limit, with M^2 slightly greater than 1.1. Figure 3 shows a photograph of the pulse train measured with the help of a fast photodiode. Small peaks appearing just after the pulses correspond to relaxation peaks of the photodiode. Figure 4 shows the autocorrelation trace of the pulses and the respective Gaussian fit curve. The FWHM of the Gaussian curve is 23 ps, corresponding to a 16.3-ps pulse duration. The stability of the system for continuous operation during a period of several weeks was satisfactory.

The output power was seriously confined by diffraction losses at the edges of the MPC mirrors. When the SESAM was replaced with a second output mirror of the same transmission as the first one and by comparison of the power of the two outputs, the overall losses in the MPC (including the diffraction losses) were measured to be 30%. At higher frequencies, i.e., when fewer passes through the MPC and simpler beam spot patterns on the mirrors were chosen, higher output powers of several watts were possible (2.5 W for $f = 2.3$ MHz). On the other hand, operation lower than 1 MHz was also observed at 884 and 650 kHz. However, in those frequencies severe multiple pulsing instabilities did not allow long-term operation. Nevertheless, we strongly believe that reduction of the frequencies far lower than 1 MHz is manageable with the use of this MPC configuration, if the cavity is designed from the beginning for such a purpose.

At such low frequencies and high intracavity energies and peak powers careful design is crucial to avoid malfunction of the SESAM. The value of the modulation depth of the SESAM, ΔR, the tendency for Q-switching mode locking (QML) and multiple pulsing instabilities that the SESAM introduces, and of course its damage threshold are the key points to consider in the correct design of the cavity. Generally, in

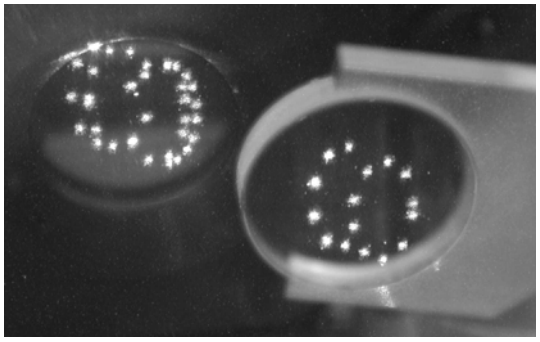


Fig. 2. Photograph of the MPC concave mirrors with the beam spot pattern on them for the 1.2-MHz repetition-rate mode-locked Nd:YVO_4 laser.

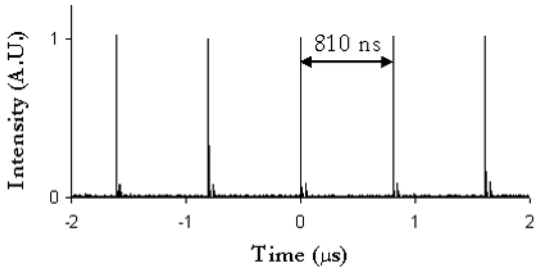


Fig. 3. Oscilloscope trace of a fast photodiode, showing the mode-locked laser pulse train of 1.2 MHz of 810-ns separation.

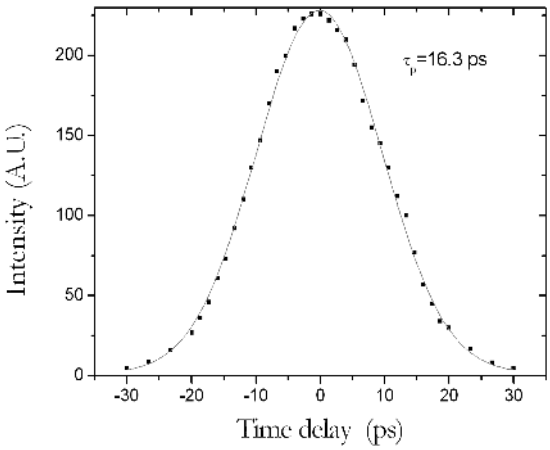


Fig. 4. Intensity autocorrelation trace showing a pulse duration of 16.3 ps assuming a Gaussian intensity profile.

passively mode-locked solid-state lasers with weak gain saturation, such as a Nd:YVO_4 laser, an initial fluctuation of the intracavity power into the cw regime monotonically increases until steady-state mode locking is reached if and only if[6]

$$\kappa P \ln (m_i) > T_r/T_c , \tag{1}$$

where m_i represents the number of the initially oscillating modes, P can be approximated by the steady-state intracavity power, T_r is the round-trip time, T_c is the effective correlation time defined by the inverse 3-dB full width $\Delta v_{3\mathrm{dB}}$ of the first beat note of the free-running laser, and κ is a characteristic of the nonlinear device (SESAM) that gives the change in round-trip power gain per unit intracavity power.[6] Because the values of P, m_i, and T_c should be considered fixed for a specific system, for very long cavities, i.e., large T_r values, the previous condition becomes demanding. Since the left-hand factor in condition (1) approximates the effective modulation depth, ΔR,[6] of the SESAM, choosing a sufficiently large value for ΔR is crucial. For $T_r \approx 1$ μs and typical values of $\Delta v_{3\mathrm{dB}}$ of approximately 1–10 KHz,[6] a secure choice of ΔR is greater than 3%. Our system employs a SESAM with $\Delta R = 6.1\%$. On the other hand, a SESAM introduces a Q-switching tendency that can drive the laser into the unwanted QML regime. To obtain cw mode locking free of QML instabilities, one should ensure that the intracavity pulse energy E_p satisfies the condition

$$E_p > (F_{\mathrm{sat},L} A_{\mathrm{eff},L} F_{\mathrm{sat},A} A_{\mathrm{eff},A} \Delta R)^{1/2}, \tag{2}$$

where $F_{\mathrm{sat},L}$ and $F_{\mathrm{sat},A}$ are the saturation fluence of the gain medium and of the SESAM, respectively, and $A_{\mathrm{eff},L}$ and $A_{\mathrm{eff},A}$ are the effective laser mode in the gain medium and on the SESAM, respectively. Thus for a choice of large ΔR and for the fixed values of $F_{\mathrm{sat},L}$ and $F_{\mathrm{sat},A}$ the design of the cavity should provide values of $A_{\mathrm{eff},L}$ and $A_{\mathrm{eff},A}$ small enough and enough E_p that condition (2) is satisfied too. However, the saturation of the SESAM, i.e., the value of the factor $S = E_p/F_{\mathrm{sat},A}A_{\mathrm{eff},A}$ should always be kept below 20 to avoid multiple pulsing instabilities and damage to the SESAM.[8,9] By properly choosing the pumping focusing optics and the cavity mirrors we were able to some extent to achieve the proper values of $A_{\mathrm{eff},L}$ and $A_{\mathrm{eff},A}$ so that all the previous conditions were simultaneously met. Thus, for the case of a 1.2-MHz system, i.e., for $P = 470$ mW with a 10% output coupler corresponding to $E_p = 3.5$ μJ for a double pass (under strong overlapping of the beams) through the Nd:YVO_4 crystal, i.e., $F_{\mathrm{sat},L} = h\nu/4\sigma_L = 30$ mJ/cm^2 and for a SESAM with $\Delta R = 6.1\%$ and $F_{\mathrm{sat},A} = 70$ μJ/cm^2 we chose a 1:1 two-lens focusing of the pump beam, providing a mode area in the crystal estimated to be approximately $A_{\mathrm{eff},L} = 1.3 \times 10^{-3}$ cm^2 (pump fiber core diameter, 400 μm) and a 2-m focusing mirror on the SESAM providing a 770-μm mode diameter on the SESAM, corresponding to $A_{\mathrm{eff},A} = 4.7 \times 10^{-3}$ cm^2. For the above values condition (2) is well satisfied, since $3.5 > 0.88$ and the saturation of the SESAM is $S = 10$.

In conclusion, operation of an ultralow-repetition-rate (lower than 1 MHz), mode-locked Nd:YVO_4 oscillator has been demonstrated with a simple and low-cost design. Stable long-term operation at 1.2 MHz with a pulse duration of 16.3 ps and 24-kW peak power was achieved. To the best of our knowledge this is the lowest repetition rate ever reported for a completely passively mode-locked laser with no use of complicated and expensive techniques such as cavity dumping. In preliminary experiments on frequency doubling, conversion efficiency into 532 nm as high as 50% was achieved with the use of 10-mm-long periodically poled KTP crystal. These results are promising for the further use of this source for the generation of short visible pulses for fluorescence lifetime measurements.

This research was partially supported by the research program POLA from the Contrat Plan Etat Région (2000–2006) (French State and Conseil Général de l'Essonne). D. N. Papadopoulos worked on this project under a Marie Curie fellowship. S. Forget's e-mail address is sebastien.forget@iota.u-psud.fr.

*Present address, Lasers and Applications Group, Department of Physics, National Technical University of Athens, Heroon Polytechniou 9, 15780 Athens, Greece.

References

1. S. Forget, F. Balembois, G. Lucas-Leclin, and P. Georges, Opt. Commun. **220,** 187 (2003).
2. A. Herriott, H. Kogelnik, and R. Kompfner, Appl. Opt. **3,** 523 (1964).
3. S. H. Cho, F. X. Kärtner, U. Morgner, E. P. Ippen, J. G. Fujimoto, J. E. Cunningham, and W. H. Knox, Opt. Lett. **26,** 560 (2001).
4. U. Keller, D. A. B. Miller, G. D. Boyd, T. H. Chiu, J. F. Ferguson, and M. T. Asom, Opt. Lett. **17,** 505 (1992).
5. U. Keller, K. J. Weingarten, F. X. Kärtner, D. Kopf, B. Braun, I. D. Jung, R. Fluck, C. Hönninger, N. Matuschek, and J. Aus der Au, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **2,** 453 (1996).
6. F. Krausz, M. E. Fermann, T. Brabec, P. F. Curley, M. Hofer, M. H. Ober, C. Spielmann, E. Winter, and A. J. Schmidt, IEEE J. Quantum Electron. **28,** 2097 (1992).
7. C. Hönninger, R. Paschotta, F. Morier-Genoud, M. Moser, and U. Keller, J. Opt. Soc. Am. B **16,** 46 (1999).
8. G. J. Spühler, T. Südmeyer, R. Paschotta, M. Moser, K. J. Weingarten, and U. Keller, Appl. Phys. B **71,** 19 (2000).
9. F. X. Kärtner, J. Aus der Au, and U. Keller, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **4,** 159 (1998).

ARTICLES EN LIEN AVEC MON TRAVAIL DE POST-DOC A L'INSTITUT D'OPTIQUE

(en gras les articles reproduits et commentés par la suite)

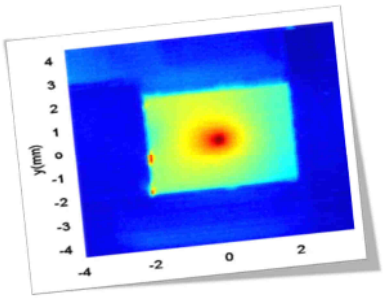
S. Chenais, S.Forget, F. Druon, F. Balembois, and P. Georges,
"Direct and absolute temperature mapping and heat transfer measurements in diode-end-pumped Yb:YAG"
Applied Physics B 79, pp. 221-224 (2004)

Forget, F. Balembois, F.Druon, N. Landru, J-P. Feve, J. Lin, Z. Weng and P. Georges,
"Passively Q-switched diode-pumped Cr4+:YAG/Nd3+:GdVO4 monolithic microchip laser"
Optics Communications - 259, pp 816-819 (2006)

F. Balembois, D. Boutard, E. Barnasson, M. Baudrier, R. Pariès, C. Schwach and S.Forget,
"Efficient diode-pumped intracavity frequency doubled CW Nd:YLF laser emitting in the red".
Optics and Laser Technology - 38 (8) p.626-630 (2006)

S. Chenais, F.Druon, S.Forget, F. Balembois and P. Georges,
"On thermal effects in solid-state lasers: The case of ytterbium-doped materials"
Progress in Quantum Electronics vol.30, 4, pp. 89-153, Article de revue invité (2007)

S. Chenais, S.Forget, F. Druon, F. Balembois, and P. Georges,
"Direct and absolute temperature mapping and heat transfer measurements in diode-end-pumped Yb:YAG"
Applied Physics B 79, pp. 221-224 (2004)



Contexte et objectifs :

Dans le domaine des lasers de forte puissance, l'efficacité est la qualité de faisceau sont grandement influencées par la qualité de la gestion des effets thermiques dans les cristaux lasers. Pour ne pas dépendre de modèles théoriques ou de coefficients thermo-optiques mal connus, nous avons décidé de réaliser directement par imagerie infrarouge une cartographie de la température et donc de la charge thermique déposée dans le cristal laser.

Ce travail, effectué lors de l'année d'ATER à SupOptique immédiatement après ma soutenance de thèse, s'inscrit dans le prolongement de la thèse de Sébastien Chénais à l'Institut d'Optique, traitant principalement des effets thermiques dans les lasers Ytterbium.

Méthode et dispositif :

Nous avons utilisé une caméra infrarouge (8-12 µm) empruntée au service TP de l'Institut d'Optique pour réaliser un banc de thermographie IR permettant de mesurer la température en tout point du cristal laser avec une résolution spatiale de 60 µm.

Principaux résultats :

Nous avons ainsi pu obtenir des mesures pour différents types de joints thermiques (rien, graphite, indium, graisse thermique) et en déduire les coefficients de transfert thermique pour chacun. Il s'avère que la graisse thermique permet d'obtenir le plus faible gradient thermique entre le bord et le centre du cristal

Prolongements :

Un banc de mesure thermique complétement similaire sera monté 10 ans plus tard au LPL, cette fois ci-pour étudier l'influence des effets thermiques dans la dégradation des matériaux organiques :

Z.Zhao, O.Mhibik, T.Leang, S.Forget and S.Chenais,
"Thermal effects in thin-film organic solid-state lasers"
Optics Express Vol. 22, Issue 24, pp. 30092-30107 (2014)

C'est un exemple (parmi d'autres) de recyclage efficace des compétences acquises dans un domaine différent.

Appl. Phys. B 79, 221–224 (2004)
DOI: 10.1007/s00340-004-1544-0

Applied Physics B
Lasers and Optics

S. CHÉNAIS
S. FORGET✉
F. DRUON
F. BALEMBOIS
P. GEORGES

Direct and absolute temperature mapping and heat transfer measurements in diode-end-pumped Yb : YAG

Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, Centre scientifique bât. 503, 91403 Orsay cedex, France

Received: 19 December 2003
Published online: 3 June 2004 • **© Springer-Verlag 2004**

ABSTRACT We report on direct and absolute temperature measurements in a diode-end-pumped Yb : YAG crystal, using a calibrated infrared camera, with a 60 μm spatial resolution. The heat transfer coefficient has been measured, for the first time to our knowledge, with four different types of thermal contact ($H = 0.25$, 0.28, 0.9, and 2.0 for bare contact, graphite layer, indium foil, and heat sink grease respectively). The dynamics of thermal effects are also presented.

PACS 42.55.Xi

1 Introduction

The achievement of high power laser systems with a high beam quality is largely compromised by thermal effects in the gain medium, which are responsible for thermal lensing, depolarisation losses, and ultimately fracture [1]. The most widespread way to investigate thermal effects in laser crystals is to use thermo-optical methods, that is, thermal lensing or depolarization measurements. However, these methods only yield quantities that are proportional to thermal gradients inside the probed area and are related to some more or less known thermo-optic coefficients. Similarly, the temperatures that are obtained by finite element calculations are only relative temperature distributions, expressed with respect to the rod surface temperature. The latter depends on the boundary conditions and is then very difficult to predict. Direct temperature mapping could consequently be a helpful measurement to understand pump-induced thermal effects. Moreover, it is well known that one of the crucial parameters to reduce heating effects and to avoid fracture is the thermal contact between the crystal and its surrounding mount. Consequently, the knowledge of quantitative information as the heat transfer coefficient is very important for high power laser development.

The aim of this letter is to present experimental absolute temperature maps obtained in the well-known Yb : YAG [2] crystal, in the end-pumping configuration. Our setup allows spatially resolved analysis of the temperature on the entrance face of the crystal, where temperature generally reaches its maximum value. Simultaneously, the temporal evolution of the temperature can be observed for each point of the crystal surface. We have also measured, for the first time to our knowledge, the heat transfer coefficient between the crystal and its surrounding for different types of often used thermal contacts.

2 Experimental setup

We present non-contact absolute measurements performed with an infrared imager working in the 8–12 μm spectral range. The experimental setup (Fig. 1) allows direct measurements of the temperature inside the laser crystal exactly in the end-pumping conditions. The crystal used here was a 2 mm long, $4 \times 4\,\mathrm{mm}^2$ square cross section, 8 at. % Yb : YAG crystal. It was AR-coated on its faces (the lateral ones are polished). Its thermal conductivity, which is lower than that of an undoped YAG crystal, was measured to be $0.07\,\mathrm{W\,cm^{-1}\,K^{-1}}$ ($0.11\,\mathrm{W\,cm^{-1}\,K^{-1}}$ for the undoped crystal). The pump source was a high power fiber-coupled diode array (HLU15F200-980 from LIMO) emitting 13.5 W at 968 nm. The fiber had a core diameter of 200 μm and a numerical aperture of 0.22. The output face was imaged onto the crystal to a 270 μm-diameter spot via two doublets. The crystal absorbed 5.4 watts of pump power in this case. The high spatial resolution of the thermal imager was obtained thanks to a dichroic Zinc selenide plate, high reflectivity (HR) coated

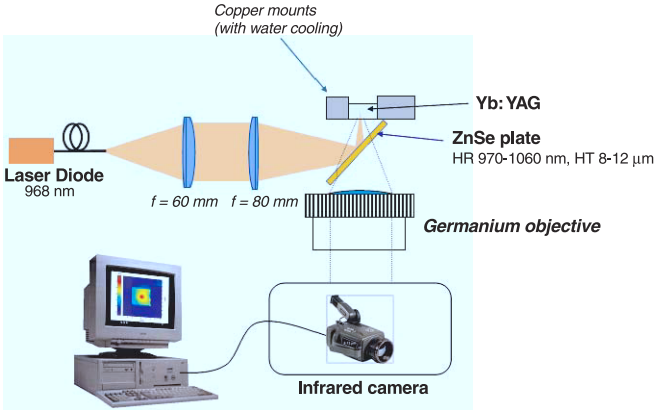


FIGURE 1 Experimental setup

✉ Fax: +331/6935-8807, E-mail: sebastien.forget@iota.u-psud.fr

for 960–1080 nm on one face (at 45° angle of incidence), and also coated for high transmission (HT) in the 8–12 μm spectral range on both faces (coating from *Opticorp*). An aberration-free germanium objective (focal length 50 mm, N.A. 0.7) was appended close to the ZnSe plate to create the intermediate thermal image. The camera was an AGEMA 570 (Flir Systems.) consisting of 240 × 320 microbolometers working at room temperature. The measured noise equivalent temperature difference (NETD) of the camera is 0.2 °C. With the numerical aperture of the whole imaging system in the object medium being around one, a theoretical spatial resolution of 10 μm could be achieved; however, the resolution is limited to 60 μm by the size of the pixels. The crystal was clamped in a copper block by its four side faces. In addition, a frictionless copper finger and a set of known weights allowed application of a given pressure on the top face of the crystal. The heat is evacuated from the copper block by a flow of circulating water.

The key issue of infrared absolute temperature measurements is the correct calibration of the system. Indeed, neither the crystal nor the copper mount has an infrared luminance which equals that of a blackbody at the same temperature. The signal V detected by one pixel for a portion of crystal (or copper mount) at temperature T is given by:

$$V(T) = G \int_{\Delta\lambda} S_{\mathrm{r}}(\lambda) \left[Tr_{\mathrm{opt}} \left(\varepsilon(T) \frac{\mathrm{d}L^T_{\mathrm{BB}}}{\mathrm{d}\lambda} + L_{\mathrm{t}} \right) + L_{\mathrm{r}} \right] \mathrm{d}\lambda, \tag{1}$$

where G is the geometric extent; $S_{\mathrm{r}}(\lambda)$ is the spectral sensitivity; Tr_{opt} is the whole transmission coefficient of the ZnSe plate, Germanium objective, and camera optics together; $\frac{\mathrm{d}L^T_{\mathrm{BB}}}{\mathrm{d}\lambda}$ is the spectral luminance of a blackbody at temperature T, $\varepsilon(T)$ is the emissivity; L_{r} denotes the infrared luminance of the camera itself (and its close surroundings) which is reflected back into it by the Germanium objective and by the polished surface of the crystal; L_{t} is the luminance transmitted through the crystal: it is zero in the 8–12 μm range since the crystal is highly opaque in this spectral region. L_{r} is nonzero and makes polished objects look brighter than blackbodies: if L_{r} is ignored it leads to overestimation of the temperature around room temperature. Conversely, when the emissivity is less than one it makes objects radiate less than a blackbody. Since the parameters ε and L_{r} are dramatically dependant on the surface quality and flatness, all the visible parts of the heat sink were covered with lustreless black paint. Moreover, the evaluation of all these parameters is not straightforward. We propose to calibrate the whole system as follows. The crystal and the copper mount are heated together to a set of given temperatures using a thermoelectric element, and we then compare with the temperature given by the camera in order to apply the adequate correction. This careful calibration allows rigorous and absolute measurement of the temperature with a spatial resolution large enough to study with sufficient accuracy, the thermal behaviour on the crystal's entrance face.

3 Results

Figure 2 shows the temperature map obtained when the crystal is clamped by its four edge faces by bare contact with copper without a thermal joint (left part) and with a grease heat sink (right part). In the first case, a clear gap is noticeable between the temperatures of the mount and at the edge of the crystal. The temperature distribution is parabolic inside the pumped region and then experiences a logarithmic decay until the edge of the crystal, in good agreement with the

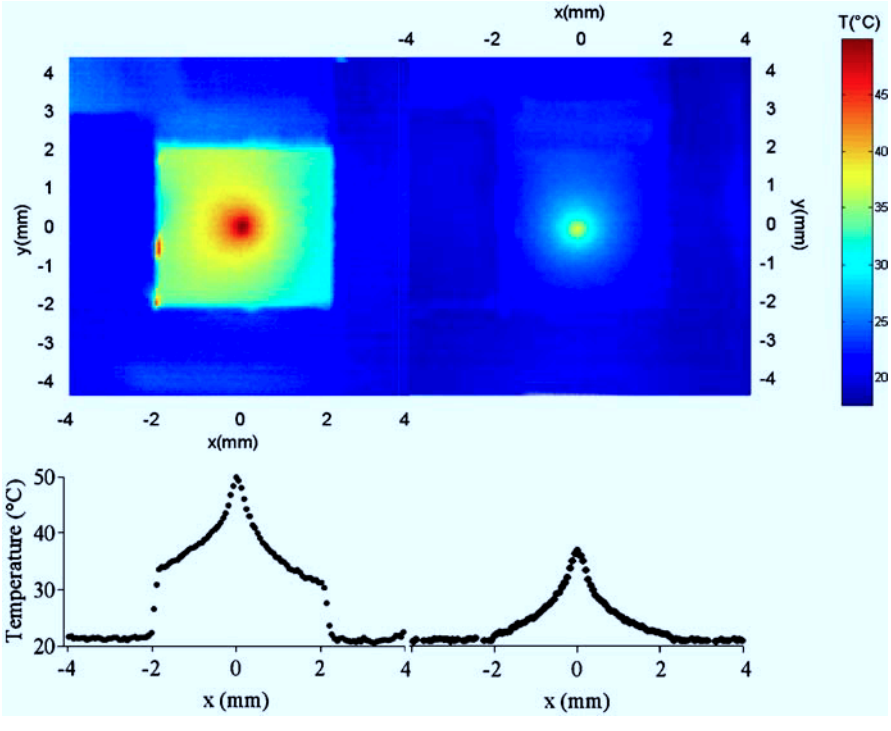


FIGURE 2 Temperature mapping of the crystal (*front view*), and lateral cut at $y = 0$ for two different types of thermal contact (direct copper-crystal contact on the *left*, with grease on the *right*)

theory in the case of fiber-coupled diode pumping. The temperature difference at the center of the crystal between the two types of thermal contact clearly shows the importance of the interface.

We consequently studied the heat contact in more detail. By analogy with convective transfer, the quality of the contact can be accounted for by a heat transfer coefficient H (in $\mathrm{W\,cm^{-2}\,K^{-1}}$), defined so that the heat flux through the surface is [3]:

$$-K_c \, \|\nabla T\|_e = H \, (T_e - T_m) \, , \qquad (2)$$

where K_c is the thermal conductivity of the crystal ($\mathrm{W\,cm^{-1}\,K^{-1}}$), T_e the temperature (and $\|\nabla T\|_e$ the temperature gradient) at the edge of the crystal, and T_m the heat sink temperature. The thermal gradient in (2) is considered normal to the surface. An ideal contact ($T_e = T_m$) corresponds to an infinite value of H.

Our system provides a space-resolved temperature mapping of the crystal, with a spatial resolution which is far below the crystal size, it then allows the measurement of H, which was never measured in the case of end-pumping.

By performing a linear fit of the temperature versus position on the points that are closer to the crystal edge, the heat flux can be determined. By applying relation (2), one can then infer the value of H, which is equal to $0.25\ \mathrm{W\,cm^{-2}\,K^{-1}}$ in the case of bare contacts. We estimate that the uncertainty on H is about 15%. The order of magnitude obtained is consistent with the values evoked by Carslaw [3] and Koechner [4]. A hot spot can be noticed in Fig. 2, which betrays the poor contact between the polished face of the crystal and the copper surface. The heat transfer is primarily a question of how much the two surfaces are in contact with respect to each other, and we check experimentally that the temperature inside the crystal does not depend on the applied pressure. We did not observe any noticeable variation of the temperature when changing the applied pressure if there is no thermal joint between the crystal and the copper mount. However, the heat transfer is strongly dependant on how the copper surface is positioned with respect to the crystal surface on which it applies.

We have then tested three different thermal joints inserted between the crystal and the copper: a graphite layer, indium foil, and heat sink grease (CT40-5 from Circuitworks). The results are summarized in Table 1. The graphite layer (≈ 0.5 mm thick) does not change the maximum temperature significantly nor the heat transfer coefficient, but it was noticed that the contact was much more uniform than with a bare contact. In particular no hot spot appeared any more and the contact was somewhat independent of the applied pressure. In contrast, this is not the case with indium foil. For this experiment the crystal was wrapped with a 1 mm thick indium foil. Since Indium is a soft material, the quality of the contact is overly dependant on the applied pressure. The temperature at the center of the pumped region experiences a 7 °C decrease while the pressure increased from $1.5\ \mathrm{kg/cm^2}$ to $22\ \mathrm{kg/cm^2}$. Note that in this case the measured H (always defined by (2)), measured across the surface where the pressure is applied is in reality an "effective" heat coefficient that takes into account the transfer from crystal to indium and then from indium to copper. The most dramatic change in the heat transfer coefficient is obtained with heat sink grease (see Table 1). The temperature gap drops down to 1 °C and H reaches $2\ \mathrm{W\,cm^{-2}\,K^{-1}}$. The heat contact is independent of the applied pressure. However, long term pollution caused by the grease diffusion inside the crystal should be considered in this latter case.

Contact	H ($\mathrm{W\,cm^{-2}\,K^{-1}}$)	T_{max} (°C)	T_e (°C)	$T_e - T_m$ (°C)
Bare	0.25	49.8	33.5	10.7
Graphite layer	0.28	46.5	30.5	8.7
Indium foil (applied pressure: $22\ \mathrm{kg/cm^2}$)	0.9	40.0	25.1	4.9
Heat sink grease	2.0	37.0	21.6	1.5

TABLE 1 Experimental results. T_{max} is the temperature at the center of the pumped region; T_e is the temperature at the edge of the crystal (averaged on the 4 sides if not symmetrical), and T_m is the copper mount temperature near the crystal

The dynamics of the temperature installation was also studied, and the results are featured in Fig. 3. The temperature is shown versus time at the center of the pumped area (T_{max}), at the edge of the pumped area (T_a), at the edge of the crystal (T_e), and just behind the gap in the mount volume (T_m). The difference $T_{max} - T_a$, referred to as the thermal gradient inside the pumped area, is responsible for thermal lensing effects. This gradient establishes itself very quickly, with a time constant far below 100 milliseconds (corresponding to the response time of the infrared camera). This behaviour has been confirmed by thermal lensing measurements performed with a Shack-Hartmann wavefront sensor [5]. This is consistent with the fact that the thermal diffusion inside the pumped zone is, within a first approximation, governed by the time constant [6]

$$\tau = \frac{w_p^2}{\kappa},$$

where κ is the thermal diffusivity and w_p the radius of the pumped area. For (8-at. %) Yb : YAG, $\tau_1 = 2.6$ ms. In contrast, the temperatures at the center and at the edge of the

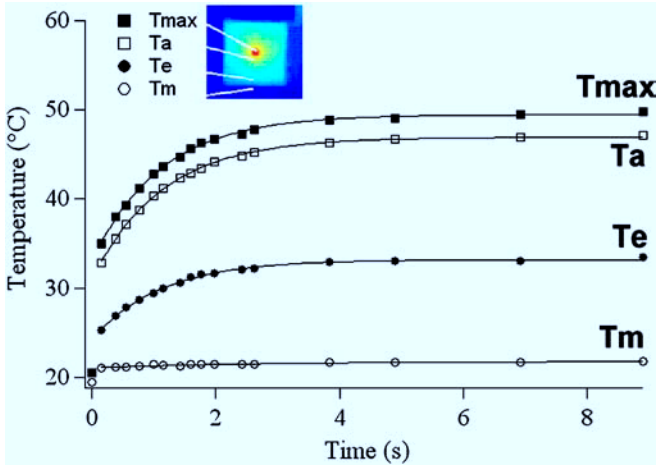


FIGURE 3 Temporal evolution of the temperature at different position in the crystal: at the center (T_{max}), at the edge of the pumped area (T_a), at the edge of the crystal (T_e), and in the copper mount (T_m)

rod were fitted by a simple exponential growth, and a time constant of $\tau_2 = 1.1$ s was then obtained. This time constant is a function of both crystal size, diffusivity, and cooling parameters [7].

4 Conclusion

In summary, we have shown, for the first time to the best of our knowledge, absolute temperature maps in a diode-end-pumped laser crystal (a Yb : YAG) with different types of thermal contact, with a 60 μm spatial resolution, using an infrared camera in the 8–12 μm range. The method is very simple and versatile, and can be also used in the lasing conditions (same crystal, same pump). A careful calibration has been done, in order to take into account not only the finite emissivity of the crystal, but also the reflected luminance coming from the camera itself. A temporal analysis showed that the thermal gradient (responsible for thermal lensing effects) had a far shorter time constant than the temperature field itself, the latter being governed by a time constant of the order of 1 s. We also studied the influence of three thermal joints on the cooling. With respect to bare contact, a graphite layer is efficient at gaining uniformity but an indium foil allows obtaining of heat transfer coefficients that are very dependant on the applied pressure, whereas heat sink grease enables an improvement of the contact by a factor of 8, whatever the applied pressure. The method presented in this paper is a very simple way to study qualitatively and quantitatively, the thermal contact and could be applied to every type of laser crystal and pumping geometry, including end-pumping.

ACKNOWLEDGEMENTS The authors gratefully acknowledge Gérard Roger for realizing the mechanical parts and for his helpful advice. We also thank the Ecole Supérieure d'Optique for lending us the infrared camera and the germanium objective.

REFERENCES

1 W.A. Clarkson: J. Phys. D: Appl. Phys. **34** 2381 (2001)
2 T.Y. Fan: IEEE J. Quant. Elect. **QE-29** 1457 (1993)
3 H.S. Carlslaw, J.C. Jaeger: *Conduction of heat in solids*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford 1986)
4 W. Koechner: *Solid State laser engineering*, 5th version (Springer 1999)
5 S. Chénais, F. Druon, F. Balembois, G. Lucas-Leclin, Y. Fichot, P. Georges, R. Gaumé, B. Viana, G.P. Aka, D. Vivien: Opt. Mater. **22**, 129 (2003)
6 J. Gordon, R. Leite, R. Moore, S. Porto, J. Whinnery: J. Appl. Phys. **36**, 3 (1965)
7 U. Farrukh, A. Buoncristiani, C. Byvik: IEEE J. Quant. Elect. **QE-34**, 2253 (1988)

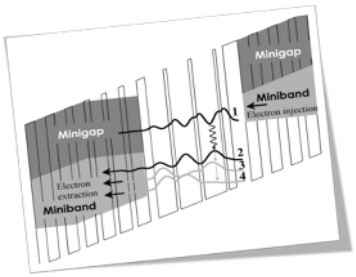
ARTICLES EN LIEN AVEC MON TRAVAIL DE POST-DOC AU LABORATOIRE MPQ

(en gras les articles reproduits et commentés par la suite)

Faugeras, S.Forget, E. Boer-Duchemin, H. Page, J-Y. Bengloan, M. Calligaro, O. Parillaud, M. Giovannini, J. Faist and C. Sirtori,
"High Power Room Temperature Emission Quantum Cascade Lasers at $\lambda = 9\ \mu m$"
IEEE Journal of Quantum Electronics vol. 41, N°12, pp 1430-1438 (2005)

S.Forget, C. Faugeras, J-Y. Bengloan, M. Calligaro, O. Parillaud, M. Giovannini, J. Faist and C. Sirtori,
"High power spatial single-mode quantum cascade lasers at 8.9 μm"
Electronics Letters vol.41, 7, pp.50-52 (2005)

Faugeras, S.Forget, E. Boer-Duchemin, H. Page, J-Y. Bengloan, M. Calligaro, O. Parillaud, M. Giovannini, J. Faist and C. Sirtori,
"High Power Room Temperature Emission Quantum Cascade Lasers at $\lambda = 9\ \mu m$"
IEEE Journal of Quantum Electronics vol. 41, N°12, pp 1430-1438 (2005)



Contexte et objectifs :

Lors de ma seconde année d'ATER (Paris 7), ma recherche s'est effectuée au laboratoire MPQ (alors délocalisé dans les locaux de Thales TRT à Corbeville) dans l'équipe de Carlo Sirtori spécialisée dans les lasers à cascade quantique (QCL). Un des projets dont j'avais la charge, en binôme avec Clément Faugeras, post-doc dans la même équipe, était de travailler à la montée en puissance de QCL à température ambiante fabriqués par Thales.

Méthode et dispositif :

Comme pour les lasers solides, la dissipation de la chaleur est le point clé pour les QCL de puissance. Nous avons utilisé plusieurs approches pour améliorer la gestion thermique dans ces structures. La première consiste à utiliser une implantation ionique dans le « ridge » du QCL pour injecter le courant principalement au centre de la structure guidante, là où il est vraiment utile. La seconde est d'utiliser une fine couche d'or (20 µm) superposée à la structure laser pour servir de radiateur. Chaque dispositif a été caractérisé sous cryostat à differentes températures et sous différents régimes (CW, quasi-CW, impulsionnel...).

Principaux résultats :

L'implantation ionique nous a permis de faire fonctionner des QCL InP en regime continu jusqu'à température ambiante (293 K) Cependant, cette technique dégrade les propriétés électriques et de fréquents court-circuits sont susceptibles d'apparaitre lorsque la température s'élève.
L'utilisation d'une couche d'or permet également d'obtenir un fonctionnement continu mais seulement jusqu'à 278 K. Par contre, d'excellentes performances en régime pulsé ont été observés à température ambiante, avec une puissance moyenne de plus de 180 mW à 283K.

Prolongements :

Ce travail, complétement nouveau pour moi, a été mené pendant un an seulement et en parallèle d'un autre projet (sur l'étude d'effets non linéaires dans les QCLs). Il doit autant à C.Faugeras qu'à moi, et représente un nombre d'heure incalculable pour monter les puces et tester des centaines de lasers dans des cryostats capricieux.

High-Power Room Temperature Emission Quantum Cascade Lasers at $\lambda = 9\ \mu$m

Clément Faugeras, Sébastien Forget, Elizabeth Boer-Duchemin, Hideaki Page, Jean-Yves Bengloan, Olivier Parillaud, Michel Calligaro, Carlo Sirtori, *Member, IEEE*, Marcella Giovannini, and Jérôme Faist, *Member, IEEE*

***Abstract*—We present two different techniques for processing InP-based $\lambda = 9\ \mu$m quantum cascade lasers which improve the thermal dissipation in the device. The first process is based on hydrogen implantation creating an insulating layer to inject current selectively in one part of the active region. The second process uses a thick electroplated gold layer on the laser ridge to efficiently remove the heat produced in the active region. Each process is designed to improve heat evacuation leading to higher performances of the lasers and will be compared to a standard ridge structure from the same wafer. We give evidence that the process of proton implantation, efficient in GaAs based structures, is not directly applicable to InP based devices and we present a detailed analysis of the thermal properties of devices with an electroplated gold thick layer. With these lasers, an average power of 174 mW at a duty cycle of 40% has been measured at 10 °C.**

***Index Terms*—High power emission, InP based device, quantum cascade laser.**

I. Introduction

THE performance of quantum cascade lasers (QCLs) [1] is continually improving [2], [3]. These unipolar devices emitting in the midinfrared have great potential for applications such as chemical sensing and free-space communications [4], [5]. These applications will benefit greatly from room temperature, high power, continuous-wave (CW) sources, and so, much of current QCL research is working toward this goal.

The main difficulty on the route to high power and CW operation at room temperature is the large amount of heat that must be dissipated in the device. Typical operating voltages for InP-based QCLs are 7–10 V and threshold currents may be of the order of 1 A at room temperature. If we now consider that the best wall-plug efficiencies reported are of the order of a few percent, almost all the injected electrical power is converted into heat in the device. This means that about 10 W of power must be dissipated to prevent the active region from heating, which would lower the quantum efficiency and could block CW operation. In standard processed lasers, the ridge is surrounded by a thin insulating layer (typically SiO_2 or $Si_3\ N_4$), and then by a thin metallic contact layer, leading to poor evacuation of the heat generated inside the active region.

The most common answer to this challenge has been the realization of buried heterostructures (BH) [3], [6]. In these lasers, the active region is surrounded by semiconductor material with high thermal conductivity (unlike the case of standard ridge waveguide) so that heat may be easily dissipated in all directions. A drawback of BH lasers, however, is the extra regrowth step that is necessary. Recently, two alternatives have been proposed. They combine the simplicity of the standard ridge waveguide with the superior heat dissipation characteristics of the buried heterostructure. These techniques are the selective current injection technique [2], [7] and the use of a thick electroplated gold layer [8], [9]. We have applied both concepts to the same initial wafer to compare the performance obtained with the same active region but with different processing designs. In terms of emitted power, the best result reported so far at $\lambda = 9\ \mu$m [10] is an emission of 150 mW measured at room temperature at 6% of duty cycle. In this paper, we will see how the two techniques we have applied lead to equivalent and even higher performances with better thermal properties.

The paper is structured as follows. Section II gives a description of the structure of the laser. In Section III, we compare results obtained on standard processed lasers to results obtained on implanted lasers to illustrate the selective current injection technique in InP-based lasers. Section IV presents the results obtained on a third set of lasers, which have been covered with a thick electroplated gold layer to optimize heat evacuation. We discuss in Section V the thermal behavior of the lasers with the thick gold layer and we describe how to determine the thermal resistance of the device. We then present our conclusions.

II. Laser Structure

The active region of the devices is based on a four quantum well double phonon resonance design [6], [11]. The band diagram of this structure is shown in Fig. 1 with an applied electric field of 40 kV/cm. A period of the active region is composed of four quantum wells, one narrow quantum well/narrow injection barrier ensuring efficient injection into the upper state level

Manuscript received August 9, 2005; revised August 18, 2005. This work supported in part by EU FP6 Grant STRP 505642 "ANSWER."

C. Faugeras and C. Sirtori are with the Pôle Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Paris VII, 75251 Paris, France (e-mail: clement.faugeras@thalesgroup.com; carlo.sirtori@thalesgroup.com).

S. Forget was with the Pôle Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Paris VII, 75251 Paris, France. He is now with the Laboratorie de Physique des Lasers, Université Paris 13, F9343 Villetaneuse, France (e-mail: forget@galilee.univ-paris13.fr).

E. Boer-Duchemin was with Thales Research and Technology, 91404 Orsay, France. He is now with the Laboratorie Photophysique Moléculaire, University Paris 11, 91404 Orsay, France (e-mail: elizabeth.boer-duchemin@ppm.u-psud.fr).

H. Page was with Thales Research and Technology, 91404 Orsay, France. He is now with Alpes Lasers, CH2000 Neuchâtel, Switzerland (email: hideaki.page@alpeslasers.ch).

J.-Y. Bengloan, O. Parillaud, and M. Calligaro are with Thales Research and Technology, 91404 Orsay, France (e-mail: jean-yves.bengloan@thalesgroup.com; olivier.parillaud@thalesgroup.com; michel.calligaro@thalesgroup.com).

M. Giovannini and J. Faist are with the Institute of Physics, University of Neuchâtel, 2000 Neuchatel, Switzerland (e-mail: marcella.giovannini@unine.ch; jerome.faist@unine.ch).

Digital Object Identifier 10.1109/JQE.2005.858797

0018-9197/$20.00 © 2005 IEEE

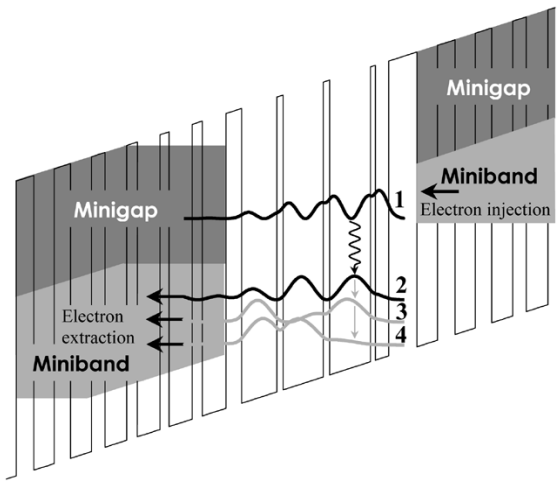


Fig. 1. Schematic of the conduction band diagram of one period of the four quantum-well active region together with the moduli-squared relevant wave functions. The laser transition involves levels 1 and 2 while the energy separation between levels 2 and 3 and between levels 3 and 4 is equal to a optical phonon energy. From the injection barrier, the layer sequence in nanometers is (bold layers are InAlAs and InGaAs layers are in roman) 4.0/1.9/0.7/5.8/0.9/5.7/0.9/5.0/2.2/3.4/1.4/3.3/1.3/3.2/1.5/3.1/1.9/3.0/2.3/2.9/2.5/2.9.

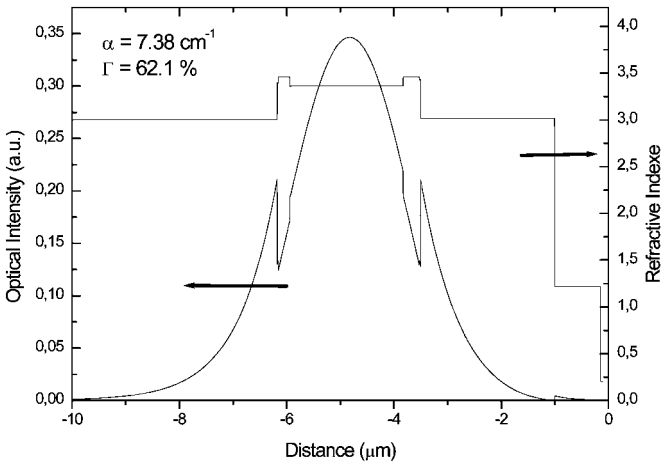


Fig. 2. Calculated refractive index and mode profile of the laser waveguide at $\lambda = 9\ \mu$m. The overlap between the electric field and the laser active region is $\Gamma = 62.1\%$ and the calculated losses are $\alpha = 7.38\ \text{cm}^{-1}$.

(level 1 in Fig. 1) and three larger quantum wells creating three electronic levels with an energy separation equal to the optical phonon energy (36 meV). The laser transition involves levels 1 and 2 in Fig. 1. Together with the bound to continuum [12] active region, this structure has proved to be one of today's best midinfrared active region designs, allowing rapid electron escape from the lower level of the optical transition to achieve the population inversion necessary for laser emission. The 35 period lattice matched InGaAs–InAlAs well and barrier layers were grown on a doped InP substrate (100 μm) by molecular beam epitaxy (MBE) while metalorganic vapor-phase epitaxy (MOVPE) was used to grow the top 3.3-μm InP cladding.

The calculated one-dimensional refractive index and the optical intensity of this laser structure are presented in Fig. 2. On both sides of the 35 period active region, the waveguide is composed of 300 and 240-nm-thick GaInAs layers that enhance the

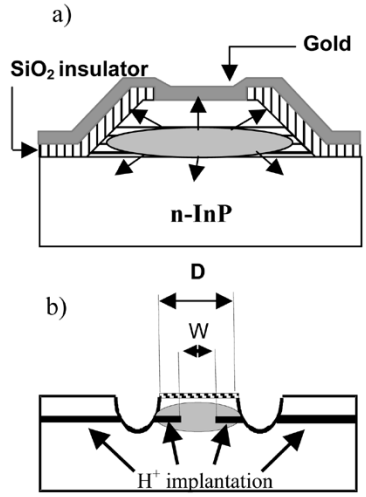


Fig. 3. Schematic of the device. (a) Standard processing using a SiO_2 layer (vertical hatched layer) for electrical isolation, the horizontal hatched region represents the active region. The metallic contact layer is represented by the dark grey layer. (b) Laser ridge of width D is defined by two trenches etched through the active layer. The injection window of width W is defined by semi-insulating layers created via H^+ implantation. The shaded region represents the laser mode.

average refractive index difference between the core and the cladding regions of the waveguide. This results in a calculated overlap factor as high as 62.1% and optical losses of 7.38 cm^{-1}.

Initially, QCLs were developed in the GaInAs–AlInAs material system, grown on an InP substrate [13]. The choice of InP as a substrate for high power emission is appealing. Its advantages are numerous and include: 1) a low refractive index ensuring high optical overlap factors; 2) a high electrical conductivity making heavily doped (and, thus, lossy) layers unnecessary; and 3) a high thermal conductivity ensuring enhanced heat evacuation with respect to other material systems [1].

III. Selective Current Injection

In this section, we will present and compare results obtained on two different types of samples. For the first set of lasers, called standard processed samples, wet chemical etching was used to define the ridge. A SiO_2 dielectric layer was used to electrically insulate the sides of the device from the top contact, as is shown in Fig. 3(a). The ridge width was 24 μm and the laser cavity lengths were 1 or 2 mm. For the 2-mm lasers, both front and back facets were cleaved thus resulting in a reflectivity of $\sim 23\%$ [14], [15], while the back facet of the 1-mm samples was coated with a high reflectivity (HR) mirror (100 nm Al_2O_3/2 nm Ti/100 nm Au/100 nm Al_2O_3) resulting in a reflectivity of $\sim 95\%$ at $\lambda = 9\ \mu$m[14]. The samples were mounted epilayer up in order to avoid any short circuits due to overflowing of the In solder on the facets of the laser. Throughout this paper, this process design will be used as a reference to evaluate the performance of the two other process designs that will be presented.

Fig. 3(b) shows the structure of the second set of lasers, named implanted lasers. Deep etched trenches define a standard ridge structure, which, due to the refractive index change, confine the optical mode of the laser (shown as a shaded ellipse). Proton (H^+) implantation was used to produce a semi-insulating layer which defines a narrow injection channel

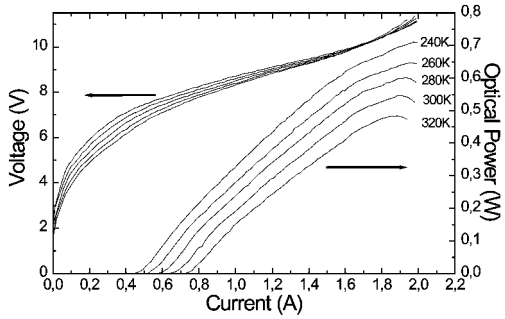


Fig. 4. Pulsed measurements of optical power and voltage as a function of current for a sample realized using standard processing. At 300 K, $I_{\rm Th}$ is 0.68 A, $J_{\rm Th}$ is 2.8 kA/cm^2, dP/dI is 655 mW/A, and maximum peak power is $\sim$ 550 mW. The ridge width is 24 μm, with a cavity length of 1 mm, and the rear facet is HR coated.

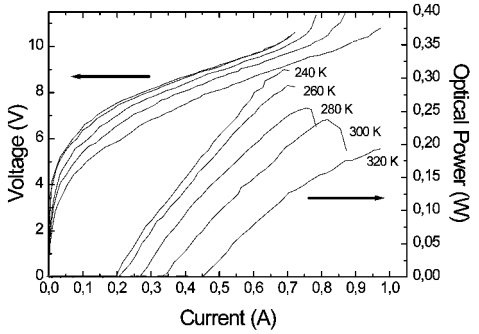


Fig. 5. Pulsed measurements of optical power and voltage as a function of current for a proton implanted sample. At 300 K, $I_{\rm Th}$ is 0.34 A, $J_{\rm Th}$ is 3.4 kA/cm^2, dP/dI is 620 mW/A, and maximum peak power is $\sim$ 235 mW. The ridge width is 14 μm, $W = 10$ μm with a cavity length of 1 mm, and the rear facet is HR coated.

in the ridge. Using this method, the width W of the electrically pumped area of the device is reduced with respect to the ridge width D. Current is then selectively injected into the center of the ridge.

Typical implantation energies and doses were 600 keV and 2×10^{14} ions/cm^2, respectively. With these parameters, the implanted layer is 6 μm under the surface with a width of 1.14 μm. The implanted ions then lie mostly in and below the active region. After the implantation process, deep trenches were formed by wet chemical etching, ensuring smooth walls and, thus, avoiding optical scattering. As it is demonstrated in [2] for the GaAs–AlGaAs material system, threshold current optimization occurs when the ratio W/D of the electrically pumped width W to the ridge total width D ranges from 0.5 to 0.7. We then chose the following parameters for the device, a ridge of $D = 14$ μm, an injection width of $W = 10$ μm with a laser length of 1 mm. Samples were mounted epilayer down on high quality copper bases that had been pre-evaporated with 3–5 μm of indium solder.

For all experiments, the emission was collected with a germanium lens $(f/0.8)$ and focused onto the detector using a ZnSe lens $(f/1)$. The collection efficiency of this system is estimated to be 60%. At room temperature a calibrated mercury–cadmium–tellurite (MCT) detector was used for pulse measurements and a thermopile for the average power measurements. All measurements are reported without any corrections due to the collection efficiency or to the transmission of the lenses.

The results for the first set of samples, processed with a SiO_2 insulating layer, with cavity of 1 mm and with a HR mirror, are shown in Fig. 4. These reference samples were not optimized in terms of heat dissipation, and therefore, at high temperature, only pulsed measurements at a low duty cycle were possible. The pulsewidth used was 50 ns with a 1-kHz repetition rate, yielding a duty cycle of 0.005%. This low duty cycle value insures that the thermal properties (material and mounting) of the device do not influence the measured characteristics. In particular, it is possible in this regime to compare devices with different ridge width because optical losses are not increased as the width is bigger than the wavelength. The interaction between the optical mode and the walls of the ridge, covered with an insulator (SiO_2 or Si_3N_4) which is very lossy at these frequencies, is then minimized [16]. The active volume increases with the width of the ridge as does the injected power. This parameter will then influence the characteristic of the laser when thermal effects are considered. Fig. 4 shows peak optical power and voltage as a function of current for $T = 240$–320 K. At 300 K, the threshold current $(I_{\rm Th})$ is 0.68 A, corresponding to a threshold current density $(J_{\rm Th})$ of 2.8 kA/cm^2, the slope efficiency dP/dI is 655 mW/A and the maximum peak power is $\sim$ 550 mW. The characteristic temperature T_0 is defined by the empirical relation between the current threshold density and temperature as $J_{\rm Th} = J_0 e^{T/T_0}$. T_0 was determined by fitting an exponential to the evolution of the threshold current density with temperature, yielding a value of 180 K. Wall-plug efficiency, defined as the ratio of the peak optical power to instantaneous electrical power, is of 3% at 300 K.

The advantages of the reduction of electrically pumped region $(W/D < 1)$ are threefold. Compared to a ridge device, the pumped region is decreased and this causes a slight decrease in the optical mode overlap with the electrically pumped region $(< 20\%)$ and a comparable increase in the threshold current density $J_{\rm Th}$. However, because of the area reduction, the threshold current $I_{\rm Th}$ decreases by an amount proportional to the ratio W/D. The first advantage is, thus, clear: by strongly decreasing the threshold current, the heat dissipated in the devices is similarly reduced. The second advantage is that there is now semiconductor material with a high heat transfer coefficient surrounding the pumped section of the active region, thus improving heat evacuation. The third advantage is that, by decoupling the electrical and the optical confinement, the fundamental optical mode is preferentially pumped, insuring single mode emission [16].

Pulsed measurements of optical power versus current and of voltage versus current of these devices at the same duty cycle as for the reference lasers, are shown in Fig. 5. At 300 K, $I_{\rm Th} = 0.34$ A, $J_{\rm Th} = 3.4$ kA/cm^2, $dP/dI = 620$ mW/A, and maximum peak power is $\sim$ 235 mW.

Samples processed using implantation operated CW from liquid nitrogen to room temperature. Fig. 6 shows the optical power as a function of current for a typical implanted sample in CW operation on a Peltier cooler for T =0, 10 and 20 °C. Maximum power at 20 °C was 20 mW, with values of 3.3 kA/cm^2 and 110 mW/A for $J_{\rm Th}$ and dP/dI, respectively. The inset of Fig. 6 shows the room temperature emission spectrum

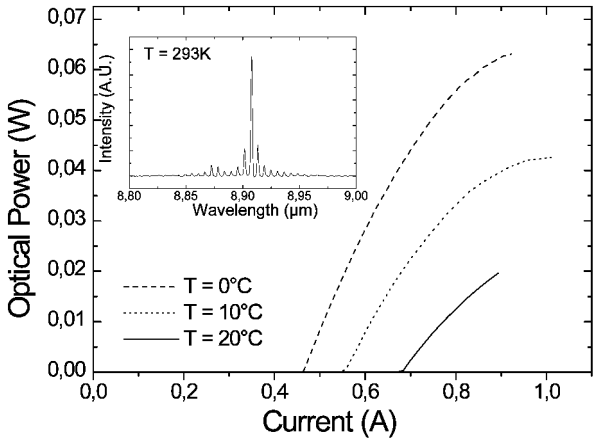


Fig. 6. CW optical power as a function of current for an implanted laser ($D = 14$, $W = 10$, with a cavity length of 2 mm and the rear facet HR coated) on a Peltier cooler: $T = 0$, 10 and 20 °C. Maximum power is 20 mW, current threshold density $J_{\rm Th} = 3.3$ kA/cm^2 and slope efficiency $dP/dI = 110$ mW/A at 20 °C. Insert: Emission spectrum near threshold at room temperature.

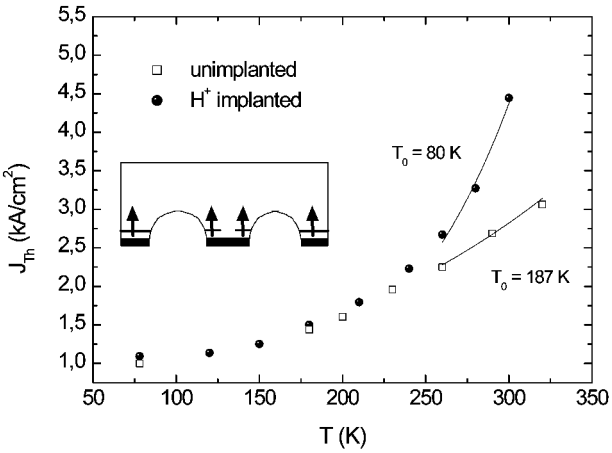


Fig. 7. Threshold current in pulsed operation as a function of temperature for a standard processed laser of 1-mm HR coated (open squares) and a proton implanted laser of 1-mm HR coated (black dots). The characteristic T_0 parameters are indicated. Inset: Schematic of the laser facet illustrating the parasitic current channel (black arrows) at high temperatures owing to the breakdown of the implanted layer.

of this device measured with a high resolution (0.125 cm^{-1}) Fourier transform infrared (FTIR) Nicolet spectrometer. The emission spectrum is centered at 8.91 μm. At 77 K, a similar device but with cleaved facets in CW operation showed a threshold current density of 0.8 kA/cm^2, a slope efficiency of 475 mW/A with a maximum CW output power of 350 mW.

The results presented in Fig. 6 for the implanted samples are comparable to those obtained from a buried heterostructure device realized in the same material [6]. This is significant as it means that the simplified process of selective current injection produces devices with performances similar to BH devices. There is, however, a considerable discrepancy in the measured values of characteristic temperature T_0 (80 K for the proton implanted sample and 187 K for the standard processed sample) as can be seen from the temperature dependance in pulsed mode of the threshold current for both processing presented in Fig. 7.

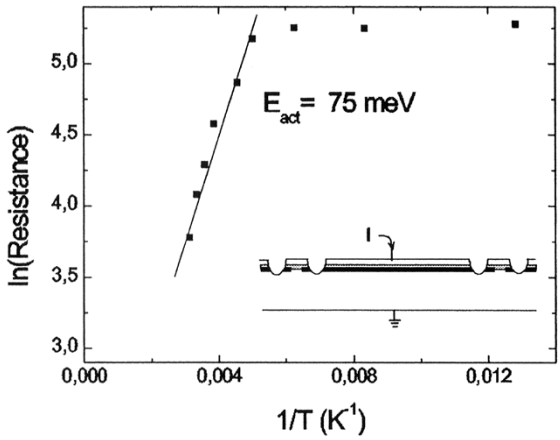


Fig. 8. Semilogarithm plot of the resistance of the structure measured between two different nonseparated devices as a function of the inverse temperature. The deduced activation energy is 75 meV. Inset: Schematic of the sample. The implanted layer is shown in black and the active region in gray. The surface is 2 mm $\times 32\ \mu$m.

As one can see, threshold current densities in the case of the implanted laser and for all temperatures below 240 K, are similar to those measured on standard processed lasers. At room temperature, the threshold current densities suddenly increase for the implanted sample, leading to a small value of the characteristic T_0 parameter. This is contrary to expectation, as the two devices should show the same temperature dependance as they are processed from the same material. This difference was not found in GaAs-based devices [2], and may be explained as follows.

While the process of proton implantation is very efficient for GaAs-based lasers [2], it breaks down at high temperatures for InP-based devices. Proton implantation in GaAs creates deep level centers which trap carriers, rendering the layer semi-insulating [17]. Since the defect states are near the middle of the band gap, the charge carriers remain trapped, even at elevated device operating temperatures, and the layers remain nonconducting. On the other hand, in n-InP, the created defects lead to the pinning of the Fermi level in the upper half of the band gap, thus allowing thermal activation of trapped carriers in the conduction band [18]. We explain the difference between the threshold values for implanted and nonimplanted samples at room temperature by the thermally activated breakdown of the implantation layer. This causes a leakage current and a strong temperature dependance.

The breakdown of the insulating properties of the proton implanted layers at high temperatures in the ridge of the laser and also outside of the trenches (as shown in the inset in Fig. 7), can be clearly seen by comparing the I–V characteristics of the nonimplanted and implanted samples shown in Figs. 4 and 5. For the implanted lasers, three effects are apparent while the temperature is varied: a flattening of the voltage knee, a general drop of the voltage, and a shift toward higher currents of the negative differential resistance point. In this specific case, the electrical leaks are due to current flowing from the top contact to the substrate outside of the ridge of the laser.

To clarify this breakdown of the insulating properties of the implanted layer, we show in Fig. 8 the evolution of ln(Resistance) as a function of the inverse temperature measured in the region between two different lasers that is entirely implanted

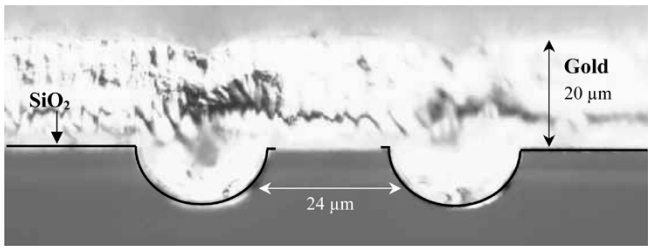


Fig. 9. Microscope image of the facet of a laser with a thick electroplated gold heat spreader. Electrical isolation is provided by a SiO_2 layer (black solid line). Note that the gold layer also fills the semicircular double trenches.

(see inset in Fig. 8). Up to 200 K, the resistance of the implanted layer decreases slightly while for higher temperatures, we observe an important decrease of the resistance with an activation energy of 75 meV. This means that it is not possible with proton implantation to insulate InP based structures properly, and thus, for temperatures above $T = 200$ K, leakage currents appear.

This section proves that room temperature CW operation of $\lambda = 9$ μm emitting QCLs is possible even without having to regrow an InP planarization layer necessary for the realization of BH [6]. CW operation was observed up to 20 °C with an output power of 20 mW. At even higher temperatures, the electrical insulation induced by the implanted ions breaks down, leading to poor electrical characteristics of the device. This is due to the type of defects created by proton implantation in n-InP. Thus, this technique is not directly applicable to InP-based devices and cannot be exploited, in this material system, as an alternative to buried heterostructures. A solution to overcome this problem could be the use Fe-doped InP for which this isolation breakdown should not occur as the defect induced by Fe in this material is known to be in the middle of the semiconductor band gap. However, as Fe ions cannot be deeply implanted in InP-based devices, it should be incorporated as a dopant during a growth procedure.

IV. Electroplated Gold

In this section, we will present results obtained on lasers processed from the same initial wafer. As for the reference lasers, the laser ridge of width 24 μm is defined by wet chemical etching. Instead of proton implantation, electrical isolation is ensured by a 500-nm-thick SiO_2 layer on the top surface represented as a black solid line in Fig. 9. A window is open in this insulating layer above the ridge for electrical contact. An initial Ge–Au contact is then deposited. A 20-μm layer of electroplated gold is then deposited on top of the first metallic contact to efficiently remove the heat generated by the power dissipation in the active layer [3], [8], [9].

As can be seen in Fig. 9, the thick electroplated gold layer also fills the trenches. Heat generated inside the active region can thus be evacuated in all directions and because of the high thermal conductivity of gold, spreads efficiently in the whole metal layer. After growth and processing, the lasers were cleaved into 1- and 2-mm-long cavities and the rear facets of the lasers were gold coated to realize a high reflectivity mirror. The lasers were then soldered epilayer down or up on a gold coated copper mount, pre-evaporated with 3–5 μm of indium solder.

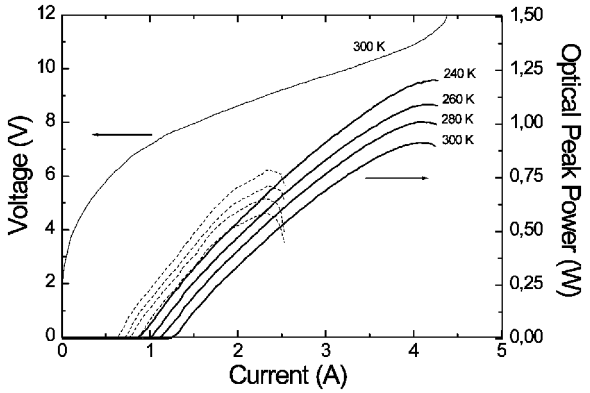


Fig. 10. Optical power as a function of the current for temperatures between 240 and 300 K for 2-mm-long (solid lines) and 1-mm-long (dashed lines) lasers. Voltage as a function of the current measured at 300 K for a 2-mm-long laser. Both lasers have the rear facet HR coated.

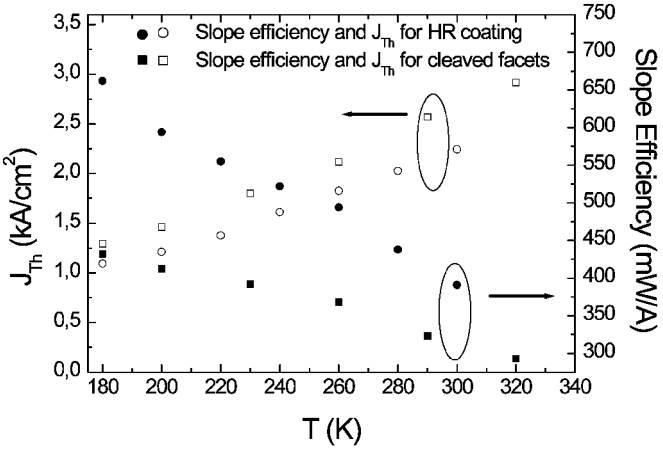


Fig. 11. Threshold current density J_{Th} and slope efficiency as a function of temperature for a 2-mm-long laser with rear facet HR coated (open and black dots), and for a 2-mm-long laser with cleaved facets (open and black squares). In both cases, the T_0 parameter is 165 K. T_1 is 247 K for the cleaved facet laser and 376 K for HR coated laser.

Fig. 10 shows the optical power as a function of the current for different temperatures and for 1 (dashed lines) and 2 -mm-long (solid lines) lasers, as well as a typical V-I curve measured at 300 K for a 2-mm device. The pulsewidth used was 100 ns with 5 kHz repetition rate, yielding a duty cycle of 0.05%. The maximum output power measured for the 2-mm (1-mm) lasers was 1.40 (0.96) W at 77 K, with still more than 900 mW (580 mW) at 300 K. The wall-plug efficiency for the 2-mm devices was 3.7% at 200 K and 2.4% at 300 K. The threshold current density in pulsed mode at 300 K was 2.5 kA/cm^2 (3.65 kA/cm^2) for the 2-mm-long (1-mm-long) lasers. The corresponding slope efficiency is 440 mW/A (530 mW/A).

Fig. 11 shows the evolution of the threshold current density and of the slope efficiency measured for two 2-mm-long lasers, with HR coating (open and black circles) and with untreated cleaved facets (open and black squares). Similar experiments (not shown here) have also been performed on 1-mm-lasers. The characteristic temperatures T_0 are 160 and 180 K for the 2- and 1-mm-long lasers. These values are in agreement with previous measurements on the standard processed lasers of Section III. The threshold value for the HR coated device, in this range of

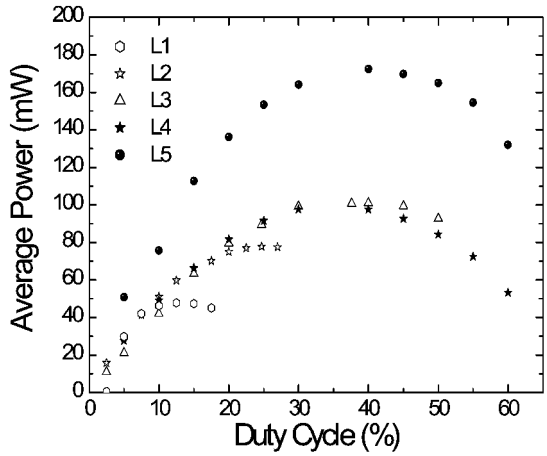


Fig. 12. Maximum average optical power as a function of the duty cycle for 5 different lasers at $T = 283$ K. L1 (open dots) 2-mm-long laser mounted epilayer up with cleaved facets; L2 (open stars) 2-mm-long laser mounted epilayer up with electroplated gold layer and cleaved facets; L3 (open triangles) 2-mm-long laser mounted epilayer down with electroplated gold layer and cleaved facets; L4 (black stars) 1-mm-long laser mounted epilayer down with electroplated gold layer and rear facet HR coated; L5 (black dots) 2-mm-long laser mounted epilayer down with electroplated gold layer and rear facet HR coated.

TABLE I
CHARACTERISTICS OF THE DIFFERENT LASERS

	L1	L2	L3	L4	L5
Length (mm)	2	2	2	1	2
Mounting	up	up	down	down	down
HR coating	no	no	no	yes	yes
Gold layer	no	yes	yes	yes	yes
Maximum Average power (mW)	49	78	102	100	174
Optimal Duty Cycle (%)	12	25	37	35	40

temperature, is reduced of a factor 20%, while the T_0 parameter remains unchanged. At 300 K, the slope efficiency is increased by a factor of 24% for a HR coated device. We have also deduced from these experiments the parameter T_1 describing the temperature evolution of the slope efficiency η defined as $\eta(T) = \eta_0 e^{-T/T_1}$. For 2-mm-long lasers, T_1 is 247 K for the cleaved facet laser and 376 K for the HR coated laser. The use of a HR coating increases the value of this parameter by 50%.

In order to estimate the improvement obtained with the thick electroplated gold layer, we have tested the behavior of our lasers at room temperature and high duty cycles. We have measured the evolution of the average power for different duty cycles. The lasers were mounted on a thermoelectric cooler to maintain a constant background temperature. The pulse duration used for this experiment was 188 ns and the repetition rate was varied from 100 kHz to 3.2 MHz. Fig. 12 shows the average output power as a function of the duty cycle at a temperature of 293 K for a series of lasers of different cavity configurations. This experiment shows the behavior of five different processings summarized in Table I.

First we compare lasers L1 and L2. These device have a 2-mm cavity length, are mounted epilayer up and have no HR coatings. However L1 does not have a thick gold heat spreading layer whereas L2 does have a gold layer. The maximum average power of L2 (78 mW) is higher than that of L1 (48 mW). Furthermore, the maximum average power of L2 occurs at a duty cycle of 25% twice as high as L1.

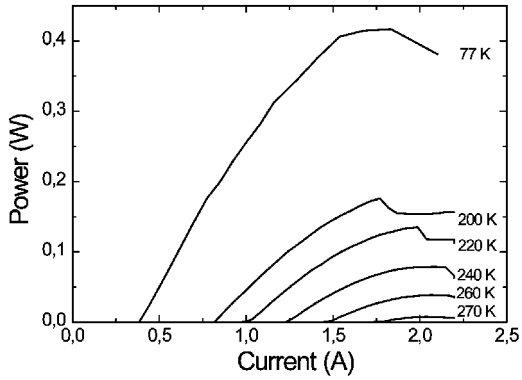


Fig. 13. Optical power as a function of current for a 2-mm-long laser with rear facet HR coated and a thick electroplated gold heat spreader in CW operation at various temperatures.

Next we compare lasers L2 and L3. The only difference between these devices is that L3 is mounted epilayer down. In all other aspects the devices are nominally identical (with gold heat spreaders and cleaved facets). The maximum average power of L3 is 100 mW at a duty cycle of 40%. Mounting devices epilayer down is, thus, crucial and has a big effect on the thermal characteristics as it increases the optimal duty cycle up to 40%. Dissipation is more efficient in the case of epilayer down mounted devices and the maximal optical intensity is also increased of 30%.

We now compare lasers L3 and L5. The difference between these devices is that L3 has cleaved facets and L5 has a facet HR coated. The effect of the HR mirror is an increase of the output power of 75% while no effect is observed on the optimal duty cycle. The maximum average power is 175 mW at a duty cycle of 40%. Finally, L4 and L5 illustrate the effect of the size of the laser cavity. These two lasers are mounted epilayer down, have the rear facet HR coated and have a thick electroplated gold layer on the ridge. Both device present a maximum average power for a duty cycle of $\sim 40\%$ with 175 mW for the 2-mm-long device and 100 mW for the 1-mm-long device. To our knowledge, these values are the best values reported so far for a $\lambda = 9\ \mu$m QCL.

This experiment shows in an unambiguous way, the effect of different fabrication processings on the lasing performance of the devices. Similar experiments have been performed with three different 3-mm-long lasers, showing no improvement of the performance in terms of both emitted power and threshold values, with respect to 2-mm-long devices. The best performance is, thus, obtained for a 2-mm-long laser, with the rear facet HR coated, with an electroplated gold layer and mounted epilayer down.

With such a large ridge (24 μm), these lasers are not optimized for room temperature CW operation. Nevertheless, the excellent performance obtained at high values of duty cycle are encouraging for room temperature applications. Fig. 13 shows the CW optical power as a function of the injected current for various temperatures for a laser with the same characteristics as L5 in Table I. At 77 K, the optical power is 417 mW. CW operation is observed up to 278 K with 38 mW of optical power at 260 K.

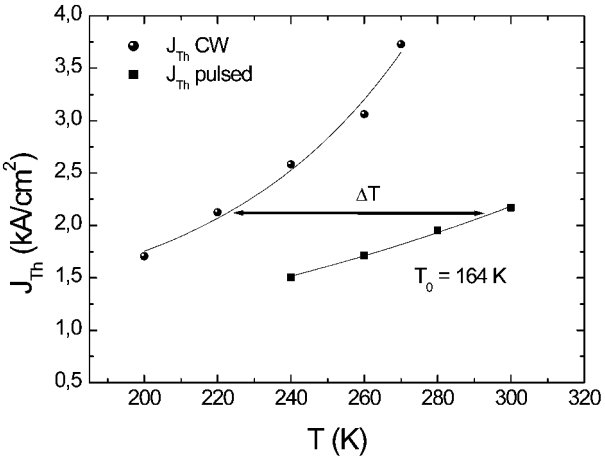


Fig. 14. Threshold current density as a function of temperature for a 2-mm-long laser, HR coated with electroplated gold layer, epilayer down mounted, in pulsed (black squares) and CW (black dots) operation.

V. Thermal Resistance of the Lasers With Electroplated Gold Layer

As mentioned above, the limiting factor for CW operation is the ability of a device to evacuate the heat produced by the current injected in the active region. This ability depends on the thermal properties of the materials constituting the active region itself, the surrounding material and also on the design process.

We have determined, for every process design used in this paper, the thermal resistance by comparing the threshold current densities measured at different temperatures in pulsed and CW operation. The low values of duty cycle used in pulsed measurements ensure that no self-heating occurs in the active region. The large amount of heat dissipated in CW operation increases the active region temperature and, thus, the current threshold density. As shown in Fig. 14, we can deduce from these measurements an equivalent active region temperature increase $\Delta T = T_{\mathrm{AR}} - T_{\mathrm{HS}}$ where T_{AR} is the temperature of the active region in CW operation and T_{HS} is the heat sink temperature. We can then determine, knowing the power dissipated at threshold in the device, a value of thermal resistance R_{TH} defined as

$$T_{\mathrm{AR}} = R_{\mathrm{TH}} U_{\mathrm{Th}} I_{\mathrm{Th}} + T_{\mathrm{HS}} \tag{1}$$

where U_{Th} and I_{Th} are the dc voltage and current at threshold.

Because of the anisotropy of thermal diffusion in semiconductor superlattices, the width of a laser ridge has an effect on the measured thermal resistance which will not be studied in this work. We will normalize the measured thermal resistance by the area of the lasers. On our reference sample, a 2-mm-long laser with a ridge width of 24 μm mounted up, this measure yields a thermal resistance value of 30.0 K/W (1.44×10^{-2} K$\cdot$cm^2/W).

The same measurements performed on a laser similar to the reference laser, epilayer up, and with a thick electroplated gold layer on the laser ridge brings a thermal resistance value of 14.5 K/W (6.96×10^{-3} K $\cdot$ cm^2/W), a factor 2 lower that the one measured on the reference laser.

The thermal resistance measured on a 2-mm-long laser with a thick electroplated gold layer on the laser ridge and mounted epi layer down is 9.0 K/W (4.32×10^{-3} K $\cdot$ cm^2/W), which represents a reduction of 40% with respect to a similar sample mounted up. The 3-mm-long lasers with the same process design show a thermal resistance of 6.8 K/W (4.9×10^{-3} K$\cdot$cm^2/W). Finally, a 1-mm-long laser with electroplated gold layer mounted epi layer down shows a thermal resistance twice as high, $R_{\mathrm{Th}} = 17$ K/W (4.08×10^{-3} K $\cdot$ cm^2/W), which scales correctly with a 2- or 3-mm-long laser.

We will now compare our devices with the buried heterostructure design. The 0.75-mm-long and 12-μm–wide buried heterostructure laser described in [6] had a thermal resistance $R_{\mathrm{Th}} = 19.4$ K/W $= 1.75 \times 10^{-3}$ K $\cdot$ cm^2/W. For our epilayer up mounted reference, the normalized thermal resistivity is eight times higher while lasers with an electroplated gold layer have a much lower thermal resistivity but still about 2.3 times higher than the buried heterostructure one.

This precise determination of the thermal resistivity values confirms the trend already observed in Fig. 12 with the duty cycle values at which the maximum average power for these different process designs was measured. This section shows how low thermal resistivities (but still higher than those measured on the buried heterostructure of [6]) can be achieved with the addition of a heat spreader (thick electroplated gold layer) on top of the laser ridge.

VI. Conclusion

Different ways of producing high power InP-based QCL by improving the heat dissipation have been studied: ion implantation and the use of an electroplated gold layer on top of the ridge. Proton implanted samples showed CW operation up to 293 K with 20 mW of output power. However, the insulating properties of the implanted layer breaks down at high temperatures and gives rise to poor electrical characteristics. This technique, efficient in GaAs based structures, fails at high temperatures in InP based devices. Lasers with a thick electroplated gold layer showed CW operation up to 278 K and 1 W of optical power at 280 K in pulsed operation. With such a process, the thermal characteristics of the lasers are improved with an output average power of 174 mW at a duty cycle of 40% measured at 10 °C for a 2-mm-long laser.

References

[1] J. Faist and C. Sirtori, "InP and GaAs-based quantum cascade lasers," in *Long Wavelength Infrared Semiconductor Lasers*, H. K. Choi, Ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2004.

[2] H. Page, S. Dhillon, M. Calligaro, C. Becker, V. Ortiz, and C. Sirtori, "Improved CW operation of GaAs-based QC lasers: $T_{\max} = 150$ K," *IEEE J. Quantum. Electon.*, vol. 40, no. 6, pp. 665–672, Jun. 2004.

[3] A. Evans, J. S. Yu, J. Davis, L. Doris, K. Mi, S. Slivken, and M. Razeghi, "High-temperature, high power, continous-wave operation of buried hetrostructure quantum cascade lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, pp. 314–316, 2004.

[4] A. A. Kosterev, R. F. Curl, F. K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, J. N. Baillargeon, A. L. Hutchinson, and A. L. Cho, "Methane concentration and isotopic composition measurements with a midinfrared quantum cascade laser," *Opt. Lett.*, vol. 24, pp. 1762–1764, 1999.

[5] D. Weidmann, F. K. Tittel, T. Aellen, M. Beck, D. Hofstetter, J. Faist, and S. Blaser, "Mid-infrared trace-gas sensing with a quasi-continuous-wave Peltier-cooled distributed feedback quantum cascade laser," *Appl. Phys. B*, vol. 79, pp. 907–913, 2004.

[6] M. Beck, D. Hofstetter, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Ilegems, E. Gini, and H. Melchior, "Continuous wave operation of a midinfrared semiconductor laser at room temperature," *Science*, vol. 295, pp. 301–305, 2002.
[7] H. Page, S. Dhillon, M. Calligaro, V. Ortiz, and C. Sirtori, "Optimized device processing for CW operation in GaAs based QCL," *Electron. Lett.*, vol. 39, pp. 1053–1055, 2003.
[8] J. S. Yu, S. Slivken, A. Evans, L. Doris, and M. Razeghi, "High power CW operation of a 6 μm quantum cascade laser at room temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 2503–2505, 2003.
[9] J. S. Yu, A. Evans, J. Davids, L. Doris, S. Slivken, and M. Razeghi, "Cavity length effects of high temperature high power continuous wave characteristics in quantum cascade lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 5136–5138, 2003.
[10] S. Slivken, Z. Huang, A. Evans, and M. Razeghi, "High power ($\lambda = 9\ \mu$m) quantum cascade lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, pp. 4091–4093, 2002.
[11] D. Hofstetter, M. Beck, T. Aellen, J. Faist, U. Oesterle, M. Ilegems, E. Gini, and H. Melchior, "Continuous wave operation of a 9.3 μm quantum cascade laser on a Peltier cooler," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, pp. 1964–1966, 2001.
[12] J. Faist, M. Beck, T. Aellen, and E. Gini, "Quantum-cascade lasers based on a bound-to-continuum transition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, pp. 147–149, 2001.
[13] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, "Quantum cascade laser," *Science*, vol. 264, pp. 553–556, 1994.
[14] H. Page, P. Collot, A. de Rossi, V. Ortiz, and C. Sirtori, "High reflectivity metallic mirror coatings for midinfrared ($\lambda \approx 9\ \mu$m) unipolar semiconductor lasers," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, pp. 1312–1316, 2002.
[15] T. Ikegami, "Reflectivity of mode at facet and oscillation mode in double-heterostructure injection lasers," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 8, no. 6, pp. 470–476, Jun. 1972.
[16] C. Sirtori, H. Page, C. Becker, and V. Ortiz, *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 38, no. 6, pp. 547–558, Jun. 2002.
[17] S. J. Pearton, "Ion implantation for isolation of III–V semiconductors," *Mater. Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 313–313, 1990.
[18] J. P. Donnelly and C. E. Hurwitz, "Proton bombardment in InP," *Solid State Electron.*, vol. 20, pp. 727–730, 1977.
[19] J. S. Yu, S. Slivken, A. Evans, J. Davids, L. Doris, and M. Razeghi, "Very high average power at room temperature from a 5.9 μm quantum cascade lasers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, pp. 3397–3399, 2003.

Clément Faugeras received the engineer degree from Institut Nationnal des Sciences Appliquées de Lyon, Lyon, France, and the Ph.D. degree in physics from the University Joseph Fourier, Grenoble, France, in 2003. His studies focused on the infrared response of low-dimensional electronic systems in high magnetic fields.

In 2004, he joined the Pôle Matériaux et Phénomènes Quantiques, University Paris VII, Paris, where he is currently working on high-power InP-based quantum cascade lasers.

Sébastien Forget was born in Nancy, France, in 1976. He received the engineer degree from the Ecole Nationale Supérieure de Physique de Marseille, Marseille, France, in 1998 and the Ph.D. degree in physics from the University of Paris XI, Paris, France, in 2003. His studies focused on diode-pumped solid-state laser and amplification systems, and more specifically on pulsed UV lasers and their application to time-resolved fluorescence microscopy.

In 2004, he joined in a postdoctoral position the Matériaux et Phénomènes Quantiques Team at the University of Paris VII, Paris, France, where he worked on high-power InP-based quantum cascade lasers and second harmonic generation in GaAs-based QCL. He is now Maitre de Conférences at the University of Paris XIII, France, where his research activity focuses on VUV lasers and organic light-emitting diodes. He is the author or coauthor of about 30 journal and conference papers and holds a patent on novel laser amplification scheme.

Elizabeth Boer-Duchemin received the Ph.D. degree in applied physics from the California Institute of Technology, Pasadena, CA, in 2001. Her dissertation research involved the optical and electrical properties of silicon nanocrystals.

From 2001 to 2003, she was a Research Engineer at Alcatel Opto+, Marcoussis, France, working on high-power semiconductor pump lasers for optical amplifiers, before spending a year at Thales Research and Technology, (in collaboration with Ecole Polytechnique and the Institut d'Optique), Orsay, France. Her current research focuses on the manipulation of molecules and nanoparticles using scanning field microscopies as a Junior Professor at the University of Paris 11, Orsay, France.

Hideaki Page was born in Kyoto, Japan, in 1971 and was raised in the U.K. He received the Ph.D. degree from the university of Surrey, Surrey, U.K., in 1998, studying bandgap-dependent loss mechanisms in GaAs-based diode lasers with externally applied hydrostatic pressure.

For the last five years, he has been with Thales Research and Technology, Orsay, France. His current research interests focus on all aspects of the design and characterization of quantum cascade lasers and their applications.

Jean-Yves Bengloan was born in France in 1977. He received the M.S. degree in physics in 2001 from Orsay University, Orsay, France. He is currently working toward the Ph.D. degree at Thales Research and Technology, Orsay, France.

His research focuses on the design and characterization of GaAs quantum cascade structures.

Oliver Parillaud was born in Palaiseau, France in 1964. He received the Ph.D. degree in physics in 1996 from the University Blaise Pascal of Clermont-Ferrand, France.

After postdoctoral stays in the France Telecom Research Center (CNET), Bagneux, France, and in the Centre de Recherche sur l'Hétéroépitaxie et ses Applications (CRHEA–CNRS), Valbonne, France, he joined the Institute of Micro- and Optoelectronics of the Swiss Federal Institute of Technology of Lausanne, Lausanna, Switzerland, where he worked on gallium nitride growth and applications. He has been with Thales Research and Technology, Orsay, France since February 2000 and is responsible for the realization of optoelectronic epitaxial structures by metal–organic vapor phase epitaxy such as GaAs-based high-power and high-brightness laser diodes, edge-emitting Perot–Fabry and distributed feedback lasers from 1.3 to 1.7 μm on InP and photodiodes. He is author and coauthor of 30 papers published in referred journals and conference proceedings.

Michel Calligaro was born in Bordeaux, France, on May 11, 1948. He graduated from the Institut Nationnal des Sciences Appliquées, Toulouse, France, in 1971, and received the Third Cycle Doctor's degree in 1975.

He joined Thales Research and Technology, Orsay, France, in 1973, where he has been working on microwaves diodes and semiconductors lasers. He has been involved in the design and technology of silicon PIN diodes, GaAs IMPATT diodes, Si IMPATT diodes, and InP GUNN diodes for applications between 10 and 94 GHz. Since 1995, he has been involved in the technology of various semiconductor lasers and light-emitting diodes and he has been involved in several European projects: RAINBOW, GHIZO, OFCORSE 2, and ULTRABRIGHT.

Carlo Sirtori (M'90) received the Ph.D. in physics, from the University of Milan, Milan, Italy, in 1990.

The same year, he joined Bell Laboratories, where he was one of the prime members of the team that invented the quantum cascade (QC) laser in 1994 In 1997, he joined Thales Research and Technology, Orsay, France, and in 2000 became the head of the "Semiconductor Laser Group," leading the research and development of semiconductor lasers from the visible to the midinfrared. Since 2002 he is full professor at the University Denis Diderot in Paris, while carrying on his research activities still with THALES R&T. His main research interests are today on quantum phenomena in nanostructures and QC lasers. He has co-authored over 110 papers, has given more than 50 invited talks at international conferences and hold 20 patents.

Marcella Giovannini was born in the United States in 1970. She received her Ph.D. degree in physics from the Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland. Her studies focused on low-dimensional properties of metallic structures.

After a first postdoctoral position on photoemission studies of mono-atomic metallic chains, she joined the Institute of Physics, University of Neuchâtel, Neuchatel, Switzerland, where she currently participates in the development of InP-based and GaAs-based QC lasers.

Jérôme Faist (M'94) was born in Switzerland on January 23, 1962. He received the Ph.D. degree in physics from the Swiss Institute of Technology, Lausanne, Switzerland, in 1989. His study focused on vertical-cavity surface emitting lasers and optical modulators.

After a two-year postdoctoral position with IBM, he joined Bell Laboratories, Lucent Technologies, Murray Hill, NJ, in September 1991, where his worked focused on the physics of intersubband transitions and the development of the quantum cascade laser. In 1997, he became Full Professor at the University of Neuchâtel, Neuchâtel, Switzerland, where his work currently focuses on the development of mid- and far-infrared intersubband lasers.

Dr. Faist is a member of the American Association for the Advancement of Science.

ARTICLES EN LIEN AVEC LA PHYSIQUE DES MATERIAUX ORGANIQUES

(en gras les articles reproduits et commentés par la suite)

H. Rabbani-Haghighi, S.Forget, S. Chénais, A. Siove, M-C. Castex, E. Ishow
"Laser operation in nondoped thin films made of a small-molecule organic red-emitter"
Applied Physics Letters 95, 033305 (2009)

M. Lebental, H. Choukri, S. Chénais, S.Forget, A. Siove, B. Geffroy et E. Tutis
« Diffusion of triplet excitons in an operational Organic Light Emitting Diode »
Physical Review B, 79, 165318 (2009)

H. Benisty, A. Degiron, A. Lupu, A. De Lustrac, S. Chénais, S.Forget, M. Besbes, Gr. Barbillon, A. Bruyant, S. Blaize, and G.Lérondel
"Implementation of PT symmetric devices using plasmonics : principle and applications"
Optics Express, Vol. 19, Issue 19, pp. 18004-18019 (2011)

I.Gozhyk, G.Clavier, R. Méallet-Renault, M.Dvorko, R. Pansu, J-F. Audibert, A. Brosseau, C.Lafargue, V.Tsvirkun, S.Lozenko, S.Forget, S. Chenais, C. Ulysse, J. Zyss, M. Lebental.
"An insight into polarization states of solid-state organic lasers"
Physical Review A vol.86, 043817 (2012)

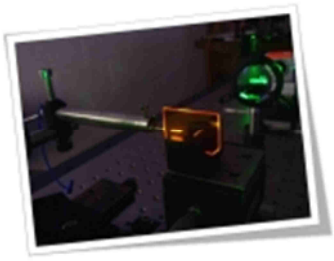
Z.Zhao, O.Mhibik, T.Leang, S.Forget and S.Chenais,
"Thermal effects in thin-film organic solid-state lasers"
Optics Express Vol. 22, Issue 24, pp. 30092-30107 (2014)

I. Gozhyk, M. Boudreau, H. Rabbani Haghighi, N. Djellali, S. Forget, S. Chénais, C. Ulysse, A. Brosseau, R. Pansu, J.-F. Audibert, S. Gauvin, J. Zyss, and M. Lebental
"Gain properties of dye-doped polymer thin films"
Phys. Rev. B 92, 214202 (2015)

H. Rabbani-Haghighi, S.Forget, S. Chénais, A. Siove, M-C. Castex, E. Ishow

"Laser operation in nondoped thin films made of a small-molecule organic red-emitter"

Applied Physics Letters 95, 033305 (2009)



Contexte et objectifs :

Ce travail est notre premier article concernant les lasers organiques. Il s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec Elena Ishow, alors à l'ENS Cachan, qui avait synthétisé de nouvelles molécules potentiellement intéressantes pour leur faible propension au « quenching » de concentration. C'est aussi le premier papier de Hadi Rabbani-Haghighi, qui fut notre premier thésard sur les lasers organiques (2008-2011).

Méthode et dispositif :

Nous avons mis en œuvre une méthode classique (mais nouvelle pour nous) de mesure de gain laser, la méthode dite VSL pour « variable stripe length ». Cette étude nous a permis d'en apprivoiser à la fois la puissance et les limites, à travers le développement de plusieurs modèles théoriques d'ajustement. Cela nous a permis de finalement caractériser les matériaux d'E.Ishow. Nous avons également fait « laser » ces molécules dans une cavité à miroirs de Bragg, en guide d'onde, réalisée à partir d'une technique qui existait précédemment dans l'équipe (développée par MC Castex) et qui consiste à graver un réseau par ablation à travers un masque de phase de pas prédéfini.

Principaux résultats :

Nous avons mesuré un gain modal effectif supérieur à 50 cm^{-1} pour une densité d'énergie de pompe de 400 $\mu J/cm^2$. C'est une valeur élevée, mais le résultat majeur est que cette mesure a été réalisée sur une couche de matériau pur, ce qui est habituellement impossible pour les colorants organiques que l'on a l'habitude de diluer (autour de 1% en masse) dans une matrice pour éviter le quenching de concentration. C'est ici possible grâce à la géométrie particulière de la molécule étudiée, qui permet d'éviter que les orbitales pi de deux molécules adjacentes n'interagissent trop directement (« pi-pi stacking »).

Prolongements :

La collaboration avec E.Ishow s'est prolongé, par exemple à travers l'utilisation de ses molécules dans des OLEDs (voir plus loin). La technique VSL est également devenu un outil « de routine » pour caractériser le gain de nos materiaux lasers.

Laser operation in nondoped thin films made of a small-molecule organic red-emitter

Hadi Rabbani-Haghighi,[1] Sébastien Forget,[1,a)] Sébastien Chénais,[1] Alain Siove,[1] Marie-Claude Castex,[1] and Elena Ishow[2]
[1]*Laboratoire de Physique des Lasers, UMR 7538, Université Paris, 13/CNRS, 93430 Villetaneuse, France*
[2]*Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires, UMR-CNRS 8531, ENS Cachan, F-94235 Cachan, France*

(Received 16 April 2009; accepted 18 June 2009; published online 21 July 2009)

Stimulated emission in small-molecule organic films at a high dye concentration is generally hindered by fluorescence quenching, especially in the red region of the spectrum. Here we demonstrate the achievement of high net gains (up to 50 cm^{-1}) around 640 nm in thermally evaporated nondoped films of 4-di(4′-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)amino-4′-dicyanovinylbenzene, which makes this material suitable for green-light pumped single mode organic lasers with low threshold and superior stability. Lasing effect is demonstrated in a distributed Bragg resonator configuration, as well as under the form of random lasing at high pump intensities. © *2009 American Institute of Physics*. [DOI: 10.1063/1.3182820]

Organic optoelectronics is a very active field of research, partly driven by the rapid developments of organic light-emitting diodes and photovoltaic cells. In this context, solid-state organic lasers open the way to many applications (sensing, telecommunications…), due to their ability to produce coherent radiation over the whole visible spectrum, together with low-cost fabrication techniques on possibly large areas. While huge challenges remain to be solved in order to achieve direct electrical pumping of organic semiconductors, recent reports have shown the interest of an "indirect" electrical driving strategy, in which a small solid-state laser,[1] a laser diode,[2] or a light-emitting diode[3] is used as an optical pump source. Stimulated emission and lasing have been observed in numerous conjugated polymers[4,5] as well as in some small-molecule-based organic materials.[6,7] The latter are especially attractive as they exhibit a well-defined molecular structure and can be thermally evaporated, which provides an accurate control over the layer thickness and a better film quality. However, stimulated emission in small-molecule materials is generally hindered in nondoped films due to strong dipole-dipole coupling between excited-state molecules and $\pi-\pi$ stacking (overlap of the π orbitals) between neighboring conjugated segments, which can both lead to significant luminescence quenching.[8] To limit self-quenching, the emitter is generally introduced at low concentrations in a polymeric or small-molecule organic matrix.[9] Nonetheless, the realization of a single mode organic waveguide lasers requires high absorption over a short distance, which cannot be readily achieved with low-doped layers. This absorption problem can be bypassed in host-guest blends: in such systems, the host strongly absorbs light and subsequently transfers its excitation to the guest through a Förster energy transfer mechanism.[10] In this case the pump radiation is generally in the ultraviolet, which is detrimental to the photostability of the laser and sets limits in the choice of the pump source.

So far lasing in small-molecule neat films has been demonstrated in materials such as sexiphenyls,[11] oligothiophenes,[7] or spiro derivatives.[12] However, the reported emission wavelength lies essentially in the violet or the blue part of the spectrum, with some rare exceptions in the orange-red.[9] Indeed, long-wavelength emission is generally achieved with extended π-conjugated planar structures, in which the probability to observe $\pi-\pi$ stacking (and luminescence quenching) is therefore stronger. In the present work amplified spontaneous emission (ASE) and laser operation in a distributed Bragg reflector-type cavity (DBR) is demonstrated in neat films of an organic dye [4-di(4′-*tert*-butylbiphenyl-4-yl)amino-4′-dicyanovinylbenzene,[13] named *fvin* in the following] in the deep red part of the spectrum (650 nm), pumped at 532 nm.

The molecular structure of the fvin molecule is depicted in the inset of Fig. 1. Femtosecond transient absorption spectroscopy studies have evidenced the formation of a quite distorted geometry in the excited state with regard to the ground state. This leads to a large Stokes shift of up to 170 nm, with the consequence that red emission is achieved with a relatively short conjugation length, which limits intermolecular $\pi-\pi$ aggregation. The large Stokes shift is also favorable to obtain a true four-level system with very low reabsorption losses (see Fig. 1). Quenching is also highly reduced here by the steric hindrance exerted by the bulky *tert*-butylphenyl substituents and twisting of the triphenylamino group. These geometrical characteristics allowed us to obtain amorphous materials (T_g=86 °C) with no microc-

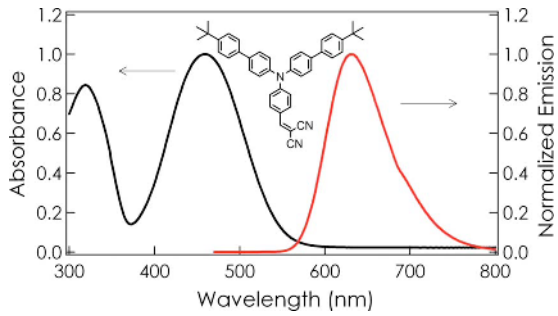


FIG. 1. (Color online) fvin emission and absorption spectrum in neat film. Inset: structure of the molecule.

a)Electronic mail: sebastien.forget@univ-paris13.fr.

 © 2009 American Institute of Physics

Author complimentary copy. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

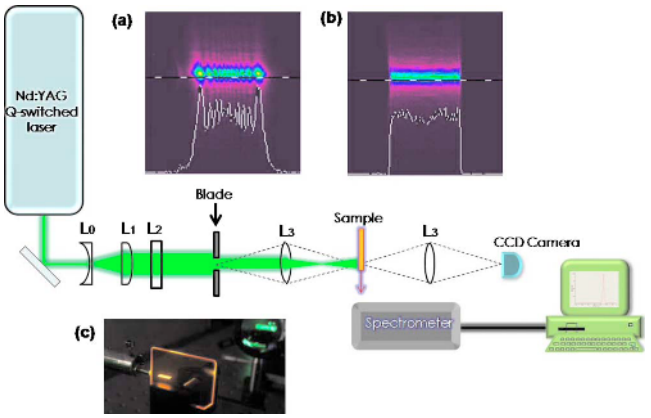


FIG. 2. (Color online) Experimental setup. Inset: (a) stripe intensity profile on the sample when the razor blade is set at 10 mm of the sample without imaging lens and (b) with imaging lens (see text). (c) is a photograph of the pumped sample with the collection fiber on the left.

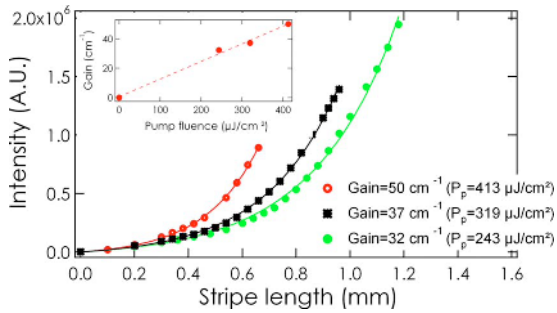


FIG. 3. (Color online) Net gain (gain minus losses) measurement with the VSL method. Inset: net gain vs pump fluence.

rystallized areas, which would limit the lasing capabilities because of the induced optical losses at the domain boundaries.[11]

The fvin neat film was realized on silica substrates through thermal evaporation under a 10^{-6} mbar pressure. No visible scattering was observed and the film optical quality was excellent as expected when resorting to the thin film evaporation process. The film thickness was monitored by means of a quartz microbalance in the evaporator machine to be 600 nm. Neat films absorbed as much as 84% of the incident light at 532 nm, in the tail of the absorption band. Since the refractive index is 1.82 at 633 nm (determined by ellipsometry), single mode waveguiding is expected.

The variable stripe length (VSL) method[14] was employed to measure the net gain coefficient. In this technique, ASE is detected from the diamond-cleaved edge of the sample for different pump excitation lengths. The luminescence was collected via an optical fiber and sent to a spectrometer SPEX 270-M (grating 150 or 1200 lines/mm, corresponding to a resolution of 8 or 1 nm, respectively) followed by an Andor technologies DH 720 charge coupled device camera.

The experimental setup is depicted in Fig. 2. The 532 nm pump beam was produced by a Nd:YVO_4 Q-switched laser (PowerChip, Teem Photonics) with frequency doubling through single-pass in a lithium triborate crystal. The pulse duration at 532 nm was 500 ps with a repetition rate of 10 Hz, and the pulse energy could be varied up to 20 μJ. The beam was expanded by an afocal telescope (L_0 and L_1) and focused with a cylindrical L_2 lens to form a thin stripe (320 μm full width at $1/e^2$, measured by a Spiricon camera). After selecting only the central part of this line to provide a uniform excitation intensity onto the sample, an adjustable sharp edge blade positioned on a translation stage enabled to vary the length of the stripe. In order to avoid the complex intensity modulation due to Fresnel diffraction effects after the blade edge,[15] the latter were optically conjugated through a 1:1 imaging system. We thus managed to produce an intensity profile of the imaged pump stripe with abrupt edges (as shown in the inset of Fig. 2), provided that the imaging lens had a large enough numerical aperture to collect the high spatial-frequency information contents of the far-field diffraction pattern. In practice, a 10 cm focal length lens with a diameter of 1 in. was chosen as a good compromise between the desired edge sharpness and the image degradation due to spherical aberration.

Figure 3 shows the ASE intensity versus the pump stripe length for different pump fluences. We clearly observed a superlinear increase in the emission with the excitation length, which can be well fitted with the following expression:

$$I(L) = \frac{\eta_{\text{spont}}}{g-\alpha}[e^{(g-\alpha)L} - 1],$$

where I is the ASE intensity, L the stripe length, g is the optical gain, α represents the passive losses (self-reabsorption and waveguide losses), and η_{spont} is the power density of spontaneous emission emitted into the stripe solid angle.

In this expression, the gain saturation is neglected, which is reasonable as only short pump stripes are considered. The amount of losses α were experimentally measured with a similar method[14] and were estimated to be around 10 cm^{-1}. We obtained a maximum optical gain of 50 cm^{-1} for a pump fluence of 413 $\mu\text{J/cm}^2$, which ranges among the highest reported for red-emitting neat films of small molecules. The maximum emission wavelength is in the deep red part of the spectrum, around 660 nm and the ASE threshold is 22 $\mu\text{J/cm}^2$, which is the lowest reported ASE "threshold" as defined by McGehee *et al.*[16] for neat films made of small-molecule organic red emitters. Moreover, pumping in the green instead of UV induces excellent ASE stability: 80% of initial ASE intensity (just above threshold) was still measured after 10^5 pulses at 10 Hz.

For the sake of comparison, we used the well-known DCM dye in the same single mode waveguide configuration since it exhibits similar absorption and emission spectral characteristics. Contrarily to fvin, DCM is very sensitive to quenching, which limited us to a 5 wt % doping in polymethyl methacrylate (PMMA) matrix (Microchem Inc., $M_w = 4.95 \times 10^5$ g mol^{-1}). The sample was prepared by spin coating the DCM-PMMA anisole solution on silicon substrates at a spin speed of 1000 rpm to obtain a 600-nm-thick film. In this case only 15% of the pump beam at 532 nm was absorbed. With the VSL method, an optical gain of 40 cm^{-1} was measured at the maximum pump fluence (413 $\mu\text{J/cm}^2$).

For a similar absorbed pump power, the gain in DCM is then higher than in fvin. However, as the film thickness was fixed to ensure single mode waveguiding, it is noticeable that a higher gain is obtained with fvin for the same incident pump power.

The fvin capabilities in a laser cavity were tested upon appending a DBR resonator to the waveguide. To obtain a

Author complimentary copy. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

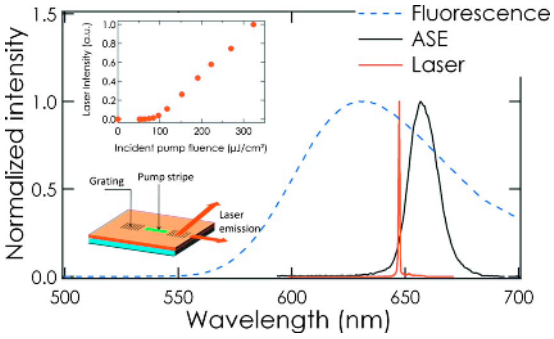


FIG. 4. (Color online) Fluorescence, ASE and laser spectrum in the DBR configuration. Inset: laser chip design (here the pump stripe length is 2 mm).

periodic modulation of the film thickness, we used a very simple all-optical method based on direct laser ablation through a phase mask.[17] We used an ArF excimer laser ($\lambda = 193$ nm, energy per pulse$=300$ μJ, repetition rate of 10 Hz) to illuminate a phase mask: the diffracted orders interfere in the vicinity of the mask, creating an interference pattern with a pitch that can be shown to be, under the conditions of this work, the same as the period of the mask.[17] Local ablation of the organic material is obtained for illumination times around one minute (several hundreds of pulses).

The optimal pitch Λ for a Bragg grating is given by the Bragg formula $2n_{\text{eff}}\Lambda = m\lambda$, where n_{eff} is the effective index of the waveguide and m is the Bragg order. Here, we used a mask with a 1090 nm period, leading to laser emission at the $m=6$ order (chosen here because the mask was readily available; lower thresholds are expected for lower order gratings). The periodicity of the grating extends over several millimeters with a modulation depth of 200 nm. The grating structure appears under an atomic force microscope to be smooth, and free of groove defects.

We used a DBR configuration in which two Bragg gratings (with the same 1090 nm pitch) facing each other were engraved in a PMMA layer before the evaporation of a 695-nm-thick fvin layer (see inset in Fig. 4). The pump stripe (active region) was located between the two mirrors. The laser spectrum peaks at 647 nm as expected from the Bragg formula with $n_{\text{eff}}=1.82$. The polarization of the laser beam was parallel to the layer (TE). A typical curve showing the variation in the laser intensity with pump power is shown on Fig. 4 (inset). The lasing threshold is relatively high (60 μJ/cm^2) because of the high order Bragg configuration.

Interestingly, we also observed that under high pump fluences, lasing can occur without any resonator, under the form of *random lasing*, a phenomenon that has been already observed in some films of conjugated polymer and small molecules.[18] Indeed, we observed that the ASE spectrum, for fluences higher than typically 0.3 mJ/cm^2, was highly structured, exhibiting multiple narrow peaks with a spectral width limited here by the spectrometer resolution (1 nm). The physical origin of the feedback still remains unclear in this system and is under study.

In summary, we have demonstrated single mode laser action in a thermally evaporated neat film of a red-emitting dye at 647 nm with a very simple DBR patterning technique. The optical gain was measured for different pump powers with the variable stripe length method and a maximum value of 50 cm^{-1} was obtained. In order to obtain more accurate fits, a simple way to avoid the complex intensity modulation provided by Fresnel diffraction on the edges of the slit was presented. The fact that fvin molecule exhibits optical gain and ASE with a threshold as low as 22 μJ/cm^2 in a neat film configuration shows that quenching effects are tremendously reduced compared to classical dyes such as DCM or rhodamine, in which emission is totally suppressed in neat films. Consequently, in a single mode waveguide configuration, a higher gain can be obtained for the same pump power in a neat film of fvin than in a doped film of DCM. Laser operation in the red (at 647 nm) was demonstrated with a DBR resonator fabricated with a very simple technique. At last, random lasing with coherent feedback was observed for pump fluences exceeding $\sim$0.3 mJ/cm^2.

The present results give very favorable implication for the use of fvin material as red-emitting organic laser material with a pumping wavelength in blue or green region.

We acknowledge the ANR ("Bachelor" project) and the Université Paris 13 (BQR credits) for funding this work. We thank M. Lebental for loaning us the DCM sample used for these experiments. We thank P. Sebbah for fruitful discussions on random lasers and D. Ades for assistance in making the PMMA films.

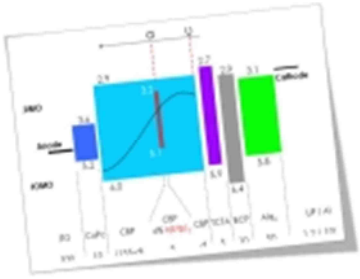
[1] S. Riechel, U. Lemmer, J. Feldmann, S. Berleb, A. G. Muckl, W. Brutting, A. Gombert, and V. Wittwer, Opt. Lett. **26**, 593 (2001).
[2] T. Riedl, T. Rabe, H. H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, B. Nehls, T. Farrell, and U. Scherf, Appl. Phys. Lett. **88**, 241116 (2006).
[3] Y. Yang, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, Appl. Phys. Lett. **92**, 163306 (2008).
[4] W. Holzer, A. Penzkofer, H. Tillmann, and H. H. Horhold, Synth. Met. **140**, 155 (2004).
[5] M. D. McGehee, M. A. Diaz-Garcia, F. Hide, R. Gupta, E. K. Miller, D. Moses, and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. **72**, 1536 (1998).
[6] M. Zavelani-Rossi, G. Lanzani, S. De Silvestri, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani, G. Barbarella, and L. Favaretto, Appl. Phys. Lett. **79**, 4082 (2001).
[7] M. Zavelani-Rossi, G. Lanzani, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani, G. Barbarella, and L. Favaretto, Synth. Met. **139**, 901 (2003).
[8] J. Cornil, D. Beljonne, J. P. Calbert, and J. L. Bredas, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) **13**, 1053 (2001).
[9] V. Bulović, V. G. Kozlov, V. B. Khalfin, and S. R. Forrest, Science **279**, 553 (1998).
[10] V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, Nature (London) **389**, 362 (1997).
[11] D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, M. Kroger, E. Becker, H. H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, and P. Hinze, J. Appl. Phys. **98**, 043104 (2005).
[12] H. Nakanotani, S. Akiyama, D. Ohnishi, M. Moriwake, M. Yahiro, T. Yoshihara, S. Tobita, and C. Adachi, Adv. Funct. Mater. **17**, 2328 (2007).
[13] E. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, P. Tauc, C. Fiorini-Debuisschert, S. Neveu, O. Sandre, and A. Leaustic, Chem. Mater. **20**, 6597 (2008).
[14] M. D. McGehee and A. J. Heeger, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) **12**, 1655 (2000).
[15] L. Dal Negro, P. Bettotti, M. Cazzanelli, D. Pacifici, and L. Pavesi, Opt. Commun. **229**, 337 (2004).
[16] M. D. McGehee, R. Gupta, S. Veenstra, E. K. Miller, M. A. Diaz-Garcia, and A. J. Heeger, Phys. Rev. B **58**, 7035 (1998).
[17] P. E. Dyer, R. J. Farley, and R. Giedl, Opt. Commun. **115**, 327 (1995).
[18] R. C. Polson and Z. V. Vardeny, Phys. Rev. B **71**, 045205 (2005).

Author complimentary copy. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

M. Lebental, H. Choukri, S. Chénais, S.Forget, A. Siove, B. Geffroy et E. Tutis

« Diffusion of triplet excitons in an operational Organic Light Emitting Diode »

Physical Review B, 79, 165318 (2009)



Contexte et objectifs :

Ce travail est le résultat de l'année de post-doc de Mélanie Lebental au LPL en 2008, sur un financement Cnano. L'idée originale de départ était de tirer parti de la réputée grande longueur de diffusion des excitons triplets pour dissocier spatialement la zone de formation des excitons de la zone d'émission, dans le but de limiter les effets d'annihilation et d'absorption qui empêchent l'effet laser en pompage électrique. Cela s'est finalement transformé en l'étude expérimentale et théorique de la longueur de diffusion des excitons triplets dans un système pompé électriquement (une OLED), car la littérature manquait sur ce point. Pour la partie théorique, nous avons initié une collaboration avec Eduard Tutis, de l'institut de physique de Zagreb en Croatie, qui est venu passer plusieurs séjours chez nous en tant que professeur invité.

Méthode et dispositif :

Nous avons repris l'idée de la couche mince « mobile » utilisée dans *Choukri et al, Applied Physics Letters, 89, 183513 (2006)*, mais cette fois avec un matériau phosphorescent capable de capter les excitons triplets et de les rendre détectables optiquement. Les OLEDs ont été réalisées au CEA. Un important travail théorique a permis de prendre en compte l'annihilation triplet-triplet, l'influence de la couche-sonde, la recombinaison directe et les effets de microcavité, ce qui n'était pas fait jusque là et qui modifie fortement les résultats déduits des mesures.

Principaux résultats :

Le résultat principal de cette étude est la mesure précise de la longueur de diffusion des excitons triplets dans le CBP, un matériau classique pour les OLEDs. Nous avons trouvé 16 +/- 4 nm, ce qui est plus long que la longueur de diffusion des excitons singulets (autour de 4 nm dans des matériaux comparables), mais bien plus court que les centaines de nm évoquées dans certains papiers.

Prolongements :

Etant donné ce résultat « décevant », la mise en œuvre d'un laser organique basé sur la séparation spatiale des excitons et de la zone d'émission a été abandonnée (on revoit néanmoins refleurir cette idée régulièrement, même si aucune démonstration crédible n'a encore été effectuée). Au niveau de l'équipe, le travail avec M.Lebental s'est poursuivi puisqu'à la suite de ce post-doc elle a été recruté au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire à l'ENS Cachan pour travailler sur des microlasers organiques. Nous avons donc continué notre collaboration, notamment à travers la thèse d'Irina Gozhyk (voir par exemple *"An insight into polarization states of solid-state organic lasers", Physical Review A vol.86, 043817 (2012))*

.

Diffusion of triplet excitons in an operational organic light-emitting diode

M. Lebental,[1] H. Choukri,[1] S. Chénais,[1] S. Forget,[1] A. Siove,[1] B. Geffroy,[2] and E. Tutiš[3]
[1]*Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS, Université Paris Nord, UMR 7538, 93430 Villetaneuse, France*
[2]*Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces, CEA, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France*
[3]*Institute of Physics, P.O. Box 304, HR-10000 Zagreb, Croatia*
(Received 31 October 2008; revised manuscript received 30 January 2009; published 24 April 2009)

Measurements of the diffusion length L for triplet excitons in small molecular-weight organic semiconductors are commonly carried out using a technique in which a phosphorescent-doped probe layer is set in the vicinity of a supposed exciton generation zone. However, analyses commonly used to retrieve L ignore microcavity effects that may induce a strong modulation of the emitted light as the position of the exciton probe is shifted. The present paper investigates in detail how this technique may be improved to obtain more accurate results for L. The example of 4,4′-bis(carbazol-9-yl)1,1′-biphenyl (CBP) is taken, for which a triplet diffusion length of $L=16\pm4$ nm (at 3 mA/cm^2) is inferred from experiments. The influence of triplet-triplet annihilation, responsible for an apparent decrease in L at high current densities, is theoretically investigated, as well as the "invasiveness" of the thin probe layer on the exciton distribution. The interplay of microcavity effects and direct recombinations is demonstrated experimentally with the archetypal trilayer structure [N,N′-bis(naphthalen-1-yl)-N,N′-bis(phenyl)]-4,4′-diaminobiphenyl (NPB)/CBP/ 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (named bathocuproine, BCP). It is shown that in this device holes do cross the NPB/CBP junction, without the assistance of electrons and despite the high energetic barrier imposed by the shift between the HOMO levels. The use of the variable-thickness doped layer technique in this case is then discussed. Finally, some guidelines are given for improving the measurement of the diffusion length of triplet excitons in operational OLEDs, applicable to virtually any small molecular-weight material.

DOI: 10.1103/PhysRevB.79.165318 PACS number(s): 71.20.Rv, 71.20.Nr, 71.35.Cc

I. INTRODUCTION

The performance of organic light-emitting diodes (OLED) has been pushed toward the ultimate limit of 100% internal quantum efficiency thanks to the use of phosphorescent guest-host systems.[1,2] In phosphorescent organic light-emitting devices, triplet exciton diffusion plays a major role: it has been recently reported that one can take advantage of it to efficiently monitor energy transport from the exciton creation zone up to the emissive dopants to allow fine color tuning.[3,4] Exciton diffusion also plays a key role in bilayer photovoltaic organic devices as it governs the exciton dissociation efficiency.[5,6]

In these cases, the interesting characteristic of triplet excitons is their long diffusion length compared to singlet excitons. Indeed, the diffusive properties of triplet and singlet excitons are substantially different. While the typical singlet exciton diffusion lengths are in the range of a few nanometers in amorphous organic semiconductors,[7] a question arises about the order of magnitude for triplet excitons. The diffusion length in a steady-state and linear regime is usually described by $L_0=\sqrt{D\tau}$, D being the diffusion coefficient and τ the exciton lifetime. On one hand, the lifetime of triplet states (from μs to ms range) is much higher than typical singlet states lifetime (ns). Meanwhile, it is not so straightforward to compare the relative orders of magnitude of D for singlets and triplets, since the physical mechanisms behind their diffusion are fairly different. Exciton migration between two nonemissive triplet states (e.g., host molecules in host-guest phosphorescent systems) is a pure Dexter mechanism, consisting in a simultaneous exchange of electrons in the lowest occupied molecular orbital (LUMO) and holes in the highest occupied molecular orbital (HOMO) levels. In contrast, energy transfer between two singlets can be accounted both by a Dexter mechanism or a Forster nonradiative dipole-dipole coupling even if the latter usually predominates.[8,9] As a consequence, D coefficients could tend to be lower for triplet excitons than for singlet excitons.[10]

It turns out to be an irrelevant task to seek a universal order of magnitude for triplet exciton diffusion lengths, which are expected to be highly dependant on the nature of the material, its degree of purity, the nature, and strength of the excitation, etc. This difficulty is experimentally confirmed: measured triplet diffusion lengths cover a range going from a few nanometers in phosphorescent dendrimers[11] to several microns in pure organic crystals.[12] Furthermore, even for a well-known material such as 4,4′-bis(carbazol-9-yl)1,1′-biphenyl (CBP), the reported diffusion lengths are highly scattered.[13–16]

It is then of foremost importance to develop both theoretical and experimental tools to improve our understanding of triplet exciton dynamics. Triplet migration has been a topic of intense research first in organic crystals[12] and aromatic hydrocarbons[17] and then more recently in amorphous organic semiconductors.[18–20] Along with theoretical work, it is essential to have reliable direct measurements of diffusion lengths to support both theory and device designs. The aim of the present paper is to identify the main physical processes and parameters that have to be taken into account to perform a meaningful measurement of triplet exciton diffusion in an operational device, and to propose some guidelines for extracting these parameters experimentally.

The paper is organized as follows: In Sec. II, we present an experimental measurement of the triplet diffusion length in CBP based on the technique first proposed by Baldo

 ©2009 The American Physical Society

et al.[21] To enhance the reliability of the measurement, we used a device specially designed to exclude two physical effects likely to mask the diffusion process, namely, *microcavity effects* and *bulk carrier recombinations*. Indeed, the optical-field variation related to microcavity effects is huge in this case (the technique requires thick diodes), even if its influence is usually neglected in comparable devices,[3] leading to questionable values for the diffusion lengths. These experimental results serve as a basis for a discussion of the relevant key points in the following sections. Section III is a theoretical investigation which aims at precisely defining the exciton diffusion length, gives the analytical solution for the steady-state exciton distribution in presence of triplet-triplet annihilation, and proposes a quantitative criterium to quantify the strength of this biparticle process. The influence of the thin sensing layer is also investigated, motivated by an insight that its presence may considerably alter the distribution of triplets in the device. In Sec. IV, we use an archetypal diode structure[3,16] to experimentally illustrate the combined influence of bulk carrier recombinations and optical-field variations. For the same device we also demonstrate the poor hole-blocking efficiency of a heterojunction usually considered as a strong barrier for holes and therefore as the exciton generation zone.[3,15] We conclude by the comparison of our result for the triplet diffusion length in CBP to the values published by other authors. Section V lists our recommendations for a reliable measurement of triplet diffusion lengths.

II. DIFFUSION MEASUREMENT

A. Choice of the technique

Two types of methods have been commonly used to measure the diffusion length of triplet excitons and both have been applied to CBP: excitons are created either by optical excitation or by carrier recombination in an operational OLED device. The techniques based on optical excitation enable easy time-resolved studies, while those based on electrical excitation provide a higher control of the exciton formation zone and are closer to the operating conditions of real devices. With optical techniques (photocurrent spectroscopy[13,22] or time-resolved spectral decay analysis[14]), obtaining a clear signature of diffusion is intricate when the absorption length of the laser [of the order of 50 nm (Refs. 14)] has the same order of magnitude as the diffusion length, which is the case in practice. This issue disappears under electrical excitation, where localized "sheets" of excitons are achievable. In fact the strong localization of the exciton formation is a very robust consequence of the energy barrier and the carrier accumulation at the heterojunction in multilayer OLEDs. The spatial scale of the exciton formation zone is then of the order of the thickness of a few molecular monolayers, reflecting the space distribution of blocked carriers. This is much less than one is likely to get under most favorable circumstances from the space-charge effects caused by the low carrier mobility, as illustrated in Ref. 23. Thus in general, exciton formation zones are highly localized at heterojunctions.[15,16,24] Furthermore all quenching processes are included, such as exciton-exciton or exciton-polaron annihilation, which may be desirable when one attempts to obtain an effective diffusion length directly exploitable to build real light-emitting devices.

In the technique used by D'Andrade *et al.*,[16] excitons are created at one edge of a thick CBP layer doped with Iridium(III) tris(2-phenyl-pyridinato-N,$C^{2'}$) [$Ir(ppy)_3$], and the light emitted by the phosphor is collected for various thicknesses of the doped layer. A diffusion length of 8 ± 1 nm was then derived for CBP. Zhou *et al.*[15] pointed out that these measurements yielded information about an $Ir(ppy)_3$-doped CBP system rather than about a pure undoped CBP layer. They proposed a refined model to extract the diffusion length in pure CBP from the same set of data and obtained about 60 nm. However, in their fitting procedure two unknown parameters have to be extracted simultaneously (namely, the diffusion constants for the doped and the undoped region) under the assumption that all excitons are created at the interface between the hole transporting layer (HTL) and the emitting layer (EML) [in this case between N,N′-bis(naphthalen-1-yl)-N,N′-bis(phenyl)]-4,4′-diaminobiphenyl (NPB) and (CBP)]. As shown in Sec. IV B, this assumption is rather questionable for this particular heterojunction.

In the present paper, we use the technique described by Baldo *et al.*[21] in which excitons are generated at a heterojunction, diffuse in a neat undoped region until they reach a thin phosphorescent layer acting as a probe. Since only short-range (~ 1 nm) Dexter transfer is possible from host to host or from host to guest in the case of triplets, the emissive layer truly acts as a local probe for triplet excitons, with a spatial resolution almost only limited by the thickness of the sensing layer.

B. Choice of parameters

The choice of CBP in this study is motivated by the fact that it has been the subject of many investigations, leading to several measurements of the triplet exciton diffusion length, with different techniques and highly scattered experimental results.

The OLED structure and the HOMO/LUMO levels of the different materials are shown in Fig. 1. It is made up of a standard layer stack embedding the CBP matrix: indium tin oxide (ITO) anode coupled to a copper phtallocyanine (CuPc) layer for hole injection (HIL), aluminum tris(8-quinolinolato)(Alq_3) layer for electron transport (ETL) and LiF/Al cathode for electron injection. In order to efficiently block both electrons and holes and generate excitons in the form of a localized sheet, two additional layers were used, each of them being well known to efficiently block one type of carriers: 4,4′,4″-tris(carbazol-9-yl)-triphenylamine (TCTA) for electrons and 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) for holes. The triplet exciton sensor (the emitting layer) is a 5-nm-thick layer of CBP doped with 6% iridium(III) bis[2-(2′-benzothienyl)-pyridinato-N,C3′] acetylacetonate [$Ir(btp)_2$ acac] and inserted at a position defined by the d parameter equal to the distance between the CBP/TCTA interface and the center of the sensing layer (see Fig. 1). The choice of $Ir(btp)_2$ was motivated by its phosphorescent efficiency[27,28] and its emission spectrum easily re-

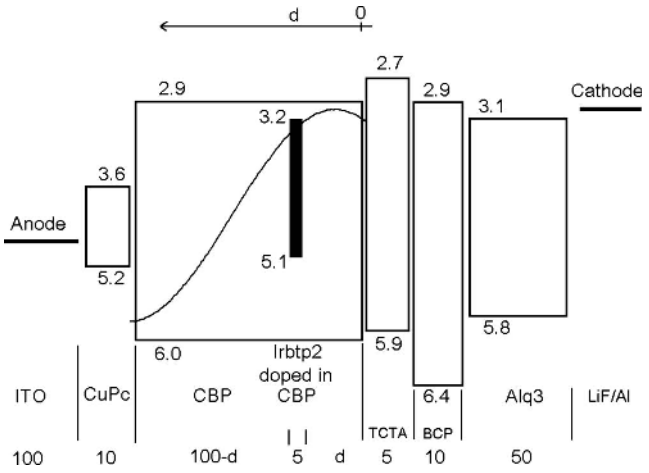


FIG. 1. Structure of the diode used in Sec. II. The layer thicknesses are indicated on the bottom in nanometers. The HOMO and LUMO energy levels are taken from literature (Refs. 25 and 26) and specified for each compound (negative values). The profile of the optical field is plotted in the CBP layer (see Sec. IV A for details).

solved from those of the other compounds used in this OLED (Ref. 29) (see on Fig. 2).

The thicknesses of the different layers are given in Fig. 1. The CBP layer is noticeably thick because relatively long diffusion lengths are expected. Moreover the Alq_3 and CBP layers are optimized so that the generation zone of excitons is located at a position where the optical field corresponding to the red emission of the phosphorescent layer is as flat as possible over a long distance. If this condition is not met, the variation in the optical field should be carefully taken into account and it may be difficult to decouple it from the effect of diffusion, as further discussed in Sec. IV where details about the calculation of the optical field are also given. On the relevant scale (i.e., d between 0 and 40 nm), its variation appears to be less than 20% and could hardly be reduced. The thickness of the EML has been set to 5 nm. This is thin enough to limit the influence of its position d on the optical field. A theoretical investigation of the role of the sensing

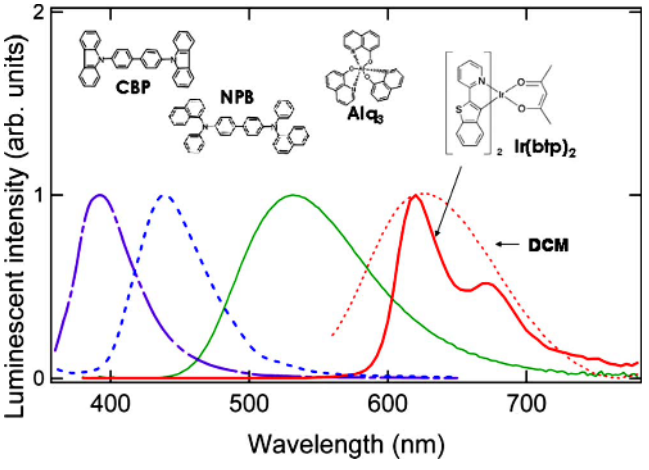


FIG. 2. (Color online) Photoluminescent spectra of some of the compounds used in this paper with their chemical structure. The electroluminescent spectrum of DCM is plotted in dotted line.

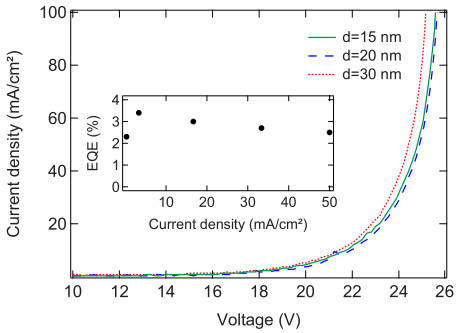


FIG. 3. (Color online) Current density versus voltage curves for diodes with different d positions of the probe layer. Inset: external quantum efficiency (EQE) versus current density for a diode with $d=7.5$ nm.

layer in electronic properties and exciton transport will be exposed in Sec. III C.

When evaporating the thin sensing layer, the question may arise of how the doping rate and the layer thickness can be accurately controlled and reproduced.[15] We solved this issue by systematically making four devices in each single run: two of them corresponding to a "reference diode" (fixed d parameter), and the other two to some other value of d. The electroluminescence was then always normalized to the reference diode.

The glass substrate covered by ITO was cleaned by sonication and prepared by a UV-ozone treatment. The layers were then deposited by sublimation under high vacuum (10^{-6}–10^{-7} mbar) at a rate of 0.1–0.2 nm/s in a thermal evaporator. An *in situ* quartz crystal was used to monitor the thickness of the layer depositions with a precision of 5%. The organic materials and the LiF/Al cathode were deposited in a one-step process without breaking the vacuum.

After deposition, all the measurements were performed at room temperature and under ambient atmosphere, without any encapsulation. For each diode with a specific position d of the thin $Ir(btp)_2$:CBP layer, the current-voltage-luminance characteristics and electroluminescence spectra (in the direction normal to the substrate) were collected and recorded with a PR 650 SpectraScan spectrophotometer for different currents from 0 to 50 mA, corresponding to a current density $J=0-166$ mA/cm^2.

C. Results

The current-voltage (I-V) curves appear in Fig. 3. The high-voltage threshold (about 20 V) is consistent with the unusually large thicknesses of our devices compared to those commonly reported in the literature. It may be noticed that the I-V characteristics are similar whatever the position d of the sensing layer, showing its negligible influence on the transport properties.

The external quantum efficiency is maximum for a current density around 3 mA/cm^2 with a value of $3.2\pm0.5\%$ for $d=7.5$ nm (see inset of Fig. 3), and we observed a roll off of the external quantum efficiency with the current, which is a classical feature of phosphorescence-based OLEDs usually

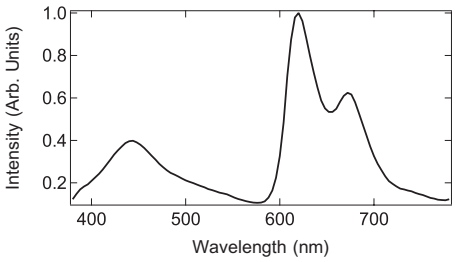


FIG. 4. Electroluminescent spectrum for a diode described in Fig. 1 with $d=12.5$ nm at a current density of 3.3 mA/cm^2.

attributed to triplet-triplet quenching between guest molecules.[24,30]

The typical electroluminescence spectrum shown in Fig. 4 comprises two different contributions. The red structured peak around 650 nm is the clear signature of Ir(btp)$_2$ (see Fig. 2), but the blue peak (centered at 450 nm) cannot be associated with any photoluminescence (PL) spectrum. Furthermore, the optical-field variations do not allow explaining such a difference between the observed electroluminescence spectrum and any of the PL spectra. We then conclude that this blue peak originates from exciplexes[31] formed at the TCTA/BCP interface, which is consistent with the large energy shifts between their LUMO (0.4 eV) and HOMO levels (0.5 eV) (Refs. 32 and 33) and with a clear spectral redshift with respect to the TCTA PL spectrum (maximum around 410 nm).[34,50]

For distances d long enough for singlet exciton density to vanish [typically less than 10 nm (Ref. 7)], the red emission from Ir(btp)$_2$ may have several origins: it may result from direct recombinations between holes and electrons traveling in bulk CBP (the electrons would have crossed the thin TCTA layer by tunneling or any other process); it may also come from triplet excitons diffusing from the CBP/TCTA interface. The mechanism leading to triplet excitons being formed in CBP from exciplexes is beyond the scope of this paper and deserves further investigation since many processes can be invoked. Whatever the mechanism at work, the net result is a triplet exciton population in a restricted area around the CBP/TCTA heterojunction, which cannot come back to the TCTA layer due to its larger energy gap.

The intensity emitted by the phosphorescent material for a given current density $J=3.3$ mA/cm^2 is integrated over its spectral range and then plotted versus d in Fig. 5 after dividing by the amplitude of the optical field at the same position. A downward trend from the interface ($d=0$) is clearly visible, which evidences a diffusion process since direct recombinations should yield a signal which is independent of d (after compensation of the optical-field variations). When the current is increased, the probe intensity shows a kind of "plateau" for large d values, which can be attributed to direct recombinations and indicates that more and more electrons pass through the thin TCTA layer. The experimental data can consequently be fitted by the following expression:

$$I(d,J) = [A(J) + B(J)e^{-d/L(J)}] \times E_{\text{opt}}(d), \qquad (1)$$

where $I(d,J)$ is the intensity of light emitted for a position d of the sensing layer at a given current density J, and $E_{\text{opt}}(d)$

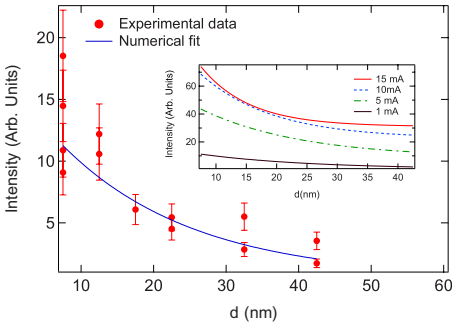


FIG. 5. (Color online) The circles correspond to the red intensity (around 650 nm) corrected by the optical field versus the d position of the probe layer at $J=3.3$ mA/cm^2. The fit by Eq. (1) is plotted in continuous line. Inset: fits from Eq. (1) of experimental data for different current densities.

is the optical field. Here, we fit the data with a constant (A) and a simple exponential decay ($Be^{-d/L}$), which is much simpler than the refined analysis presented in Sec. III. However it still gives the typical distance L (called hereafter "effective diffusion length of triplet excitons") over which excitons can diffuse, even if the nonlinear contribution of the triplet-triplet annihilation does not allow, strictly speaking, to consider an exponential (or biexponential) behavior. The constant term A stands for direct recombinations so that B/A corresponds to the ratio of light intensity generated from triplet excitons over light intensity generated from direct recombinations. A, B, and L depend *a priori* on the current density J.

The fits using Eq. (1) and presented in the inset of Fig. 5 show that the number of direct recombinations grows with the current density as expected. From the fits, the effective diffusion length of triplet excitons is estimated to be 16 ± 4 nm at low currents, and turns out to decrease down to 8 nm when the current increases (see Fig. 6) as expected due to bimolecular interactions such as triplet-triplet annihilations or triplet-polaron quenching.[10,24,30]

This effective diffusion length, even at low current densities, is small compared to what could be expected from the high lifetime of CBP triplet excitons [14 ± 8 ms (Ref. 14)]. Moreover it is lower than previously reported values under electrical excitation: 46 ± 3 nm at 10 mA/cm^2 by Sun *et al.*[3] and 60 nm at unspecified current density by Zhou

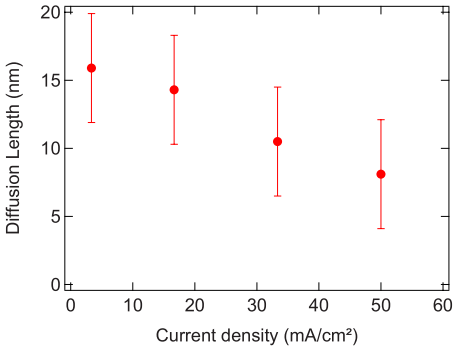


FIG. 6. (Color online) Effective diffusion length L of triplet exciton versus the current density, defined from Eq. (1) and inferred from the fits shown in the inset of Fig. 5.

et al.[15] However we discuss in Sec. IV how direct recombinations, microcavity effects and barrier energetics may invalidate some aspects of these measurements.

In order to unambiguously attribute the downward tendency to triplet exciton diffusion, a control experiment was carried out with a fluorescent compound, 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM), instead of the phosphorescent $Ir(btp)_2$. Actually DCM triplet states do not emit light and CBP triplet excitons cannot transfer their energy toward singlet states of DCM as Dexter transfer requires total spin conservation.[51] Therefore the comparison between both devices allows a clear distinction between triplet diffusion and direct recombinations. Moreover the DCM and $Ir(btp)_2$ emission spectra exhibit a similar envelope (see Fig. 2) so that the optical-field effect is not modified. The only difference with respect to previous experiments is the lower doping rate of DCM in the CBP matrix (1.5% in weight), necessary to limit concentration quenching.[52] As a result, OLEDs were realized with the DCM-doped CBP thin layer set at two d positions characterized by an optical field having almost identical values ($d=12.5$ nm and $d=42.5$ nm), and which are both far enough from the recombination zone to neglect the influence of singlet exciton diffusion. The measured DCM emitted intensity is 15% smaller at $d=12.5$ nm than at $d=42.5$ nm ($J=3.3$ mA/cm^2) which is compatible with the measurement uncertainties and evidences direct recombinations in bulk CBP. In the case of the $Ir(btp)_2$:CBP doped layer, the difference between the intensity emitted at these two positions is much larger (five times more red light at $d=12.5$ nm than at $d=42.5$ nm), which is then an unambiguous signature of triplet exciton diffusion.

Moreover, with the DCM:CBP layer, we clearly observed that the color emitted by the diode shifted from the sky-blue emission of dominant exciplexes at low currents to magenta as the current was increased, which is an additional proof that the plateau observed above [corresponding to the $A(J)$ parameter in Eq. (1)] is the manifestation of current-dependent direct recombinations.

The strategy developed in this section to obtain an estimation of the diffusion length, albeit specific to CBP, can be applied to virtually any material. It is the objective of the Secs. III and IV to discuss in more detail the physical parameters influencing the measurement of triplet exciton diffusion lengths. We need first to examine, from a theoretical point of view, how the intensity emitted by the probe relates to the actual exciton density, especially when triplet-triplet annihilation is present or/and when the probe layer itself affects the exciton motion.

III. DIFFUSION LENGTH

In the limit of low-exciton concentration, their distribution in space $n(x)$ goes exponentially with x, the distance from the source, with a scale set by the intrinsic diffusion length of triplet excitons L_0. However, the distribution in space is not expected to be the same in the case when the triplet-triplet quenching activates, as the strength of the source of excitons increases. Additionally, if a probe used for detecting triplet excitons is efficient in their trapping and recombining, it may considerably disturb their distribution in space. These effects are analyzed below starting from the usual diffusion-decay model. The dependence of the signal on the distance from the source is derived when one or both effects are present. It is concluded that the invasiveness of the probe does not present a serious obstacle in extracting the proper value of L_0 from the experiment. Conversely, the effect of triplet-triplet quenching at higher source intensity, if not analyzed properly, may lead to significant underestimate of L_0.

A. Fundamental equation

The equation that governs the diffusion of triplet excitons (density n) in an organic one-dimensional[53] layer is

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \gamma_T n - \gamma_{TT} n^2. \tag{2}$$

The right-hand side of this equation is made up of three different contributions. First the term $D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$ characterizes the genuine diffusion of triplet excitons through the D diffusion coefficient, which is assumed to be isotropic and constant through the whole CBP layer. Then, the term $\gamma_T n$ gathers all the processes responsible for a decreasing of the triplet exciton density, where only one triplet exciton is involved in. It is made up of the radiative and nonradiative desexcitations γn, the singlet-triplet annihilation $\gamma_{ST} n_S n$, the polaron-triplet annihilation $\gamma_{PT} n_P n$,[30] and eventually of other quenching processes. For the sake of simplicity, we assume an uniform value of γ_T, which is probable since the densities of singlet excitons and polarons become roughly constant (or even negligible) in a bulk material a few nanometers away from the generation zone of excitons. Finally the term $\gamma_{TT} n^2$ corresponds to the triplet-triplet annihilation which was observed under typical OLED operation conditions.[24,30] Its influence will be evaluated below.

For fitting with experiments presented in Sec. II, we focus on the stationary-state solution of equation,

$$D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \gamma_T n - \gamma_{TT} n^2 = 0, \tag{3}$$

in the presence of a steady source at $x=0$. The solution $n(x)$ is sought in the portion of the space $x>0$, away from the source. The strength of the source, G, sets the value of the exciton current at the $x=0$ boundary, $G=-Dn'(0)$.

Obviously, the relative importance of the two decay terms in Eq. (3) depends on the concentration of excitons, with their influence being comparable at the n_0 characteristic density: $n_0 \equiv \gamma_T/\gamma_{TT}$. In the limit of the rare exciton gas, $n \ll n_0$, the distribution of triplet excitons is given by the simple exponential dependence, $n(x) \propto \exp(-x/L_0)$, set by the only intrinsic length scale in the equation, the *triplet diffusion length*,

$$L_0 \equiv \sqrt{\frac{D}{\gamma_T}}. \tag{4}$$

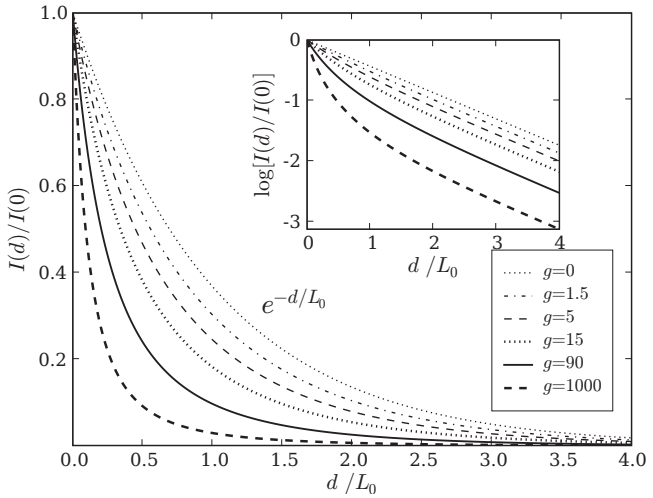


FIG. 7. The calculated dependence of the emitted signal in the presence of triplet-triplet quenching and noninvasive probe inferred from Eq. (8). The inset gives the semilogarithmic view of the same set of data.

B. Triplet-triplet quenching

The spatial dependence $n(x)$ complicates as the strength of the source G increases, and when the only dimensionless parameter of the problem,

$$g \equiv \frac{G\gamma_{TT}}{L_0\gamma_T^2}, \tag{5}$$

rises above unity.[54] The nonlinear differential equation [Eq. (3)] for the steady state has to be solved in that case, and the details are given in Appendix A. The solution may be written in the form

$$n(x) = \frac{3n_0}{2\left(\sinh\dfrac{x+d_{TT}}{2L_0}\right)^2}, \tag{6}$$

where a new length scale d_{TT} is introduced, $d_{TT}/L_0 = \ln(1/\mu)$, with the parameter μ related to the dimensionless source strength g through

$$g = \frac{6(1+\mu)\mu}{(1-\mu)^3}. \tag{7}$$

The parameter μ approaches zero for a weak source $g \ll 1$, and approaches unity for a strong source, $g \gg 1$. A strong source implies $d_{TT} \ll L_0$, with $n(x)$ falling much faster than $\exp(-x/L_0)$ in the region $0 < x < L_0$. The profile of $n(x)/n(0)$ determines the variation in the emitted light in the limit of a noninvasive and infinitely thin probe layer at the d position,

$$\frac{I(d)}{I(0)} = \frac{\left(\sinh\dfrac{d_{TT}}{2L_0}\right)^2}{\left(\sinh\dfrac{d+d_{TT}}{2L_0}\right)^2}. \tag{8}$$

Examples of this dependence for various values of the g parameter are shown in Fig. 7. The figure shows that the spatial decay rate effectively increases as the strength of the exciton source increases, in accordance with our experimental findings. However, as the variation in intensity with d is no more exponential when the influence of triplet-triplet quenching grows, the concept of effective diffusion length, largely used in the literature as well as in Sec. II is, strictly speaking, an ill-defined parameter. In ideal cases, the data should enable by a proper fit the extraction of L_0 and d_{TT}, from which it should be possible to derive γ_{TT}. In our case however, there are several obstacles against extracting the value of the triplet-triplet quenching parameter γ_{TT} from the experimental data. First, less scattered experimental data may be required for precise evaluation of the parameter g determining the shape of the curves in Fig. 7. More importantly, in order to determine γ_{TT} from g one still has to know other parameters in Eq. (5), most notably the strength of the exciton source G, and calculating its absolute value is not straightforward.

However, it is informative to have an idea of the order of magnitude that should be expected for g in real cases. For that purpose, we can consider that a given ratio η of injected carriers is converted into potentially diffusing triplet excitons. Then at low current density, η would reach the maximum value of 0.75 if neither exciplex would be involved in, nor other lossy intermediate states. The strength of the exciton source G can thus be written $G \simeq \eta J/q$, where q is the elementary charge. The other parameters needed to compute g are taken from Refs. 14 ($\tau_T = 1/\gamma_T = 15$ ms and $\gamma_{TT} \simeq 1.10^{-14}$ cm^3/s), and our experimental value of L_0 is considered ($L_0 \sim 15$ nm). Then for $J \simeq 1$ mA/cm^2 and $\eta = 0.75$, g is about 1000. Whatever the realistic value of η, g is probably higher than 1.[55] The triplet-triplet annihilation is then supposed to have a strong influence on measurements even at low current densities, which may be the explanation of such small effective diffusion lengths reported in electrically driven structures.

C. Influence of the sensing layer

The detection of the exciton diffusion by the probe technique used in Sec. II assumes that the sensing layer at different position d does not influence the conditions of exciton generation, diffusion and recombination. The "invasiveness" of the sensing layer is, however, not fully avoidable in practice. Two aspects of the invasiveness are imaginable. One aspect is related to the trapping of charge carriers in the sensing layer, whereas the other relates to the trapping of excitons.

The change in the electric field distribution caused by trapped charges[35] is not expected to affect very much the motion of excitons which are neutral objects. On the other hand it may be noted that, for a given external voltage, the difference in the spatial profile of the electric field in two devices with different position d of the sensing layer implies different charge distribution among interfaces, with a probable effect on exciton generation and recombination. In our case however, as shown in Fig. 3, this effect was negligible. In a more general fashion, it can be ignored as soon as the devices are compared for the same value of the current running through them.

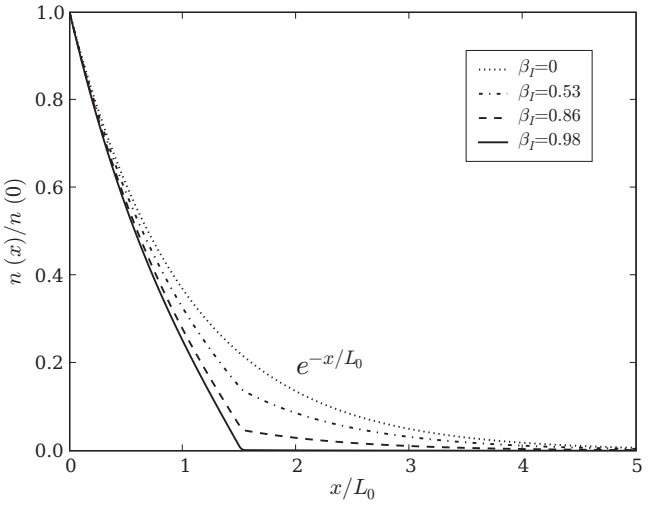


FIG. 8. The influence of the probe on the distribution of excitons in space $n(x)/n(0)$ for various levels of invasiveness β_I. The sensing layer of thickness $\delta=0.05L_0$ is placed as $d=1.5L_0$.

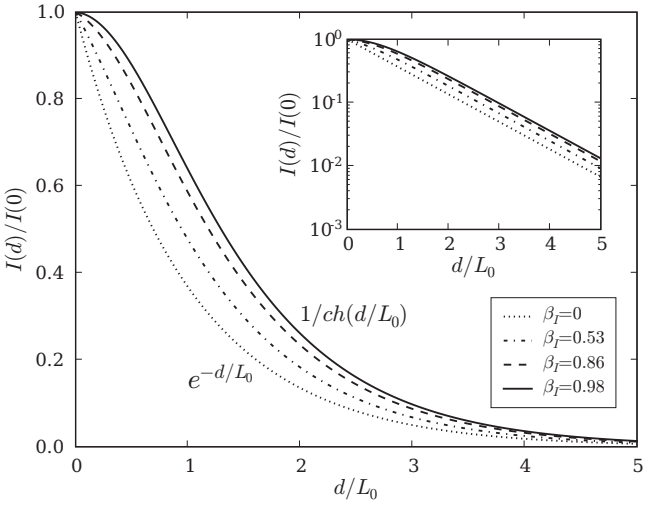


FIG. 9. The dependence of the signal intensity $I(d)/I(0)$ on the position d of the probe, for various levels of its invasiveness β_I. The formulas are indicated on the graph for the limits of noninvasive and strongly invasive probe.

If the effects of charge trapping do not seem relevant in the experiments of Sec. II, the consequences of exciton trapping must be considered more carefully. Actually a sensing layer of thickness $\delta=5$ nm is introduced to absorb a fraction of the triplet excitons and convert them into photons. Ideally, this layer is thin and absorbs only a small fraction of triplets, without significantly perturbing their distribution in space. In practice, this implies a rather small signal from the probe, which may then be masked by the light emission from exciton recombinations elsewhere in the device. Realistically, the doping of the order of a few percents made through several monolayers of the host material, may already represent rather invasive probe. Actually the separation between doped molecules is of the order of few molecular sizes, and then also of the order of the Dexter radius, the scale involved in the diffusion of triplet excitons. The sensing layer then disturbs the genuine dependence $n(x)$, implicating a deviation from the ideal case. This effect may be easily modeled by replacing the decay term $-\gamma_T n$ by a stronger one $-\gamma_{SL} n$, with $\gamma_{SL} > \gamma_T$ within the sensing layer $d<x<d+\delta$. The measured quantity is then the number of excitons absorbed by the sensing layer per unit time, proportional to

$$I(d) = \int_d^{d+\delta} \gamma_{SL} n(x) dx. \tag{9}$$

For the sake of simplicity, the effect of the invasiveness of the sensing layer is first examined in the limit of low-exciton density, when the triplet-triplet quenching term may be neglected, but in fact it does not modify strongly these results (the full problem including triplet-triplet quenching is exposed in Appendix C). The linear differential equation is then treated straightforwardly (see Appendix B), and the profile $n(x)$ as well as the dependence $I(d)$ may be calculated for any value of the source strength. It is found that the result $I(d)/I(0)$ depends on the parameter β_I which measures the invasiveness of the probe and combines the thickness of the sensing layer δ and its absorption coefficient γ_{SL}, as

$$\beta_I = \frac{1-\kappa^2/\kappa_{SL}^2}{1+(\kappa/\kappa_{SL})coth\ \kappa_{SL}\delta}. \tag{10}$$

Here κ and κ_S stand, respectively, for $\kappa \equiv (\gamma_T/D)^{1/2} = L_0^{-1}$ and $\kappa_{SL} \equiv (\gamma_{SL}/D)^{1/2}$. The result for $I(d)$ reads as

$$\frac{I(d)}{I(0)} = \frac{1}{\cosh(d/L_0) + (1-\beta_I)\sinh(d/L_0)}, \tag{11}$$

with the limits of $\exp(-d/L_0)$ and $1/\cosh(d/L_0)$, respectively, for the case of noninvasive ($\beta_I \to 0$), and strongly invasive probe ($\beta_I \to 1$). Figure 8 shows that a thin layer efficient in exciton trapping and recombination considerably affects the shape of $n(x)$, the distribution of excitons in space. Related effect on the dependence of the signal $I(d)$ on the distance from the source, described through Eq. (11), is shown in Fig. 9. Even for strongly invasive probe, the effect shows mostly for $d<L_0$, while the dependence $I(d) \propto \exp(-d/L_0)$ is restored at bigger distances.

In Sec. II, the value of the diffusion length was inferred from the experimental data without taking into account the invasiveness of the sensing layer. According to the analysis proposed in this part, the "real" diffusion length should then be about 15%–30% shorter than what is plotted in Fig. 6.

IV. BULK CARRIER RECOMBINATIONS AND MICROCAVITY EFFECTS

In thick diodes, more precisely when the active layer has a thickness comparable or higher than $\lambda/4n$ (n being the refractive index and λ the wavelength in vacuum), the amplitude of the optical field is modulated at the scale of the diode and thus the assumption that the intensity emitted by the probe layer only reflects the exciton density at a given point is not generally valid. As shown in Eq. (1), this microcavity effect happens as a modulation of the light emitted by the probe layer. Although it also modulates the exciton dif-

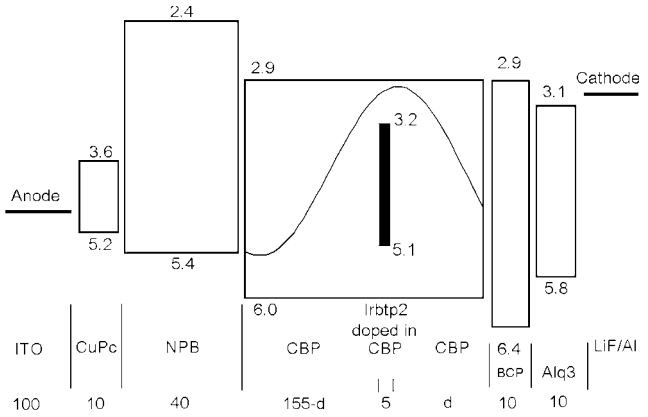


FIG. 10. Structure of the diode used in Sec. IV A. The layer thicknesses are indicated on the bottom in nanometers. The HOMO and LUMO are taken from literature (Refs. 25 and 26) and specified for each compound (negative values). The profile of the optical field is plotted in the CBP layer.

fusion pattern, its influence is especially important for direct carrier recombinations since the latter occur with equal probability across the whole thickness of the material under investigation. This has been illustrated in Sec. II and is discussed in more detail hereafter with a NPB/CBP/BCP trilayer structure, commonly used in previous reports on exciton diffusion measurements.[3,15] The occurrence of direct carrier recombinations is linked to the NPB/CBP junction, which properties are discussed in Sec. IV B.

A. Microcavity effects

Usual OLED devices are intrinsically weak microcavities, formed on one side by a highly reflecting metallic cathode, and on the other side by the ITO/glass interface. As a consequence, there is a stationary wave pattern inside the OLED, leading to a modulation of the optical field. The probability to observe emission from a molecule (either fluorescent or phosphorescent) depends on the density of optical modes and on the effective mode volume at the location of the molecule. The influence of the optical-field modulation has then to be taken into account to correctly describe the OLED light emission. If this effect is not predominant in most classical OLEDs because each layer thickness is only a few tens of nanometers wide, it is clearly not the case in structures used for diffusion length measurements where very thick layers are used.[3,16] For instance, for the green emitter and the structure used in Ref. 3, the optical field is minimum approximately in the middle of the layer and reaches a maximum near the edges. Since expected diffusion patterns (exponential decays from both edges) as well as optical-field variations appear to go in the same direction, it is likely that the extraction of the only diffusion effects in such a structure is problematic. To keep away from this difficulty, we investigated a similar structure in which the green emitter was replaced by a red one, in such a way that the optical field was clearly distinguishable from a diffusion signature, i.e., maximum in the middle of the CBP layer (see Fig. 10).

In order to calculate this emission probability, we assume that every single molecule is an independent emitter creating

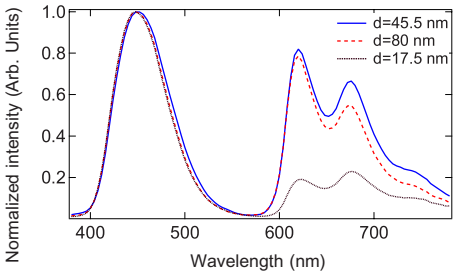


FIG. 11. (Color online) Electroluminescent spectra of diodes described in Fig. 10 for different d positions at $J=3.3$ mA/cm^2.

its own interference pattern. The planar geometry of the diode can be considered as a Fabry-Pérot-type microcavity, characterized by a strong dependence of the output light on both wavelength and polarization.[36–38] We here only consider the light emitted at normal incidence, which is obviously not dependent on polarization. The calculations were carried out using the ETFOS software (Fluxim, Inc.) which is based on the numerical method described in Ref. 39 and takes into account the wavelength dependence of the complex indices of all materials involved in the full multilayer device. The model yields the normalized intensity collected in the far field as a function of wavelength and position d of the sensing layer.

The structure of the diodes is presented in Fig. 10. The diodes have been realized using the experimental procedure described in Sec. II. The spectra presented in Fig. 11 show two contributions: one broad blue peak due to NPB (see the comparison with photoluminescent spectra in Fig. 2), and the characteristic structured spectrum of Ir(btp)$_2$. In Fig. 12, the red emission (integrated over the spectral range of the phosphorescent emission), plotted against d, is normalized with respect to the magnitude of the blue NPB peak, to account for possible fluctuations of the total luminance from one evaporation batch to another. Nice agreement is noticed between the experimental data and the profile of the optical field obtained from simulations.[56] The only adjusted parameter here is the vertical scale.

This behavior could result from direct electron-holes recombinations on the phosphorescent molecules or, alternatively, from the diffusion of triplet excitons formed at the

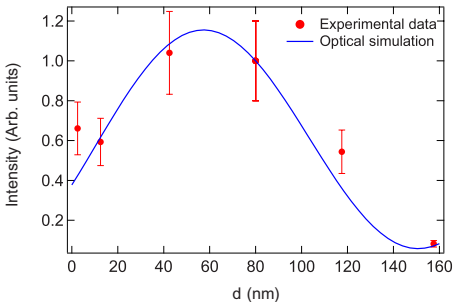


FIG. 12. (Color online) The circles correspond to the red detected intensity normalized to its blue part versus the d position of the probe layer at $J=3.3$ mA/cm^2. The profile of the optical field calculated over the spectral range of Ir(btp)$_2$ emission is plotted in continuous line.

NPB/CBP and CBP/BCP interfaces over a very large distance (>160 nm) so that the light emission would eventually follow the shape of the optical field. To discriminate between these two effects, we performed the same experiment with DCM, a fluorescent compound, and we observed that the measured red light versus the position d agreed also very well with the optical field (not shown here). As the DCM molecule could not emit light from its triplet state and as singlet excitons cannot diffuse so far, the red light necessarily comes from recombinations of carriers flowing in opposite directions in the bulk. This suggests that the observed $Ir(btp)_2$ emission results from direct exciton formation on these phosphorescent guests, which is consistent with the hole trapping property of Ir phosphors.[35] Furthermore this observation implies that a non-negligible amount of holes passes through the NPB/CBP interface.

The example described in this section provides a clear illustration of a situation where microcavity effects dominate so much that no diffusion length can be straightforwardly extracted from experimental data. Although one may try to numerically factor out the contribution of the optical field from the experimental results, the dominance of the microcavity effects implies that the uncertainties, both on the experimental data and those related to the optical-field simulations (layer thicknesses, refractive indices, etc.) reflect in the large uncertainties for the diffusion length.

B. Hole leakage through the NPB/CBP interface

In the experiment described just above, the evidence of direct recombinations in CBP also implies that holes do cross the NPB/CBP interface. Here the heterojunction does not truly act as a blocking interface for both types of carriers, and diffusion of excitons is not the main channel of exciton generation in the sensing layer. This feature has to be examined with some attention as it is in contradiction with both basic energetic considerations and some previous reports.[3,15]

Indeed, the NPB/CBP interface is usually described as an efficient hole-blocking barrier[40] due to the high energetic shift in the HOMO levels of the two compounds:[25] the HOMO level of NPB is higher than the HOMO level of CBP (Ref. 24) by 0.5 (Ref. 41) to 0.8 eV.[42] However it is known that vacuum levels may not be necessarily aligned at heterojunctions, resulting in an interface dipole. Although the interface dipole for NPB/CBP has not been measured directly to the best of our knowledge, the interface dipole in the case of organic-organic heterojunctions is determined by the difference in the charge neutrality levels,[43] which have been measured independently and turn out to be identical and equal to 4.2 eV.[43] As a result, vacuum level alignment seems to be a valid assumption in this case.

Yet, the experiments in Sec. IV A show that holes cross the barrier, which is not expected given that the energetic jump (0.5 to 0.8 eV) is 20 to 30 times higher than thermal energy at operating temperatures. According to OLED electrical models which consider heterojunctions, such as the MOLED code,[44,45] the hopping probability through such a high energetic barrier is very unlikely, even when the effects of energy disorder are taken into account.[46–48] It can be asked whether electrons accumulated at the interface can help in some way the leakage of holes. For instance, exciplexes could be suspected to play the role of intermediate states conveying holes from NPB to CBP.

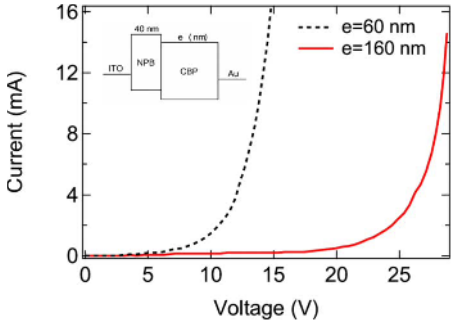


FIG. 13. (Color online) Current density versus voltage curves for hole-only diodes with different thicknesses of the CBP layer. Inset: structure of the hole-only diodes.

To answer that question, electrons were removed by performing "hole-only" experiments. Bilayer diodes have been fabricated, consisting of NPB and CBP deposited between an ITO anode and a gold cathode (see inset of Fig. 13). The conditions of deposition were similar to those described in Sec. II, but the gold layer was only 20 nm thick and the rate of deposition was less than 0.1 nm/s to limit the likelihood of short circuits which often appear with a gold cathode due to the penetration of metallic particles into the organic layers. The I-V curves for two different CBP layer thicknesses (60 and 160 nm, respectively; the NPB layer is kept equal to 40 nm) are presented in Fig. 13. They show a clear diode behavior with a voltage threshold having the same order of magnitude as the diodes described in Sec. II. In addition, it can be seen that for a given current (i.e., for a given electric field in each material) the voltage drop across the whole 200-nm-thick device is approximately two times the voltage drop across the 100-nm-thick device, at least well above threshold. Since the two organic materials have comparable dielectric constants, this probably indicates that the electric field is merely constant throughout the device and then that the charge accumulated at the junction is not significant (in contrast, a good hole-blocking interface would yield a voltage drop ratio given by the ratio of the CBP thicknesses, here ~2.7). This evidences a hole flow through the NPB/CBP interface in spite of the large difference between their HOMO levels, without the assistance of electrons. Actually if electrons would have been injected in the device, they would have been detected through the blue emission of the NPB or CBP layer. However, some diffusion of gold particles into the organic materials cannot be completely ruled out, so that percolation paths could be created for holes.

Another way to evidence that holes cross without the assistance of electrons is to look at some exciton emission at the junction, which is expected to come from NPB here since its gap is lower than the CBP one. Indeed, from the electroluminescence spectra in Fig. 14 of the NPB/CBP/BCP/Alq_3 diodes studied in Sec. IV A, we observed a blue peak assigned to NPB, whereas, when the BCP layer was removed,[57]

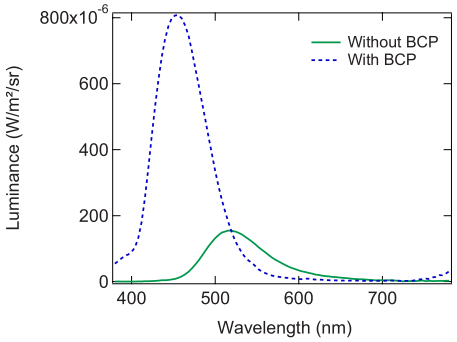


FIG. 14. (Color online) Electroluminescent spectra of diodes NPB/CBP/Alq_3 (continuous line) and NPB/CBP/BCP/Alq_3 (dotted line) at $J=1.7$ mA/cm^2.

this NPB emission vanished while the distinctive green emission spectrum of Alq_3 became clearly visible. In this latter case, as the absence of NPB emission cannot be attributed to microcavity effects, it confirms that very few holes accumulate at the NPB/CBP interface, while most of them travel up to the Alq_3 layer where they recombine with electrons. This process cannot appear in the presence of the BCP layer since the CBP/BCP heterojunction is a well-established hole-blocking interface, which is confirmed here. The appearance of NPB emission in the presence of BCP could be attributed to a reduced electric field in CBP (resulting from the hole accumulation at the CBP/BCP interface) which would make a little uneasy the hole crossing from NPB to CBP.

This configuration is interesting since it almost corresponds to a standard structure, studied by D'Andrade *et al.*,[16] and re-examined in more detail by Zhou *et al.*,[15] in which a thick Ir(ppy)$_3$-doped CBP layer was inserted between NPB and pure CBP in order to infer the triplet exciton diffusion length of CBP. In these works, all the excitons were assumed to be created at the interface between NPB and Ir(ppy)$_3$-doped CBP and subsequently diffuse in CBP.[15] We believe that the efficiency saturation observed when increasing the width of the doped layer in these devices cannot be attributed to the single diffusion of CBP triplet excitons, even perturbed, or shortened by the presence of the dopant. First it could be argued that given the energy gaps, as shown by the previous experiment, excitons are formed rather in NPB, which might transfer their energy to the phosphors via a Forster energy transfer in virtue of a good spectral overlap. But since holes have the potential to easily cross the barrier (as we have shown), it can be thought that some excitons are formed directly on the phosphor, and then the generation zone of excitons could be as large as a few nanometers, which matches the value of 8 nm reported in Ref. 16 for the exciton diffusion length. Another important aspect that should be considered is the opportunity for a Ir(ppy)$_3$ exciton to diffuse directly to another guest site.[10,49]

Through the lens of these experiments, it consequently appears that the diffusion lengths obtained under the assumption of the NPB/CBP heterojunction being a highly efficient hole-blocking barrier[3,15,16] are questionable, and that a deeper insight into this interface is needed to fully understand the corresponding results.

V. CONCLUSION

In this work, we presented a thorough analysis of triplet exciton diffusion length measurements by the repositionable thin sensing layer technique in operational OLED devices. We demonstrated the importance of a well-defined thin exciton generation zone to avoid charge carriers flowing along the diode and thus leading to direct recombinations in the probe layer. Through careful design of the diode structure, we also circumvented masking effects of optical-field variations. As a result, a 16 ± 4 nm effective diffusion length for triplet excitons in CBP was inferred from experimental data in a working electroluminescent device. Comprehensive study of the different processes at stake in such a structure allows extraction of some useful guidelines for measuring triplet exciton diffusion lengths in other materials:

(1) An ideal case would be to create excitons only at the heterojunction between the material of interest and a higher-gap semiconductor, in order to avoid excitons being formed preferentially in the latter. This is in practice challenging since triplet host materials (especially for green or blue phosphors) would be themselves high-band-gap materials. This was the case in the illustrated example CBP here, which thus required the design of a special structure.

(2) In real cases, direct recombinations occur, with a variable magnitude according to the injected current. Away from the generation zone of excitons, the emission pattern resulting from direct trapping of electrons and holes in the repositionable thin sensing layer reproduce the shape of the optical field inside the diode. The relative importance of direct recombinations and diffusion can be straightforwardly measured by replacing the phosphorescent dopant by a fluorescent one. In all cases, the optical field modulates both the diffusion and direct recombination pattern, and has to be carefully taken into account.

(3) Triplet-triplet annihilation can be significant even at moderate current densities and causes an apparent decrease in the measured diffusion length. When the goal is to design a device where, e.g., color control is governed by exciton diffusion, it is important to measure it at realistic current densities. If data with low scattering are obtained, it is theoretically predicted that the decay will not be a single exponential decay any more.

(4) The choice of the probe layer (thickness and doping rate) should be thought of as a trade off between the intensity of light that can be detected from low-exciton density regions, and its invasiveness, as discussed in Sec. III C.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to D. Tondelier and D. Adès for experimental and technological support and to E. Bogomolny and M.-C. Castex for fruitful discussions. M.L. acknowledges the C'nano Ile-de-France program for financial support. This work was supported in part by Croatian MSES Grant No. 035-0352826-2847.

APPENDIX A: TRIPLET-TRIPLET QUENCHING

In terms of rescaled, dimensionless quantities, $z=x/L_0$ and $y(z)=n(x)/n_0$, the nonlinear equation acquires the form

$$y'' - y - y^2 = 0. \tag{A1}$$

Multiplying this equation by $2y'$, the integration gives

$$y'^2 - y^2 - \frac{2}{3}y^3 = C, \tag{A2}$$

C being a constant. The equation is rewritten as (note the sign used in taking the root),

$$\frac{dy}{\sqrt{y^2 + \frac{2}{3}y^3 + C}} = -dz. \tag{A3}$$

In the case of *noninvasive* probe, and very wide diffusion layer, the requirement $n(x \to \infty) = 0$ sets $C = 0$. The integral on the left-hand side may then be expressed in terms of hyperbolic functions. The dependence $y(z)$ (i.e., $n(x)$) is then easily obtained and follows to Eq. (6).

APPENDIX B: SEMI-INVASIVE PROBE LAYER

Given the form of the differential equation for $n(x)$ [see Eq. (3)] in the case without the triplet-triplet quenching, the solution is sought in the form

$$Ae^{-\kappa x} + Be^{\kappa x} \quad \text{for} \quad 0 < x < d,$$

$$Ce^{-\kappa_{SL} x} + Ee^{\kappa_{SL} x} \quad \text{for} \quad d < x < d + \delta,$$

$$Fe^{-\kappa x} \quad \text{for} \quad d + \delta < x.$$

Both $n(x)$ and its derivative should be continuous at junction points, $x = d$ and $x = d + \delta$. Those requirements set the four relations among coefficients A, B, C, E, and F. These, together with the value of the strength G of the source of excitons at $x = 0$, $G = -Dn'(0) = D\kappa(A - B)$, determine the values of all the coefficients, A-F. The calculation is somewhat tedious if done manually, but straightforward if using some of the usual software tools for symbolic computation. The limiting case of strong invasiveness is particularly easy to treat.

APPENDIX C: INVASIVE PROBE LAYER AND TRIPLET-TRIPLET QUENCHING

The nonlinear differential equation that poses in the presence of triplet-triplet quenching may also be exactly solved in the presence of infinitely invasive probe [i.e., the forcing $n(d) = 0$]. Then the integration constant C is directly related to the strength of the signal $I(d) = -Dn'(d) \propto \sqrt{C}$ via Eq. (A2). Similarly, the strength of the source at $x = 0$, $G = -Dn'(0)$, in dimensionless quantities, is given by

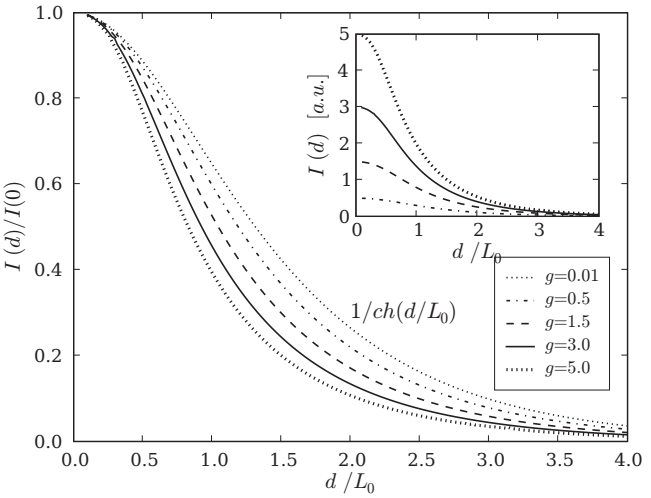


FIG. 15. The dependence of the strength of the signal $I(d)/I(0)$ on the position d of the probe for various strengths g of the triplet source (or triplet-triplet quenching rate). The inset shows the graphs un-normalized by the strength $I(0)$ of the signal.

$$g = \sqrt{y_0^2 + \frac{2}{3}y_0^3 + C}, \tag{C1}$$

where $y_0 \equiv y(0)$. This is one of the equations to be used in order to determine C and y_0, while the second one is obtained by integrating Eq. (A3),

$$\int_0^{y_0} \frac{dy}{\sqrt{y^2 + \frac{2}{3}y^3 + C}} = -\int_{d/L_0}^{0} dz = \frac{d}{L_0}. \tag{C2}$$

This integral may be expressed in terms of the elliptic integral of the first kind $F(\psi \backslash \alpha)$. From Eqs. (C1) and (C2), the values y_0 and C for a given value g and d/L_0 are calculated numerically [as well as the value of the integral or related function $F(\psi \backslash \alpha)$]. The desired quantity $I(d)/I(0)$ is then obtained from

$$\frac{I(d)}{I(0)} = \frac{I(d)}{G} = \frac{\sqrt{C}}{\sqrt{y_0^2 + \frac{2}{3}y_0^3 + C}} \leq 1. \tag{C3}$$

These results cannot be expressed in terms of elementary functions and the curves are directly plotted in Fig. 15. As in the case without triplet-triplet quenching, the invasiveness of the sensing layer is affecting the dependence of the signal at small distances, in the same region where the triplet-triplet quenching effect is strongest, and for strong exciton source, the dependence at $d < L_0$ is again much steeper than $\exp(-d/L_0)$. The exponential behavior determined by L_0 reestablishes at distances further than L_0. The inset of Fig. 15 shows the dependence of un-normalized signal for different strengths of the source.

[1] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Nature (London) **395**, 151 (1998).
[2] B. W. D'Andrade and S. R. Forrest, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) **16**, 1585 (2004).
[3] Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Nature (London) **440**, 908 (2006).
[4] Y. Sun and S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. **91**, 263503 (2007).
[5] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, J. Appl. Phys. **93**, 3693 (2003).
[6] Y. Shao and Y. Yang, Adv. Mater. **17**, 2841 (2005).
[7] H. Choukri, A. Fisher, S. Forget, S. Chénais, M.-C. Castex, D. Adès, A. Siove, and B. Geffroy, Appl. Phys. Lett. **89**, 183513 (2006).
[8] T. Forster, Discuss. Faraday Soc. **27**, 7 (1959).
[9] R. C. Powell and Z. G. Soos, J. Lumin. **11**, 1 (1975).
[10] M. A. Baldo and S. R. Forrest, Phys. Rev. B **62**, 10958 (2000).
[11] E. Namdas, A. Ruseckas, I. D. W. Samuel, S.-C. Lo, and P. L. Burn, Appl. Phys. Lett. **86**, 091104 (2005).
[12] V. Ern, P. Avakian, and E. Merrifield, Phys. Rev. **148**, 862 (1966).
[13] N. Matsusue, S. Ikame, Y. Suzuki, and H. Naito, J. Appl. Phys. **97**, 123512 (2005).
[14] N. C. Giebink, Y. Sun, and S. R. Forrest, Org. Electron. **7**, 375 (2006).
[15] Y. C. Zhou, L. L. Ma, J. Zhou, X. M. Ding, and X. Y. Hou, Phys. Rev. B **75**, 132202 (2007).
[16] B. W. D'Andrade, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Adv. Mater. **14**, 147 (2002).
[17] L. V. Levshin, G. A. Ketsle, and Yu. A. Soinikov, J. Appl. Spectrosc. **45**, 1045 (1986).
[18] C. Rothe and A. P. Monkman, Phys. Rev. B **68**, 075208 (2003).
[19] L. Sudha Devi, M. K. Al-Suti, C. Dosche, M. S. Khan, R. H. Friend, and A. Köhler, Phys. Rev. B **78**, 045210 (2008).
[20] I. I. Fishchuk, A. Kadashchuk, L. Sudha Devi, P. Heremans, H. Bässler, and A. Köhler, Phys. Rev. B **78**, 045211 (2008).
[21] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Phys. Rev. B **60**, 14422 (1999).
[22] C. L. Yang, Z. K. Tang, W. K. Ge, J. N. Wang, Z. L. Zhang, and X. Y. Jian, Appl. Phys. Lett. **83**, 1737 (2003).
[23] E. Tutiš, D. Berner, and L. Zuppiroli, J. Appl. Phys. **93**, 4594 (2003).
[24] M. A. Baldo, C. Adachi, and S. R. Forrest, Phys. Rev. B **62**, 10967 (2000).
[25] I. G. Hill and A. Kahn, J. Appl. Phys. **86**, 4515 (1999).
[26] M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and Y. Taga, Appl. Phys. Lett. **79**, 156 (2001).
[27] T. Tsuboi and N. Aljaroudi, J. Lumin. **119-120**, 127 (2006).
[28] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, and R. C. Kwong, Appl. Phys. Lett. **78**, 1622 (2001).
[29] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, J. Am. Chem. Soc. **123**, 4304 (2001).
[30] S. Reineke, K. Walzer, and K. Leo, Phys. Rev. B **75**, 125328 (2007).
[31] A. Weller, in *The exciplex*, edited by M. Gordon and W. R. Ware (Academic, London, 1975).
[32] M. Cocchi, D. Virgili, G. Giro, V. Fattori, P. di Marco, J. Kalinowski, and Y. Shirota, Appl. Phys. Lett. **80**, 2401 (2002).
[33] G. Li, C. H. Kim, Z. Zhou, J. Shinar, K. Okumoto, and Y. Shirota, Appl. Phys. Lett. **88**, 253505 (2006).
[34] Y. Shirota, M. Kinoshita, and K. Okumoto, Proc. SPIE **4464**, 203 (2002).
[35] I. H. Campbell and B. K. Crone, Appl. Phys. Lett. **89**, 172108 (2006).
[36] F. Jean, J.-Y. Mulot, B. Geffroy, C. Denis, and P. Cambon, Appl. Phys. Lett. **81**, 1717 (2002).
[37] J. M. Leger, S. A. Carter, B. Ruhstaller, H.-G. Nothofer, U. Scherf, H. Tillman, and H.-H. Hörhold, Phys. Rev. B **68**, 054209 (2003).
[38] H. Benisty, H. de Neve, and C. Weisbuch, IEEE J. Quantum Electron. **34**, 1612 (1998).
[39] B. Ruhstaller, T. Beierlein, H. Riel, S. Karg, J. C. Scott, and W. Riess, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **9**, 723 (2003).
[40] Y. Kim, B. Moon, and C.-S. Ha, J. Appl. Phys. **100**, 064511 (2006).
[41] H. Yang, W. Xie, Y. Zhao, J. Hou, and S. Liu, Solid-State Electron. **51**, 111 (2007).
[42] C.-H. Cheng, Z.-Q. Fan, S.-K. Yu, W.-H. Jiang, X. Wanga, G.-T. Du, Y.-C. Chang, and C.-Y. Ma, Appl. Phys. Lett. **88**, 213505 (2006).
[43] H. Vazquez, W. Gao, F. Flores, and A. Kahn, Phys. Rev. B **71**, 041306(R) (2005).
[44] E. Tutiš, M. N. Bussac, B. Masenelli, M. Carrard, and L. Zuppiroli, J. Appl. Phys. **89**, 430 (2001).
[45] H. Houili, E. Tutiš, H. Lütjens, M. N. Bussac, and L. Zuppiroli, Comput. Phys. Commun. **156**, 108 (2003).
[46] J. Staudigel, M. Stössel, F. Steuber, and J. Simmerer, J. Appl. Phys. **86**, 3895 (1999).
[47] H. Houili, E. Tutiš, I. Batistić, and L. Zuppiroli, J. Appl. Phys. **100**, 033702 (2006).
[48] H. Houili, E. Tutiš, and L. Zuppiroli, Synth. Met. **156**, 1256 (2006).
[49] J. C. Ribierre, A. Ruseckas, K. Knights, S. V. Staton, N. Cumpstsey, P. L. Burn, and I. D. W. Samuel, Phys. Rev. Lett. **100**, 017402 (2008).
[50] A rough estimate of the exciplex energy, notwithstanding the exciplex binding energy and energetic disorder, is given by the difference between the TCTA HOMO level (−5.9 eV) and the BCP LUMO level (−2.9 eV) and corresponds to a wavelength of about 410 nm.
[51] Triplet-to-singlet transfer might be possible if the donor exciton breaks up and reforms on the acceptor via incoherent electron exchange. However, as pointed out by Baldo *et al.* (Ref. 21), this has to be considered as very unlikely since the energy required for dissociation, i.e., the exciton binding energy, approaches 1 eV in most systems.
[52] The emitted intensity from DCM and $Ir(btp)_2$ cannot be directly compared to each other due to their different quantum yields and concentration.
[53] In Sec. II, the triplet excitons diffuse from the CBP/TCTA heterojunction (plane $x=0$) with a G constant rate and an uniform distribution in the y and z directions. This three-dimensional (3D) problem can thus be solved as an one-dimensional problem thanks to the planar geometry of the source term, but the parameters such as the diffusion length and the diffusion coefficient are still the same (i.e., defined in 3D). In this configuration, the diffusion length is the same in the real three-dimensional system or in its reduction along the x axis. Thus we will only consider the latter case.

[54] The quenching among triplet excitons in host is expected when they come close in terms of the Dexter radius, and similarly the quenching of triplet excitons and holes (polarons). This is since otherwise it is difficult to make the spin-flip required for triplet excitons to decay. This implies γ_{TT} and γ_{PT} being of the same order of magnitude. Therefore frequency of two processes is essentially given by the ratio of the concentrations of triplets and polarons $\gamma_{TP}n_P n_T/\gamma_{TT}n_T^2 \sim n_P/n_T$. For typical values of current density, mobility, electric field, and molecular size ($\mu_p \sim 10^{-4}$ cm^2/V s, $F \sim 1$ MV/cm, $J \sim 100$ mA/cm^2, $a \sim 0.6$ nm) the concentration of polarons is of the order of $n_P \sim 10^{-7}$ per molecule, while the creation rate of excitons or exciplexes at the heterojunction, for the same set of parameters, is estimated to $\nu \sim 10^3$ s^{-1} per molecular cross section. The density of triplets n_T is obtained upon considering the fraction α of excitons created being triplets, considering their diffusion over length L_0, as well as accounting for their decay rate γ_T. For $\gamma_T \sim 10^6$ s^{-1} and $L_0 \sim 50a$, the concentration of triplets per molecule turn to be $n_T \sim \alpha \times 10^{-4}$. This gives a plenty of room for the possibility that $n_T \gg n_P$, corresponding to the situation where triplet-triplet quenching is much more frequent than the quenching of triplets on polarons.

[55] A rough estimation of $\eta \sim 10^{-2}$ can be inferred from the red part of the experimental spectra (see Sec. II), assuming 20% efficiency in extracting photons and an isotropic emission over the upper half-plane. For $J=1$ mA/cm^2, this implies $g \sim 10$.

[56] The only small disagreement around $d=0$ can be explained by excitons diffusing from the CBP/BCP interface as expected.

[57] The thickness of the CBP layer was then 10 nm increased to minimize the changes in the optical field.

ARTICLES EN LIEN AVEC LES OLEDS

(en gras les articles reproduits et commentés par la suite)

A.Fischer, S. Chénais, S.Forget, M.-C. Castex, D. Adès, A. Siove, C. Denis, P. Maisse and B. Geffroy,
"Highly efficient multilayer organic pure blue light emitting diodes with substituted carbazoles compounds in the emitting layer"
Journal of Physics D : Applied Physics vol 39 pp. 917-922 (2006)

H. Choukri, A. Fischer, S.Forget, S. Chénais, M-C Castex, D. Adès, A. Siove, B. Geffroy
"White Organic Light-Emitting Diodes with fine chromaticity tuning via ultrathin layer position shifting"
Applied Physics Letters, 89, 183513 (2006)

H. Choukri, A. Fischer, S.Forget, S. Chénais, M-C Castex, D. Adès, A. Siove, B. Geffroy
"Doped and non-doped organic light-emitting diodes based on a yellow carbazole emitter into a blue-emitting matrix"
Synthetic metals – 157 pp.198-204 (2007)

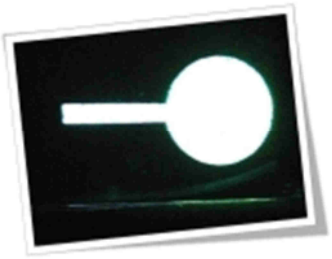
S.Forget, S.Chenais, H.Rabbani, A.Siove, D.Tondelier, B.Geffroy, I.Gozhyk, M.Lebental, E.Ishow
"Red-emitting fluorescent Organic Light emitting Diodes with low sensitivity to self-quenching"
Journal of Applied Physics, 108, 064509 (2010)

T. Jeon, B. Geffroy, D. Tondelier, Y. Bonnassieux, S.Forget, S. Chenais, and E. Ishow
"White organic light-emitting diodes with an ultra-thin premixed emitting layer"
Thin Solid Films, Volume 542, 2 September 2013, Pages 263-269 (2013)

H. Choukri, A. Fischer, S.Forget, S. Chénais, M-C Castex, D. Adès, A. Siove, B. Geffroy

"White Organic Light-Emitting Diodes with fine chromaticity tuning via ultrathin layer position shifting"

Applied Physics Letters, 89, 183513 (2006)



Contexte et objectifs :

En 2006, nous débutons une série d'études sur les OLEDs en collaboration avec Bernard Geffroy à l'ecole polytechnique et au CEA, qui possède un des évaporateurs thermiques les plus perfectionné en France pour la réalisation d'OLEDs complexes (multicouches). Dans le cadre de la thèse d'Hakim Choukri, qui vient de débuter, nous définissons ainsi une structure d'OLED spécifique dans l'objectif de réaliser une OLED dont on peut contrôler la couleur, en visant en particulier l'obtention de lumière blanche. Il faut noter ici que nous nous interessons dejà plus à la physique et à l'originalité de la méthode qu'aux performances pures, domaine où les laboratoires français sont déjà distancés par les grandes compagnies, notamment asiatiques, ou les jeunes pousses issues de laboratoires de pointe allemands ou américains (Novaled, universal display...).

Méthode et dispositif :

L'idée de base est de réaliser une OLED bleue (ce qui est bien maitrisé par le CEA), dans laquelle on insère une fine couche (1 nm) de matériau fluorescent jaune à une distance bien définie de la zone de recombinaison des porteurs, située à une interface relativement facile à définir au sein de l'OLED. En choisissant cette distance avec soin, en tenant compte de l'évolution spatiale du champ optique dans la microcavité que constitue l'OLED et de la population des excitons (décroissante à partir de la zone de recombinaison, sur une distance typique de l'ordre de la longueur de diffusion), on peut prédire la couleur de l'OLED.

Principaux résultats :

Nous avons ainsi réalisé des OLED bleues (si la couche fluorescente jaune est loin de l'interface), jaunes (si la couche fluorescente jaune est sur l'interface) et blanches (l'équilibre est obtenu pour une position de la couche fluorescente jaune à 3.5 nm de l'interface). Une des conséquence de nos mesures est la possibilité de déduire la longueur de diffusion des excitons dans les matériaux considérés : c'est une méthode originale, et l'article est souvent cité pour ces mesures.

Prolongements :

Cette étude originale nous a permis de prendre un peu plus pied dans la communauté des dispositifs organiques en France, et d' affermir une collaboration fructueuse avec B.Geffroy avec qui nous publierons tous nos articles sur les OLEDs. L'idée de la couche mince permettat de jouer un role de "capteur" d'excitons sera déclinée dans un papier plus confidentiel (*H. Choukri, et al. "Doped and non-doped organic light-emitting diodes based on a yellow carbazole emitter into a blue-emitting matrix", Synthetic metals – 157 pp.198-204 (2007)*) ainsi que dans une étude plus approfondie dans le cadre du post-doctorat de Mélanie Lebental (*M. Lebental et al. « Diffusion of triplet excitons in an operational Organic Light Emitting Diode » Physical Review B, 79, 165318 (2009)* - voir par ailleurs).

White organic light-emitting diodes with fine chromaticity tuning via ultrathin layer position shifting

Hakim Choukri, Alexis Fischer, Sébastien Forget,[a)]
Sébastien Chénais, and Marie-Claude Castex
Laboratoire de Physique des Lasers, Université Paris 13/CNRS, 93430 Villetaneuse, France

Dominique Adès and Alain Siove
Laboratoire de Biomatériaux et Polymères de Spécialité, Université Paris 13/CNRS, 93430 Villetaneuse, France

Bernard Geffroy
Laboratoire Composants Hybrides, LITEN/DTNM/CEA-Saclay, 91191 Gif/Yvette, France

(Received 27 July 2006; accepted 27 September 2006; published online 1 November 2006)

Nondoped white organic light-emitting diodes using an ultrathin yellow-emitting layer of rubrene (5,6,11,12-tetraphenylnaphtacene) inserted on either side of the interface between a hole-transporting 4,4′-bis[*N*-(1-naphtyl)-*N*-phenylamino]biphenyl (α-NPB) layer and a blue-emitting 4,4′-bis(2,2′-diphenylvinyl)-1,1′-biphenyl (DPVBi) layer are described. Both the thickness and the position of the rubrene layer allow fine chromaticity tuning from deep blue to pure yellow via bright white with CIE coordinates (x=0.33, y=0.32), an η_{ext} of 1.9%, and a color rendering index of 70. Such a structure also provides an accurate sensing tool to measure the exciton diffusion length in both DPVBi and NPB (8.7 and 4.9 nm, respectively). © *2006 American Institute of Physics*. [DOI: 10.1063/1.2382730]

Organic light-emitting devices (OLEDs) are a promising technology for the fabrication of full-color flat-panel displays. The development of OLEDs relies on the capability to obtain the emission spanning the full visible spectrum. In particular, white OLEDs (WOLEDs) are of foremost interest for lighting and display applications.[1] To achieve white emission, various methods have been used, such as excimer/exciplex emission,[2] mixing of three (red, blue, and green), or two (complementary) colors in a single host matrix or in physically separate layers.[3] Among these various devices, numerous doped-type WOLEDs using two mixed complementary colors to produce white have been fabricated.[4,5] Although the coevaporation process allows to a certain extent a control of the emitted radiation color via the different evaporation rates, it remains technologically difficult to accurately control the concentration. Hence, fine tuning of the color and achievement of bright white emission remain problematic. We report in this letter a way to finely tune the color, including balanced white emission, in a multilayer nondoped OLED (Refs. 6 and 7) based on blue matrices in which an ultrathin yellow emitting layer was inserted. We show that by adjusting both the thickness and position of this layer, a very accurate control of the emitted color can be obtained, from deep blue with CIE coordinates (0.17, 0.15) to pure yellow (0.51, 0.48), via a bright white (0.32, 0.31) close to the equienergy white point (0.33, 0.33), and a quite good color rendering index (CRI) of 70. The external quantum efficiencies, the chromaticity coordinates, and the luminance values are investigated for various thicknesses and positions of the yellow-emitting layer. Finally, the device structure, sometimes referred to as "delta doping,"[8] allows a better understanding of the emission process through an experimental determination of the exciton lengths.

The 0.3 cm^2 active-surface OLED structure consists of the different layers described in Fig. 1. The indium tinoxide (ITO)-covered glass substrate was cleaned by sonication in a detergent solution then in de-ionized water, and prepared by a UV-ozone treatment. Organic compounds were deposited onto the ITO anode by sublimation under high vacuum (10^{-7} Torr) at a rate of 0.1–0.2 nm/s. An *in situ* quartz crystal was used to monitor the thickness of the vacuum depositions. We sequentially deposited onto the ITO anode a thin (10 nm) layer of copper pthalocyanine (CuPc) as a hole-injecting layer, then a 50 nm thick 4,4′-bis[*N*-(1-naphtyl)-*N*-phenylamino]biphenyl (α-NPB) layer as a hole transporting layer (HTL). A 60 nm thick 4,4′-bis(2,2′-diphenylvinyl)-1,1′-biphenyl (DPVBi) layer is then deposited and acts as a blue emitter matrix and electron transporting layer (ETL). Finally, a thin (10 nm) aluminium tris(8-hydroxyquinolinate) [$Al(Q)_3$] layer was used as an electron-injecting layer onto the LiF/Al top cathode. An ultrathin layer of rubrene (5, 6, 11, 12-tetraphenylnaphtacene) was inserted within the structure at a distance d from the NPB/DPVBi interface. The position d of this layer was varied between −10 and +20 nm, i.e., either within the NPB layer ($d<0$) or the DPVBi layer ($d>0$). The choice of rubrene is the consequence of its high photoluminescence

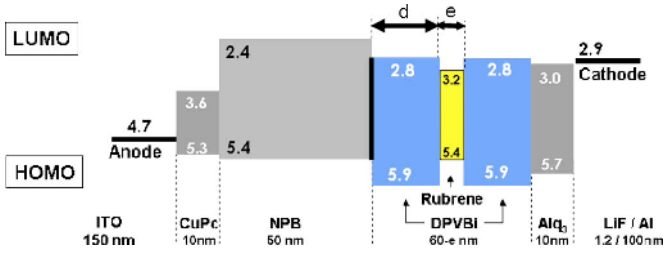


FIG. 1. (Color online) Structure of the OLEDs. Energy levels are taken from the literature. d can be either positive or negative.

[a)]Electronic mail: forget@galilee.univ-paris13.fr

 © 2006 American Institute of Physics
Downloaded 02 Nov 2006 to 194.254.165.168. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

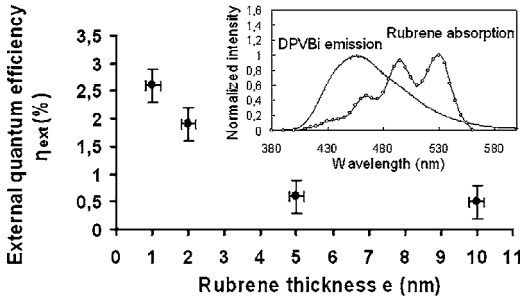


FIG. 2. External quantum efficiency η_{ext} (%) vs rubrene thickness in DPVBi (d=5 nm) at a current density of 30 mA/cm^2. Inset: rubrene absorption and DPVBi emission spectra.

quantum yield (near 100%),[9] as well as the very efficient Förster energy transfer from DPVBi due to the good overlap between the rubrene absorption and the DPVBi emission spectra (inset in Fig. 2). Electroluminescence spectra and chromaticity coordinates were recorded with a PR 650 SpectraScan spectrophotometer at a constant current density of 30 mA/cm^2. All the measurements were performed at room temperature and under ambient atmosphere, without any encapsulation.

Assuming a vacuum-level alignment across the heterojunction, the NPB/DPVBi interface appears as a barrier for holes coming from the anode [$\Delta E \sim 0.5$ eV between highest occupied molecular orbital (HOMO) levels] as well as for electrons coming from the cathode [$\Delta E \sim 0.4$ eV between the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) levels]. Excitons are then expected to recombine mostly around this interface: similar structures have proved to be efficient for blue light emission.[6,10]

The DPVBi thickness has to be relatively thin, as the electron mobility in DPVBi (Ref. 11) is several orders of magnitude lower than the hole mobility in NPB: the electrical performances consequently depend on the DPVBi thickness.[12,13] From the optical point of view, we also have to take into account the microcavity effects (between the glass/ITO interface and the top Al layer). Consequently, the DPVBi total thickness was optimized to 60 nm so that the recombination zone (i.e., the NPB/DPVBi interface) was located at the first antinode of the standing wave in the microcavity (for the peak wavelength of DPVBi λ_{max}=456 nm). Since the ultrathin layer of rubrene is never more than 20 nm away from the interface, cavity effects play a negligible role on the color balance here.

In order to investigate the color-control potential and the performance of our structure, we first varied the rubrene layer thickness (e) on either side of the NPB/DPVBi interface (while keeping the total OLED thickness constant). The external quantum efficiency η_{ext} (%) with increasing rubrene thickness is given in Fig. 2 (on the DPVBi side only for clarity). We observe a decrease of η_{ext} when the rubrene thickness varies from 1 to 10 nm: these results have already been observed with other fluorescent dyes and could be attributed to fluorescence quenching.[14]

Moreover, the electrons coming from the cathode could be trapped in the rubrene layer due to the high difference of LUMO between DPVBi and rubrene (0.4 eV), and the turn-on voltage V_{th} is consequently increased from 5.5 to 7 V when (e) is increased from 0 (no rubrene) to 10 nm. We also observe the same decrease on the NPB side, although it is less abrupt, as the trapping effect is much less sensitive in this case owing to the quasialignment of HOMO levels (the change in V_{th} is less than 0.5 V). The optimum thickness is 1 nm, which has to be related to the size of a rubrene molecule ($\sim 1.7 \times 1.4 \times 0.7$ nm^3), so that the ultrathin layer may be thought of as an intermediate case between the monolayer and a "localized doping" situation. The carrier transport is not affected by such a thin layer, as confirmed by the constant value of V_{th} with or without it. Indeed, the carriers are expected to tunnel easily over this quasimonolayer of rubrene without being trapped. Moreover, the much localized yellow emitter offers an efficient probe for measuring the exciton diffusion length (see later in the text). In the following the rubrene thickness is kept equal to 1 nm.

TABLE I. Effect of position of the 1-nm-wide rubrene layer: external quantum efficiency η_{ext}(%), power efficiency (lm/W), current efficiency (cd/A), luminance (cd/m^2), and CIE coordinates (x,y) of the devices at 30 mA/cm^2.

d(nm)		Performances				
NPB	DPVBi	η_{ext}(%)	(lm/W)	(cd/A)	(cd/m^2)	CIE (x,y)
−1	···	1.2	1.1	4.4	1584	(0.51, 0.48)
−3	···	1.4	0.9	4.1	1689	(0.39, 0.38)
−3.5	···	1.7	1.1	4.1	1795	(0.32, 0.31)
−5	···	1.7	0.9	3.5	1700	(0.24, 0.27)
−10	···	3.4	1.2	4.4	2275	(0.17, 0.15)
···	0	1.2	1.2	4.6	1600	(0.51, 0.48)
···	+5	2.6	2.5	8.2	4067	(0.41, 0.43)
···	+10	2.0	1.0	3.7	1700	(0.25, 0.23)
···	+20	2.8	1.1	3.6	1900	(0.17, 0.15)

The influence of the position d of the rubrene layer is summarized in Table I. Typical emission spectra for different values of d are plotted in Fig. 3. In these configurations, the emission spectrum consists of a blue and a yellow peak. The relative intensity of these peaks is well controlled by the position of the rubrene layer with respect to the interface, on both sides: when the rubrene layer is far away from the NPB/DPVBi interface (on either side), the emitted spectrum is dominated by the DPVBi emission, leading to a deep blue OLED with CIE coordinates (0.17, 0.15) corresponding to the DPVBi photoluminescence spectrum and a good quan-

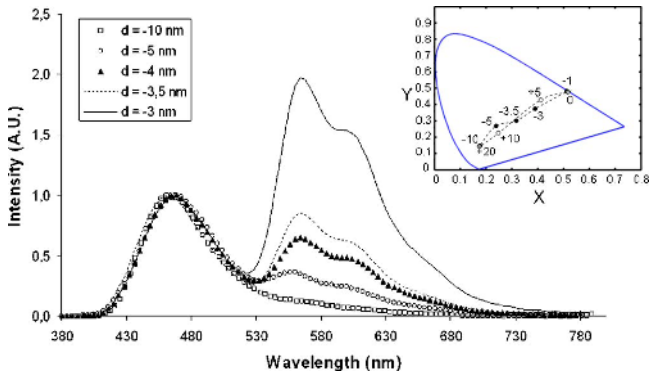


FIG. 3. (Color online) Electroluminescence spectra for different positions of rubrene in the NPB (the DPVBi side is similar but was not plotted for clarity). Inset: corresponding CIE diagram; filled circles stand for DPVBi side (the values of d (in nm) are written near each circle) and open circles stand for NPB side. The dotted line is a guide to the eye.

Downloaded 02 Nov 2006 to 194.254.165.168. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

tum efficiency of 3.4%. Pure yellow emission with CIE coordinates (0.51, 0.48) corresponding to the emission light of rubrene molecules is achieved when the rubrene lies exactly at the interface ($d=0$). Here, both the Förster energy transfer as well as the direct exciton trapping in the rubrene layer are very efficient, and they explain the observed spectrum. Finally, white emission with CIE coordinates (0.32, 0.31), very close to the equi energy white point (0.33, 0.33), was obtained for a position $d=-3.5$ nm inside NPB. It is noteworthy that a similar white light (0.33, 0.32) was obtained with a slightly thicker layer (2 nm) located inside DPVBi at $d=+5$ nm (with a luminance of 2234 cd/m^2). The quantum efficiencies are respectively 1.7% and 1.9% for the two white devices ($e=1$ or 2 nm): those values are lower than the blue OLED, showing that some quenching still limits the efficiency. The CRI of the white devices have been calculated to be around 70. The CIE coordinates for different positions of the 1 nm rubrene ultrathin layer are plotted in the inset of Fig. 3. The emitted color of the device can be continuously adjusted from deep blue to pure yellow, along the line joining the CIE coordinates of DPVBi and of rubrene emission, with a simple shift of the rubrene layer position. This level of control cannot be easily achieved with the classical coevaporation process where the yellow emitter is included, more or less homogeneously, in the whole blue layer. We also avoid the spectral shift often observed when the fluorescent molecule concentration increases, a phenomenon mainly attributed to polarization effects.[15]

Another interesting observation in our devices is the symmetry of the system: color mixing leads to white-emitting devices whether the rubrene layer is inside NPB or DPVBi. This is very different from what is observed in the classical NPB/Al(Q)$_3$ diodes, where the excitons only lie on the ETL side [Al(Q)$_3$].[16,17] It has been demonstrated that in a rubrene-doped HTL/Al(Q)$_3$ device, the main emission mechanism is a direct carrier recombination in rubrene.[16] In our nondoped devices, assuming vacuum-level alignment at the interface[18] (that is, neglecting charge-transfer induced dipoles), the electrons can hardly pass the NPB/DPVBi barrier, so that direct charge carrier trapping in the HTL is likely to be negligible. It appears that after the occurrence of the recombination process within a narrow zone around the NPB/DPVBi interface, excitons diffuse in both directions towards the anode and the cathode, eventually attaining rubrene either by direct capture or by Förster energy transfer, provided that the rubrene layer is not too far away. Our experiment offers a simple way to investigate exciton diffusion by considering the rubrene layer as a small scale probe (sensing layer), as already demonstrated in so-called delta-doping experiments.[6,8] In Fig. 4 we plotted the ratio of the rubrene emission peak intensity over the blue intensity as a function of d, which is well fitted by an exponential decay on both sides, as would be expected from a pure exciton diffusion mechanism.[19,20] The characteristic length of the decay L_D (4.9 ± 1 nm in NPB and 8.7 ± 0.6 nm in the DPVBi matrix) is not strictly speaking the pure exciton diffusion length, but also contains the hole and electron (if any) penetration depths as well as the Förster radius (typically around 3 nm). This supports the fact that the emission is controlled by the diffusion of excitons and their lifetime within the crossed layer, i.e., NPB or DPVBi. This makes sense with the NPB and DPVBi having very similar energy gaps so there is no preferential diffusion direction for the excitons, contrary to the HTL/Al(Q)$_3$ case.

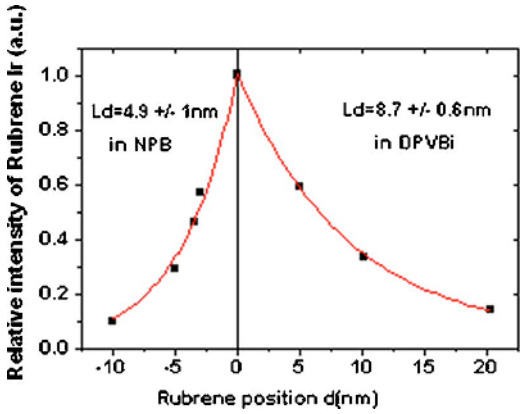


FIG. 4. (Color online) Relative rubrene intensity for different positions in NPB and DPVBi. The dots show the experimental data, and the line fits the exponential decay.

In summary, we showed that by adjusting both the thickness and position of an ultrathin layer of rubrene on either side of the NPB/DPVBi interface, a very accurate control of the emitted color can be obtained. Starting from deep blue with CIE coordinates ($x=0.17$, $y=0.15$) to pure yellow with CIE (0.51, 0.48) via a bright white with excellent CIE coordinates ($x=0.33$, $y=0.32$), $\eta_{ext}=1.9\%$, a quite good CRI of 70 and a good luminance of 2234 cd/m^2 at 60 mA/cm^2 were demonstrated. The opportunity of inserting a thin layer on both sides of the recombination zone opens the door towards more complex structures using three or more different emitters at various wavelengths, with adjustable positions and thicknesses. Such a configuration may improve OLED color control and particularly the CRI value.

[1] B. W. D'Andrade and S. R. Forrest, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) **16**, 1585 (2004).
[2] J. Thompson, R. I. R. Blyth, M. Anni, G. Gigli, and R. Cingolani, Appl. Phys. Lett. **79**, 560 (2001).
[3] Y. Sun, N. Giebink, H. Kanno, B. Wa, M. Thompson, and S. Forrest, Nature (London) **440**, 908 (2006).
[4] G. Li and J. Shinar, Appl. Phys. Lett. **83**, 5359 (2003).
[5] K. O. Cheon and J. Shinar, Appl. Phys. Lett. **81**, 1738 (2002).
[6] T. Tsuji, S. Naka, H. Okada, and H. Onnagawa, Appl. Phys. Lett. **81**, 3329 (2002).
[7] W. Xie, Z. Wu, S. Liu, and S. T. Lee, J. Phys. D **36**, 2331 (2002).
[8] C. W. Tang, S. VanSlyke, and C. H. Chen, J. Appl. Phys. **65**, 3610 (1989).
[9] A. Fischer, S. Forget, S. Chénais, M.-C. Castex, B. Geffroy, D. Adès, and A. Siove, J. Phys. D **39**, 917 (2006).
[10] H. Mattoussi, H. Murata, C. D. Merrit, Y. Iizumi, J. Kido, and Z. H. Kafafi, J. Appl. Phys. **86**, 2642 (1998).
[11] E. Haskal, Synth. Met. **91**, 187 (1997).
[12] H. Liao, M. T. Lee, C. H. Tsai, and C. H. Chen, Appl. Phys. Lett. **86**, 203507 (2005).
[13] V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers, Science **303**, 1644 (2004).
[14] R. H. Young, C. W. Tang, and A. P. Marchetti, Appl. Phys. Lett. **80**, 874 (2002).
[15] V. Bulovic, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Chem. Phys. Lett. **287**, 455 (1998).
[16] H. Murata, C. D. Merrit, and Z. H. Kafafi, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **4**, 119 (1998).
[17] J. Kido, K. Kimura, and K. Nagai, Science **267**, 1332 (1995).
[18] I. Hill and A. Kahn, J. Appl. Phys. **84**, 5583 (1998).
[19] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Phys. Rev. B **60**, 14422 (1999).
[20] B. Ruhstaller, T. Beierlein, H. Riel, S. Karg, J. C. Scott, and W. Riess, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **9**, 723 (2003).

Downloaded 02 Nov 2006 to 194.254.165.168. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp

S.Forget, S.Chenais, H.Rabbani, A.Siove, D.Tondelier, B.Geffroy, I.Gozhyk, M.Lebental, E.Ishow

"Red-emitting fluorescent Organic Light emitting Diodes with low sensitivity to self-quenching"

Journal of Applied Physics, 108, 064509 (2010)

Contexte et objectifs :

Cette étude se situe juste après notre démonstration de gain laser dans les molécules d'Elena Ishow, en couche pure. Nous avons alors eu l'idée d'utiliser ces molécules non plus dans des lasers mais dans des OLEDs, en nous appuyant sur notre collaboration vivace avec B.Geffroy au CEA. Ce travail est l'illustration parfaite du caractère pluri-disciplinaire de la photonique organique, où nous avons réuni autour de nous une chimiste (pour la synthèse de molécules originales) et un spécialiste de la technologie de fabrication des OLEDs (qui demande un savoir-faire énorme pour arriver à des performances à l'état de l'art) pour mener à bien une étude allant de la molécule au dispositif.

Méthode et dispositif :

Dans les OLEDs comme dans les lasers organiques, le dopage est la norme pour lutter contre le quenching. C'est particulièrement vrai pour les matériaux fluorescents rouges, très sensibles à ces effets. Cependant d'un point de vue technologique cet étape de dopage peut etre difficile à maitriser : nous avons proposé d'utiliser une molécule rouge non-sensible au quenching, en couche pure dans une OLED.

Principaux résultats :

Nous avons pu montrer que des OLEDs raisonnablement performantes (même si en dessous de l'état de l'art) pouvaient être obtenues sans passer par l'étape du dopage, ce qui simplifie considérablement le processus de fabrication.

Prolongements :

A partir de ce papier de 2010, nos activités dans le domaine des OLEDs ont été décroissantes. En effet, face à la concurrence internationale, il est devenu très difficile de réaliser des études percutantes, en particulier si on ne présente pas des performances à l'état de l'art, très difficiles à reproduire en laboratoire. Les OLEDs sont maintenant commerciales et quasiment au maximum de leurs performances (100% de rendement quantique interne), et la recherche dans ce domaine est maintenant passée à un autre stade, plus technologique.

Red-emitting fluorescent organic light emitting diodes with low sensitivity to self-quenching

S. Forget,[1,a)] S. Chenais,[1] D. Tondelier,[2] B. Geffroy,[2] I. Gozhyk,[3] M. Lebental,[3] and E. Ishow[4]
[1]*Laboratoire de Physique des Lasers, CNRS UMR 7538, Université Paris 13, 93430 Villetaneuse, France*
[2]*Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces, CNRS UMR 7647, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France*
[3]*Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire, CNRS UMR 8537, ENS Cachan, 94235 Cachan, France*
[4]*Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires, CNRS UMR 8531, ENS Cachan, 94235 Cachan, France*

(Received 20 May 2010; accepted 22 July 2010; published online 21 September 2010)

Concentration quenching is a major impediment to efficient organic light-emitting devices (OLEDs). We herein report on OLEDs based on a fluorescent amorphous red-emitting starbust triarylamine molecule [4-di(4′-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino-4′-dicyanovinylbenzene, named FVIN], exhibiting a very small sensitivity to concentration quenching. OLEDs are fabricated with various doping levels of FVIN into Alq_3, and show a remarkably stable external quantum efficiency of 1.5% for doping rates ranging from 5% up to 40%, which strongly relaxes the technological constraints on the doping accuracy. An efficiency of 1% is obtained for a pure undoped active region, along with deep red emission ($x=0.6$; $y=0.35$ in the Commission Internationale de l'Energie (CIE) coordinates). A comparison of FVIN with the archetypal 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran dye is presented in an identical multilayer OLED structure.
© *2010 American Institute of Physics*. [doi:10.1063/1.3481460]

I. INTRODUCTION

Organic light emitting diodes (OLEDs) have proven their potential as efficient and low-cost sources for lighting and flat panel displays.[1,2] Their efficiency strongly depends on the properties of the organic materials used for each layer of the OLED architecture, including light-emitting and charge carrier transporting materials. More specifically, the fluorescence efficiency of blue, green and red emitters is a crucial parameter to design high performance OLEDs for full-color displays and solid-state lighting applications. In this perspective, one of the greatest challenges remains to find red emitters with saturated colors (Commission Internationale de l'Energie (CIE) coordinates $x>0.62$ and $y<0.34$), high quantum efficiency, and robustness against thermal evaporation allowing a very fine and repeatable control of the device performances.[3–6] Indeed, most of the existing red fluorophores either exhibit strong dipolar structure to form low-energy charge transfer (CT) excited states, or possess extensively π-conjugated backbones. This results in strong van der Waals intermolecular interactions (CT, $\pi-\pi$ stacking) causing crystalline aggregates which are often deleterious for optical applications. A related troublesome effect known as "concentration quenching"[7] arises with the increase in molecular density and the appearance of nonradiative complexes. This well-known effect is serious for small-molecule based OLEDs as it becomes highly detrimental as soon as concentration exceeds a few percents. As a consequence, many red-emitting materials exhibit fluorescence quantum yield close to unity in solution but become either weakly or even not emissive at all in the solid state. Therefore, a universal solution to solve the concentration quenching problem is to use them as dopants in a host material at a very low doping ratio. The archetypal example of such a structure is given by 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) doped into tris(8-hydroxyquinolinate)aluminum(III) (Alq_3). Red emission can here be obtained through direct excitation of the DCM fluorophores or through Förster energy transfer from the excited Alq_3 host matrix. The optimal dopant concentration (resulting from the trade-off between efficient energy transfer and reduced concentration quenching) is often very low, commonly not greater than 2%. In practice, the effective doping range requested to keep the OLED efficiency unchanged is very narrow, and limited to a few tenths of percent of the optimal concentration.[3,4,8] From an experimental point of view, doping is by no means a trivial task and controlling the doping level with this level of accuracy is very challenging. This severe drawback strongly limits the repeatability of devices with identical performances in a mass-production process. To our knowledge, systematic studies about the effects of doping level in red-emitting materials have never been deeply explored.

Such investigations stir a tremendous interest for deep-red-emitting materials having a very limited dependence of their properties on the doping rate (when incorporated in a host matrix), or even being able to emit light efficiently in a nondoped configuration (neat films), which would ultimately simplify manufacturing control.

In this paper, we report on a fluorescent red-emitting unsymmetrical starbust triarylamine molecule exhibiting a

a)Electronic mail: sebastien.forget@univ-paris13.fr.

 © 2010 American Institute of Physics

Author complimentary copy. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

very small sensitivity to concentration quenching. This molecule[9] was shown to exhibit laser operation under optical pumping in a neat film configuration,[10] suggesting high robustness against concentration quenching. We present in this paper a study of the performances (efficiency, spectrum, and CIE coordinates) of this material in OLED structures, with various levels of doping in a host system as well as in a nondoped configuration. Comparison with archetypal DCM-based systems presenting a similar multilayer configuration is presented.

II. CHEMICAL PROPERTIES

Several attempts were reported in the literature to obtain red-emitting organic materials with limited sensitivity to quenching effects. Two strategies are commonly adopted consisting either in elaborating molecules presenting a large Stokes shift so as reabsorption effects in concentrated media are minimized, or in introducing sterically crowded substituents or highly branched backbones to avoid the formation of nonradiative π-stacked aggregates. The first approach has been developed in the case of 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-[2-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-benzo[ij]quinolizin-8-yl)vinyl]-4H-pyran (DCM2), 4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran, or 4,4′,4″-tris[2-(4-dicyanomethylene-6-t-butyl-4H-pyran-2-yl)-ethylene]triphenylamine, while the second one concerns 3-(N-phenyl-N-p-tolylamino)-9-(N-p-styrylphenyl-N-p-tolylamino)perylene,[11] anthracen-9-yl-(8-{4-[anthracen-9-yl-(4-ethylphenyl)amino]-phenyl}-benzo[a]-aceant-hrylen-3-yl)-(4-ethylphenyl)amine,[12] bis(4-[N-(1-naphthyl)-phenylamino]phenyl)fumaronitrile,[13] 2,3-bis(N, N-1-naphthylphenylamino)-N-methylmaleimide,[14] or benzo[1,2,5]thiadiazole based polymers.[15]

Those materials also need to be amorphous since isotropic, homogeneous and grain-boundaries-free systems favor high OLED performances.[16]

To this aim, we retained 4-di(4′-tert-butylbiphenyl-4-yl)amino-4′-dicyanovinylbenzene, named FVIN, for its efficient fluorescence emission in the solid state and glass-forming properties. It was synthesized according to a five-step synthetic protocol which was described in earlier study.[9] The presence of a twisted triphenylamino core substituted by terminal bulky *tert*-butyl groups prevents the molecules from interacting with each others and creating deleterious radiationless aggregates. Additionally, this reduces the risks of forming scattering defects known to limit the device optical performances.

Thermal properties were measured by using differential scanning calorimetry (Perkin Elmer Pyris Diamond) in alumina caps under a nitrogen flow at a scan rate of 10 °C min^{-1} over the temperature range (25–250 °C). Thermal analyses actually revealed a glass transition temperature Tg of 86 °C with no further recrystallization. Accordingly thin films obtained under thermal vacuum evaporation from prefused powder at a 10 Å s^{-1} (P=10−5 mbar) evaporation scan rate showed excellent time-stable amorphous properties after months of storage at room temperature.

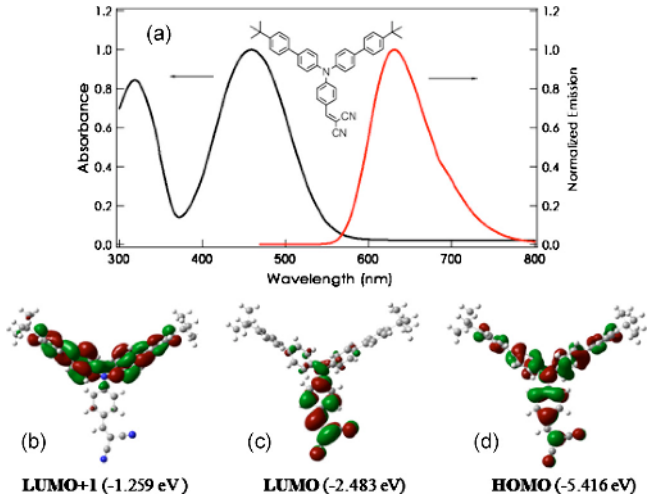


FIG. 1. (Color online) (a) (From Ref. 9) Normalized absorption and emission spectra of FVIN in thin films (inset: FVIN chemical structure). (b) TDDFT computations [B3LYP, 6–31G(d)] of FVIN in the gas phase. Representation of the electronic density of the HOMO, LUMO and LUMO+1.

The push-pull character of FVIN induced by the presence of the electron-withdrawing dicyanovinylene moiety ensured the formation of a low-energy CT singlet excited state S_1 which absorbs in the visible around 480 nm. S_1 relaxes back to the S_0 ground state by emitting red light with a maximum at 630 nm [Fig. 1(a)] after having evolved toward a more distorted geometry as evidenced from preliminary femtosecond transient absorption spectroscopy measurements. Consequently, the large Stokes shift (5030 cm^{-1}) measured for FVIN avoids strong emission quenching in the solid state due to inner filter effects as usually encountered for most of fluorophores, making the emission intensity of FVIN little sensitive to concentration quenching effects. UV-visible absorption spectra were recorded using a Varian Model Cary 5E spectrophotometer. Corrected emission spectra were obtained using a Spex Fluorolog 1681 spectrofluorimeter. Fluorescence quantum yield in cyclohexane solution was determined from a solution of Coumarine 540 A in EtOH (Φ_f=0.38) absorbing equally at the excitation wavelength with an absorbance less than 0.1 to avoid reabsorption effects. Measurements of fluorescence quantum yield in the solid state were carried out using a Jobin-Yvon. Inc. spectrofluorimeter (Fluoromax 4) equipped with a hollow integrating sphere coated on its internal surface with a diffusely reflecting material (reflecting efficiency: 95% in the spectral range 250–2500 nm).

From theoretical computations conducted in the gas phase [time-dependent density functional theory (TDDFT) (B3LYP ; 6–31G(d) as a basis set)], the S_0-S_1 absorption and emission transitions occurring in the visible range involved the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) located at −5.416 eV and −2.483 eV, respectively [see Fig. 1(b)]. Their electronic densities were mainly spread on the triphenylamino core and the dicyanovinylene moiety, respectively, hence the strong CT character of the corresponding transition (λ_{max}^{calc}=451 nm) with an oscillator strength f calculated to be 0.813. Additionally, a second intense transition

Author complimentary copy. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

ascribed to $S_0 \rightarrow S_2$ was observed in the UV range of the experimental absorption spectrum around 319 nm, and could be accounted for by the HOMO→LUMO+1 transition (f =0.635; λ_{max}^{calc}=335 nm) with the LUMO+1 mainly localized onto the biphenyl groups. This latter excited state quantitatively deactivated toward the low-energy S_1 state since fluorescence quantum yield Φ_f measurements (Φ_f=0.20 in the solid state) showed no wavelength dependence.

The oxidation properties of FVIN were evaluated by cyclic voltammetry in dichloromethane with 0.1 M NBu_4ClO_4 as a supporting electrolyte at a 100 mV s^{-1} potential scan rate. Cyclic voltammetry was performed using a EG&G PAR 273 potentiostat interfaced to a PC. The reference electrode used was an Ag^+/Ag electrode filled with 0.01 M $AgNO_3$. This reference electrode was checked versus ferrocene, as recommended by International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (here $E^{\circ}_{Fc+/Fc}$=0.045 V in dichloromethane with 0.1 M tetrabutylammonium perchlorate purchased from Fluka (puriss). Dichloromethane (SDS, 99.9%) was used as received. All solutions were deaerated by bubbling with argon for a few minutes prior to electrochemical measurements.

The reversible oxidation of the triphenylamino unit into its cation occurs at a half-wave oxidation potential E°_{ox} =0.57 V vs ferrocene (ΔE_p=72 mV), substantially higher than those of unsubstituted triarylamine as logically expected from the electron-withdrawing effects induced by the dicyanovinylene unit located in the paraphenyl position. A second oxidation wave corresponding to the amino dication could be observed at 1.14 V using a higher scan rate (10 V s^{-1}), albeit less reversible (ΔE_p=185 mV) than the first oxidation step.

Obviously, through its oxidoreduction properties, the ambipolar compound FVIN closely resembles electron-transporting materials rather than hole-transporting ones.[17] The energetic and electronic descriptions of the HOMO and LUMO will help us to interpret further the experimental OLED features since both molecular orbitals actively participate to the processes of exciton recombination and charge carrier transport.

III. OLED STUDIES

A. OLED structure

The main objective of this study is to show that the FVIN molecule is an efficient fluorophore under electrical driving. Its potential as a red-emitter in organic light-emitting devices was analyzed in a classical multilayer architecture[18–21] realized by vacuum thermal evaporation on indium tin oxyde (ITO) coated glass substrates. The isotropic, homogeneous, and grain-boundary free properties of the amorphous FVIN material allows easy evaporation in a standard thermal vacuum evaporator. The multilayer structure, depicted in Fig. 2, successively consisted of a 10 nm CuPc (copper phthalocyanine) layer used as a hole-injection layer, a 50 nm N,N′-di(naphthalene-1-yl)-N,N′-diphenyl-benzidine (NPB) layer for hole transport, the 20 nm emissive layer (EML) formed either by doping FVIN into Alq_3 (devices A1 to A14, see Table I) or by pure FVIN layer with

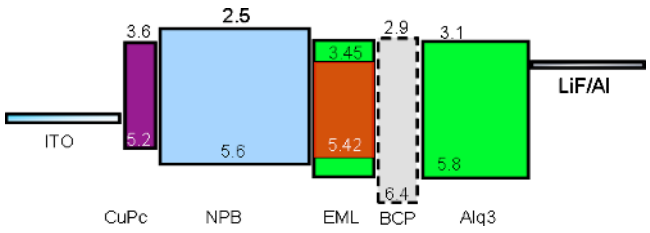


FIG. 2. (Color online) OLED architecture used in the experiments together with HOMO-LUMO levels in electron volt. For FVIN (EML), the LUMO level is deduced from the HOMO and the optical gap. The other levels are taken from the literature. The BCP layer in present only in device C. Thicknesses are (10 nm/50 nm/20 nm/50 nm) for the CuPc/NPB/EML/Alq_3 layers, respectively.

different thicknesses [devices B1 (5 nm) and B2 (20 nm)], and finally a 50 nm Alq_3 layer for electron injection and transport. The device was completed with a LiF (1.2 nm) and aluminum (200 nm) bilayer cathode. The different devices are summarized in Table I. The respective thicknesses of each layer were designed after optical calculations based on a matrix method[21,22] which takes into account the dispersion of the refractive index of each layer, in order to ensure that the EML is located at the maximum of the optical field (for red wavelengths) resulting from interferences due to microcavity effects. For all devices, the Alq_3 layer thickness was modified to maintain the total OLED thickness constant when the EML thickness was changed.

The structure of the diode ensures that the exciton recombination zone is located in the vicinity of the NPB/EML layer. With comparable structures, Tang *et al.*[8] reported a 5-nm-wide recombination zone, essentially on the electron injection side of the interface. Indeed, electrons encounter a very high energetic barrier at the NPB/EML interface, which prevents them from entering into the NPB layer to form excitons, and also prevents CT excitons from breaking into

TABLE I. List of the different devices.

Name	Doping level of FVIN into Alq_3 (%)	Structure
A1	0.5	CuPc/NPB/Alq_3:FVIN/Alq_3
A2	1.3	Idem
A3	2.3	Idem
A4	2.6	Idem
A5	2.7	Idem
A6	3.2	Idem
A7	4.8	Idem
A8	6.8	Idem
A9	7.3	Idem
A10	7.5	Idem
A11	16	Idem
A12	28	Idem
A13	32	Idem
A14	49.5	Idem
B1	100	CuPc/NPB/FVIN(20 nm)/Alq_3
B2	100	CuPc/NPB/FVIN(5 nm)/Alq_3
C1	1.2	CuPc/NPB/Alq_3:FVIN/BCP/Alq_3
C2	2.6	CuPc/NPB/Alq_3:FVIN/BCP/Alq_3

Author complimentary copy. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

excitons inside NPB. This is confirmed in our structure by the fact that no blue NPB emission was observed in any of our diodes.

Alq_3 was chosen as a host to ensure a good energy transfer from the host to the red-emitting guest. This efficiency is governed by the Förster energy transfer rate constant which is directly proportional to the fluorescence quantum yield of the energy-donating host and the overlap integral between the normalized emission spectrum of the host and the absorption spectrum of the guest. A useful parameter is the Förster critical radius R_0 defined as the distance at which the rate of energy transfer to an adjacent acceptor molecule is equal to the fluorescence decay rate of the donor molecule. R_0 is given by:[23]

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln 10 K^2 \Phi_d}{128 \pi^5 N_a n^4} J,$$

where κ^2 is the dipole orientation factor (equal to 0.476 in the case of a rigid medium with randomly dispersed acceptors both in space and orientation[24]), Φ_d is the donor emission quantum yield, n is the refractive index in the area where the transfer occurs, N_a is the Avogadro number, and J is the overlap integral between the normalized fluorescence spectrum of the donor and the molar absorption spectrum of the acceptor.

In our case, R_0 is calculated to be 30.2 Å, comparable to that obtained for the archetypal Alq_3:DCM blend (31.8 Å). An almost complete energy transfer is thus expected at a doping level of a few percents, leading to efficient diodes.

B. OLED measurements

The glass substrate covered with ITO was cleaned by sonication and prepared by a UV-ozone treatment. The layers were then deposited by sublimation under high vacuum (10^{-6}–10^{-7} mbar) at a rate of 0.1–0.2 nm/s in a thermal evaporator. An *in situ* quartz crystal was used to monitor the thickness of the layer depositions with an accuracy of 5%. The organic materials and the LiF/Al cathode were deposited in a one-step process without breaking the vacuum. The doping rate was controlled by simultaneous coevaporation of the host and the dopant. After deposition, all the measurements were performed at room temperature and under ambient atmosphere, without any encapsulation. The current-voltage-luminance (I-V-L) characteristics of the devices were measured with a regulated power supply (ACT100 Fontaine) combined with a multimeter (Keithley 4200) and a calibrated silicon photodiode of area 1 cm^2 (Hamamatsu). The spectral emission was recorded with a SpectraScan PR650 spectrophotometer, with a spectral resolution of 4 nm. The OLED active area is 0.3 cm^2.

C. Results and discussion

1. Influence of the doping level on color properties

To be interesting as red-emitting sources for display applications, organic devices should exhibit emission with CIE coordinates verifying $x > 0.6$ and $y < 0.35$. It is then interesting to study the conditions leading to deep-red emission. A bathochromic shift in the main emission maximum from 582 to 625 nm is observed when the doping concentration of FVIN is increased from 0.5% to 28%, as commonly observed with DCM,[25] while the spectrum remained unchanged for doping levels above 30%. The evolution of the electroluminescence spectra is plotted in Fig. 3 for various levels of doping, as well as for undoped devices B1 and B2 (EML made of 100% of FVIN). When a neat film of FVIN was used as an EML (devices B), a small additional shift in the maximum wavelength was also observed (up to 635 nm for device B1) but the main feature in this case relied on the disappearance of the small remaining band around 500 nm. This band is clearly attributed to residual Alq_3 emission, which may originate *a priori* either from incomplete energy transfer from Alq_3 excitons to FVIN, or from the direct recombination in the pure Alq_3 layer of electrons with holes having flowed through the EML. The fact that Alq_3 emission intensity remains almost constant instead of decreasing when increasing the doping level tends to discard the first hypothesis, that is incomplete transfer is not the prevailing phenomenon. To check the second hypothesis, we designed a new configuration (device C) incorporating an additional bathocuproine (BCP) hole-blocking layer: for devices C1 and C2, a 10 nm layer of BCP was used between the EML and Alq_3 layers to block both holes and excitons. Two diodes were fabricated, with a Alq_3:FVIN EML presenting the same doping level as that of devices A2 and A5 for comparison. We

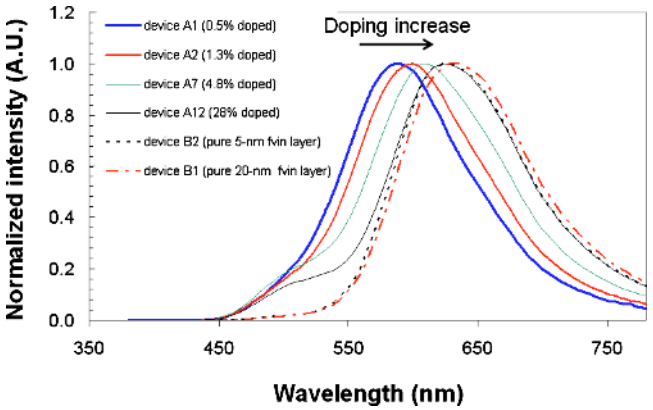


FIG. 3. (Color online) Evolution of the fluorescence OLED emission spectra in A and B configurations for different doping levels of FVIN in Alq_3.

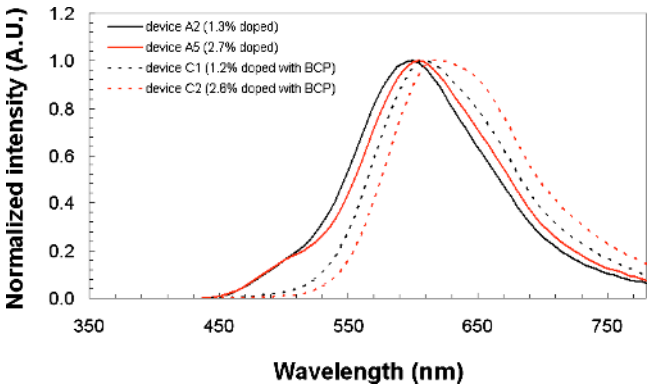


FIG. 4. (Color online) Emission spectra of devices A (without BCP) and C (with BCP) for the same level of doping (here around 1.3% and 2.7% for devices A2/C1 and A5/C2, respectively).

Author complimentary copy. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

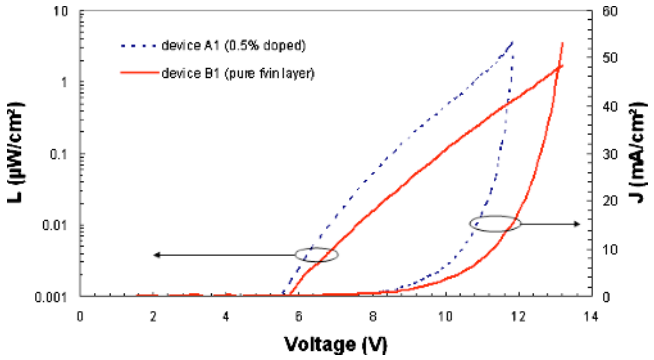


FIG. 5. (Color online) J-V and L-V curves for a low-doped (0.5% of FVIN in Alq_3, device A1) and a pure (20 nm neat film, device B1) EML.

observed the suppression of the Alq_3 emission band when BCP was introduced (see Fig. 4). The green emission observed in the Alq_3:FVIN blend consequently stems from holes that do not recombine with electrons in the EML, flow through it within Alq_3 and then recombine in the neat Alq_3 layer. The absence of a green emission shoulder in the devices made of pure FVIN as EML with no BCP suggests that either FVIN molecules do not efficiently transport holes or alternatively that holes accumulate at the FVIN/Alq_3 interface because of the 0.4 eV energetic barrier. We plotted in the Fig. 5 the JVL curves (J is the current density in milliampere per centimeter square, V the voltage and L the luminance) for a low-doped EML (device A1, 0.5% of FVIN in Alq_3) and for a pure FVIN EML (device B1, with a thickness of 20 nm for the neat FVIN layer). Even though the slope efficiency of the nondoped device was smaller, the threshold voltage was found to be roughly the same, indicating that the behavior of the diode is still good with a thick pure FVIN layer inserted in the middle of the device.

The CIE coordinates of the doped OLED were affected by the presence of residual Alq_3 green emission, hence the resulting emission was not red enough. However, upon addition of BCP a deep red-emission with CIE coordinates of x=0.59 and y=0.40 was eventually obtained (device C2). When nondoped OLEDs were used, the red emission was

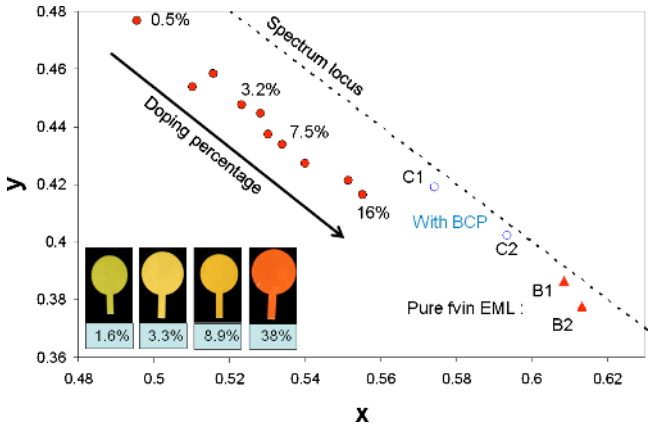


FIG. 6. (Color online) Evolution of the CIE (x,y) coordinates with the doping level for devices A, B, and C. The dots are the doped devices [filled ones without BCP (a), empty ones with BCP (c)] whereas the triangles are the pure-EML devices (b). Inset: photos of four OLEDs with different doping level.

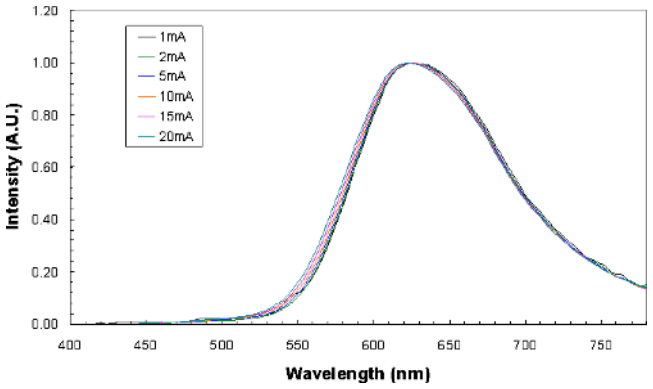


FIG. 7. (Color online) Evolution of the spectrum with injected current for device B1 (20 nm of pure FVIN as EML).

even more saturated, with x=0.613 and y=0.37. The evolution of the x and y CIE coordinates as a function of the doping level with or without BCP is presented in Fig. 6.

It is worth noting that no color shift was observed when varying the injected current for the doped or nondoped device (Fig. 7). This requirement is essential and sometimes poorly filled with doped systems because of a possible shift in the recombination zone location with increasing injected current.

2. Influence of the doping level on OLED efficiency

The evolution of the external quantum efficiency of the investigated OLEDs as a function of the doping level is presented in Fig. 8. The external quantum efficiency η increased up to a maximum of 2.1% for a doping level of around 2%. This correspond to a power and current efficiency of 1.7 lm/W and 4.8 cd/A, respectively. η then slightly decreased but still stayed high (more than 2%) until the doping level reached 4%, where concentration quenching starts playing a significant role. The most striking feature here is that η remains constant (around 1.5%) over a very broad doping range from 5% up to 40%. This may have important practical implications since setting the doping ratio in this range guarantees both reasonable efficiency and insensitivity to doping level fluctuations. After 40%, the decreasing slope is small, since the efficiency is still 1% for nondoped devices. For comparison purposes, two DCM-based OLEDs with

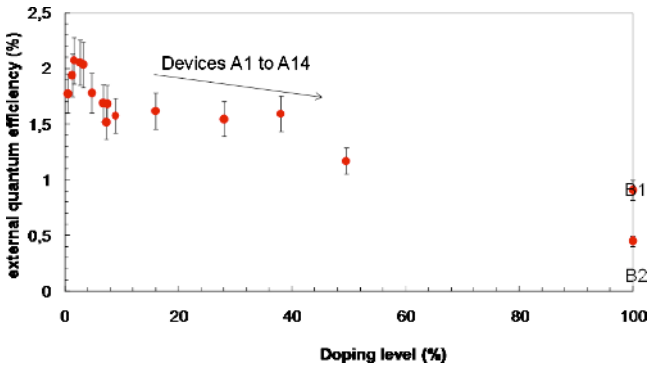


FIG. 8. (Color online) Evolution of the external quantum efficiency with doping level. The devices B1 and B2 used a pure FVIN layer as EML (20 nm and 5 nm wide, respectively).

Author complimentary copy. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

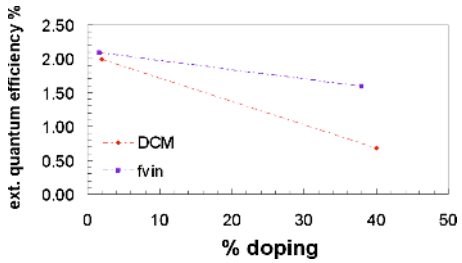


FIG. 9. (Color online) Comparison of external quantum efficiency in FVIN:Alq_3 and DCM:Alq_3 OLEDs at low and high doping level.

Alq_3:DCM as the EML were fabricated at two different levels of doping in DCM (2% and 40%). We can clearly see in Fig. 9 that the decrease in the external quantum efficiency is much faster, down to 0.7% for the 40%-doped DCM-based OLED, which is less than half the value obtained for the FVIN-based OLED with an equivalent doping level.

We have shown with this study that FVIN exhibits high potential for electroluminescent devices. First of all, the amorphous structure of the material with relatively low Tg enables a very easy, controllable and reproducible evaporation process. Moreover, the structure of the molecule leads to reduced sensitivity to quenching effects: it is possible to achieve high efficiency (up to 2.1%, comparable to the well known Alq_3:DCM system), with a constant external quantum efficiency of 1.5% obtained over a range of doping ratios between 5% and 40%, which strongly relaxes the technological constraints on the doping accuracy. Finally, FVIN can be used in neat films (without doping) with standard hole transporting materials such as NPB to form an efficient heterostructure.

IV. CONCLUSION

We studied in this paper a new fluorescent electroluminescent material emitting in the red in OLED configuration. We showed that the structure of the molecule provides a reduced sensitivity to quenching effects: in OLED experiments, a constant external quantum efficiency of 1.5% was measured for doping rates ranging from 5% up to 40% in an Alq_3 matrix, while a maximum efficiency of 2.1% was obtained for a doping rate of 2%. This represents a strong improvement compared to classical DCM blends where the doping rate must be controlled with an accuracy of less than one percent. The evaporation process can thus be simplified to allow for larger fluctuations in the doping rate in the perspective of a mass production process. We also showed that an OLED containing pure FVIN as the emission layer can still be efficient. In this kind of undoped structure, the evaporation process is straightforward as no doping is required at all. Noteworthy a deep-red emission is obtained with CIE coordinates of (0.62; 0.37), which sets FVIN among the rare electroluminescent small-molecules able to efficiently emit in this color area in neat films. The studies conducted here on concentration quenching effects will help the further fabrication of small molecule-based white OLEDs involving doped or stacked multilayers of blue, green, and red emitters.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge financial support from the ANR (JC/JC call, "BACHELOR" project) and Paris 13 University (BQR credits). We thank A. Beausset for technical assistance, and J. Zyss for fruitful discussions. F. Miomandre is gratefully thanked for the electrochemical measurements in solution.

[1] B. W. D'Andrade and S. R. Forrest, Adv. Mater. **16**, 1585 (2004).
[2] S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, and K. Leo, Nature (London) **459**, 234 (2009).
[3] C. T. Chen, Chem. Mater. **16**, 4389 (2004).
[4] Y. S. Yao, J. Xiao, X. S. Wang, Z. B. Deng, and B. W. Zhang, Adv. Funct. Mater. **16**, 709 (2006).
[5] J. Huang, X. F. Qiao, Y. J. Xia, X. H. Zhu, D. G. Ma, Y. Cao, and J. Roncali, Adv. Mater. **20**, 4172 (2008).
[6] L. S. Hung and C. H. Chen, Mater. Sci. Eng., R. **39**, 143 (2002).
[7] C. H. Chen, J. Shi, and C. W. Tang, Macromol. Symp. **125**, 1 (1998).
[8] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, and C. H. Chen, J. Appl. Phys. **65**, 3610 (1989).
[9] E. Ishow, A. Brosseau, G. Clavier, K. Nakatani, P. Tauc, C. Fiorini-Debuisschert, S. Neveu, O. Sandre, and A. Leaustic, Chem. Mater. **20**, 6597 (2008).
[10] H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chenais, A. Siove, M. C. Castex, and E. Ishow, Appl. Phys. Lett. **95**, 033305 (2009).
[11] S. Toguchi, Y. Morioka, H. Ishikawa, A. Oda, and E. Hasegawa, Synth. Met. **111–112**, 57 (2000).
[12] T.-H. Huang, J. T. Lin, Y.-T. Tao, and C.-H. Chuen, Chem. Mater. **15**, 4854 (2003).
[13] W. Zhang, Z. He, L. Mu, Y. Zou, Y. Wang, and S. Zhao, Dyes Pigm. **85**, 86 (2010).
[14] W. C. Wu, H. C. Yeh, L. H. Chan, and C. T. Chen, Adv. Mater. **14**, 1072 (2002).
[15] K. R. J. Thomas, J. T. Lin, M. Velusamy, Y. T. Tao, and C. H. Chuen, Adv. Funct. Mater. **14**, 83 (2004).
[16] Z.-Y. Xia, J.-H. Su, H.-H. Fan, K.-W. Cheah, H. Tian, and C. H. Chen, J. Phys. Chem. C **114**, 11602 (2010).
[17] Z. J. Ning, Z. Chen, Q. Zhang, Y. L. Yan, S. X. Qian, Y. Cao, and H. Tian, Adv. Funct. Mater. **17**, 3799 (2007).
[18] A. Fischer, S. Chenais, S. Forget, M. C. Castex, D. Ades, A. Siove, C. Denis, P. Maisse, and B. Geffroy, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 917 (2006).
[19] H. Choukri, A. Fischer, S. Forget, S. Chenais, M. C. Castex, B. Geffroy, D. Ades, and A. Siove, Synth. Met. **157**, 198 (2007).
[20] H. Choukri, A. Fischer, S. Forget, S. Chenais, M. C. Castex, D. Ades, A. Siove, and B. Geffroy, Appl. Phys. Lett. **89**, 183513 (2006).
[21] M. Lebental, H. Choukri, S. Chenais, S. Forget, A. Siove, B. Geffroy, and E. Tutis, Phys. Rev. B **79**, 165318 (2009).
[22] B. Ruhstaller, T. Beierlein, H. Riel, S. Karg, J. C. Scott, and W. Riess, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **9**, 723 (2003).
[23] T. Förster, Ann. Phys. **437**, 55 (1948).
[24] J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, New York, NY, 2006).
[25] V. Bulovic, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Chem. Phys. Lett. **287**, 455 (1998).

Author complimentary copy. Redistribution subject to AIP license or copyright, see http://jap.aip.org/jap/copyright.jsp

ARTICLES EN LIEN AVEC LES LASERS ORGANIQUES

(en gras les articles reproduits et commentés par la suite)

H. Rabbani-Haghighi, S.Forget, S. Chénais, A. Siove
"Highly-efficient, diffraction-limited laser emission from a Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Laser"
Optics Letters Vol. 35, Iss. 12, pp. 1968–1970 (2010)

H. Rabbani-Haghighi, S.Forget, A. Siove and S. Chénais
"Analytical study of vertical external-cavity surface-emitting organic lasers"
The European Physical Journal Applied Physics, 56 , 34108 (2011)

S.Forget, H.Rabbani-Haghighi, N.Diffalah, A.Siove, S.Chenais
"Tunable Ultraviolet Vertically-emitting Organic Laser"
Applied Physics Letters, 98, 131102 (2011)

S.Chénais and S.Forget
"Recent advances in solid-state organic lasers"
Polymer International, Review paper, 61: 390–406 (2012)

O.Mhibik, T.Leang, A.Siove, S.Forget and S.Chénais,
"Low-cost broadly tunable (450-670 nm) solid-state organic laser with disposable capsules"
Appl. Phys Lett. 102, 041112 (2013)

Z.Zhao, O.Mhibik, M.Nafa, S.Chenais and S.Forget,
"High brightness diode pumped organic solid-state laser"
Appl. Phys. Lett. 106, 051112 (2015)

O. Mhibik, S. Forget, D. Ott, G. Venus, I. Divliansky, L. Glebov and S. Chénais
"An ultra-narrow linewidth solution-processed organic laser"
Light: Science & Applications 5, e16026 (2016)
open access : http://www.nature.com/lsa/journal/v5/n2/full/lsa201626a.html

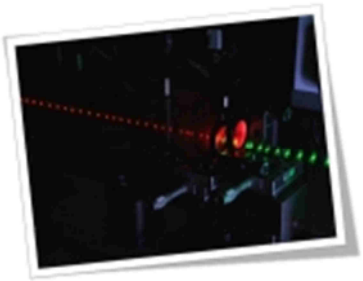
O. Mhibik, S. Chénais, S. Forget, C. Defranoux, S. Sanaur
"Inkjet-printed vertically-emitting solid-state organic lasers"
Journal of Applied Physics, 119, 173101 (2016)

A.Barbet, A. Paul, T. Gallinelli, F. Balembois, J-P. Blanchot,S. Forget, S.Chénais, F.Druon, and P. Georges
"LED pumped luminescent concentrators: a new opportunity for low cost solid-state lasers"
Optica 3, 465-468 (2016)

Livre :

S. Forget, S. Chenais
Organic Solid-State Lasers
(2013) Springer series in optical science, vol. 175
169 pages, 88 illustrations.

H. Rabbani-Haghighi, S.Forget, S. Chénais, A. Siove
"Highly-efficient, diffraction-limited laser emission from a Vertical External Cavity Surface-emitting Organic Laser"
Optics Letters Vol. 35, Iss. 12, pp. 1968–1970 (2010)



Contexte et objectifs :

En 2007, nous avons eu la chance S.Chénais et moi-même d'obtenir une ANR jeunes chercheurs. Ce projet visait à utiliser un concept d'architecture laser bien connu des laseristes, la cavité externe avec émission verticale (VECSEL) dans le domaine des lasers organiques. En effet c'est une géométrie particulièrement bien adaptée aux couches minces et aux forts gains, ce qui la rend très attractive dans ce cadre. Ce projet à démarré en 2008, concomitamment avec le démarrage de la thèse de Hadi Rabbani-Haghighi.

Méthode et dispositif :

Nous avons utilisé des colorants lasers standards, déposés sous forme de couche mince sur un miroir commercial. La cavité laser est refermée par un miroir concave externe, et le pompage est longitudinal. C'est une géométrie laser très classique mais jamais utilisée dans le domaine des lasers organiques en couche minces, où la structure « guide d'onde plan avec rétroaction distribuée (DFB)» domine largement, en particulier en raison des seuils particulièrement bas accessibles avec ce dispositif. Ce « VECSOL » (pour Vertical External-Cavity Surface-emmiting Organic Laser ») est le premier laser organique en couche mince à cavité externe macroscopique.

Principaux résultats :

Grâce au pompage longitudinal, le recouvrement entre la zone de pompe est le mode laser est optimal, conduisant à une efficacité laser record (43% dans ce papier, et nous démontrerons plus de 60% par la suite). La cavité laser bien définie permet également d'obtenir un faisceau limité par la diffraction (M^2=1), ce qui est une avancée importante par rapport aux lasers DFB. Enfin, la géométrie ouverte permet l'insertion d'éléments intracavité (par exemple pour affiner spectralement, accorder en longueur d'onde, doubler en fréquence... voir par ailleurs).

Prolongements :

Ce papier a été notre premier résultat « majeur » dans le domaine, et a donné lieu à quelques reprises (actualité du CNRS/INP, « news » dans « Laser Focus World », mise en avant dans la brochure « une année avec l'INP – 2010). Cela a également induit des invitations dans des conférences internationales et nous a donc implantés un peu dans un paysage où nous n'existions pas encore. Sur un plan scientifique, cette structure « VECSOL » a été pour nous une brique de base que nous avons décliné à foison depuis 5 ans (voir par ailleurs) et qui constitue aujourd'hui notre outil de travail principal et notre originalité dans le domaine.

Highly efficient, diffraction-limited laser emission from a vertical external-cavity surface-emitting organic laser

Hadi Rabbani-Haghighi, Sébastien Forget, Sébastien Chénais,* and Alain Siove

Laboratoire de Physique des Lasers, Université Paris 13 / CNRS, 93430 Villetaneuse, France
**Corresponding author: sebastien.chenais@univ-paris13.fr*

Received February 19, 2010; revised May 10, 2010; accepted May 19, 2010;
posted May 20, 2010 (Doc. ID 124206); published June 4, 2010

We report on a solid-state laser structure functioning as the organic counterpart of a vertical external-cavity surface-emitting laser (VECSEL) design. The gain medium is a poly(methyl methacrylate) film doped with Rhodamine 640, spin casted onto the high-reflectivity mirror of a plano–concave resonator. Upon pumping by 7 ns pulses at 532 nm, a diffraction-limited beam ($M^2 = 1$) was obtained, with a conversion efficiency of 43%; higher peak powers (2 kW) could be attained when resorting to shorter (0.5 ns) pump pulses. The spectrum was controlled by the thickness of the active layer playing the role of an intracavity etalon; tunability is demonstrated at over and up to 20 nm. © 2010 Optical Society of America

OCIS codes: 140.2050, 140.3580, 160.4890, 230.5750, 250.7270.

Organic solid-state lasers offer the potential of low-cost, compact, and broadly tunable coherent sources over the whole visible spectrum [1]. They may find applications in the fields of, e.g., polymer optical fiber telecommunications [2], bio/chemo-sensing [3], or spectroscopy [4]. In the perspective of achieving direct [5] or indirect [6] electrical pumping of organic semiconductors, most recent studies have dealt with low-loss resonator structures, such as distributed feedback resonators [7,8] or microcavities [9,10]. In the meantime, less attention has been paid to the question of optimizing conversion efficiency, beam quality, and power scaling capability. Low-threshold operation and high output power are indeed incompatible statements in a single device: whereas weak output coupling and small active volume are desirable for low-threshold lasing, achieving high output power leads to an optimal transmission for the output coupler [11] and requires keeping the pump fluence at a low level to cope with photobleaching and thermal issues. Furthermore, low-loss compact resonators do not generally provide diffraction-limited beams [12].

A combination of high efficiency, high output power, and high beam quality is achievable with external resonators. A typical external-cavity organic laser consists of a thick (approximately millimeters to centimeters) dye-doped polymeric sample prepared by, e.g., radical polymerization [13] or the sol-gel technique [14], which has to be polished to optical quality prior to its insertion in an open stable resonator. Preparation of such samples is complex and not compatible with organic semiconductor processing techniques. As a simpler alternative, it has been proposed to spin coat an organic film directly onto one of the mirrors [15–17]. However, pumping with femtosecond pulses not only limited the cavity length to a few micrometers, making this type of device very similar in nature to microcavity lasers, but also led to modest efficiencies (1.7%) [17].

In this Letter, we report on a vertical external-cavity surface-emitting organic laser [VECSOL, upon analogy with the vertical external-cavity surface-emitting laser (VECSEL) structure [18]]. It consists of an organic poly(methyl methacrylate) (PMMA) film doped with Rhodamine 640, spin casted onto the high-reflectivity mirror of a plano–concave resonator, pumped in the nanosecond regime. It shares the same general properties as VECSELs: diffraction-limited output, high efficiency, power scaling capability upon a simple increase of pump spot size (hence without higher photodegradation), possibility of long (cm) cavities enabling the insertion of intracavity elements, such as spatial or spectral filters. It is compatible with organic semiconductors and hence with a potential of future electrical driving.

The resonator consisted of a highly reflective plane dielectric mirror ($R > 99.5\%$ in the range of 600–660 nm) and a 200 mm radius-of-curvature output coupler ($R = 98\%$ at 600–680 nm). The two mirrors were transparent ($T > 90\%$) at 532 nm. A 17-μm-thick film of PMMA ($M_w = 9.5 \times 10^5$ g mol^{-1}) doped by 1 wt% of Rhodamine 640 was spin coated directly onto the plane mirror, allowing 80% of incident radiation at 532 nm to be absorbed in a single pass. The laser cavity was end pumped (Fig. 1) with a pump beam diameter of 140 μm. Two pump sources were used: a "long-pulse" Nd:YAG laser (Saga 230, B.M. Industries, Thomson CSF) emitting 7 ns (FWHM) pulses and a "short-pulse" Nd:YVO_4 laser (PowerChip, Teem Photonics) with a pulse duration of 0.5 ns. Both sources had a 10 Hz repetition rate and were frequency doubled

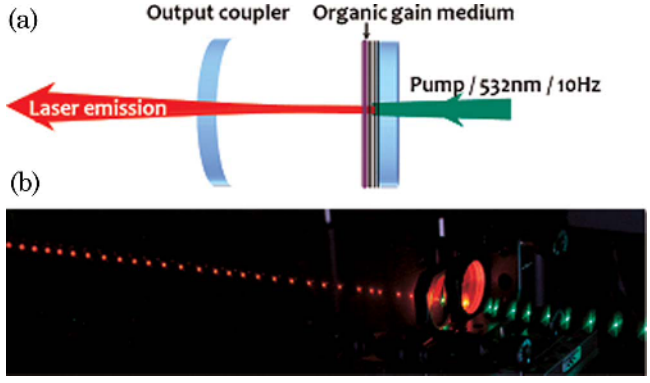


Fig. 1. (Color online) (a) Schematic representation of the plano–concave VECSOL resonator (see text for details). (b) Long-exposure time photo of the working VECSOL.

 © 2010 Optical Society of America

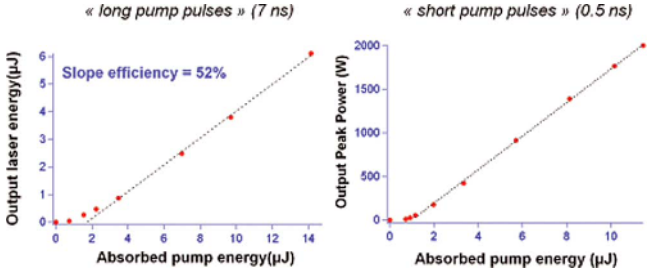


Fig. 2. (Color online) Output laser energy (left) and output peak power (right) versus absorbed pump energy under 7 ns and 0.5 ns pumping, respectively. The dashed line is a linear fit to the experimental data.

through a single pass in a lithium triborate crystal. Laser output energy was monitored with a calibrated photodiode and the emission spectrum detected by a spectrometer (1200 lines/mm grating, 1 nm resolution) followed by a DH720 CCD camera (Andor Technologies).

In the following, the thresholds and slope efficiencies are given with respect to the absorbed energy. The laser characteristic curve for long-pulse pumping is shown in Fig. 2 (left) for a 4 mm long cavity. A clear lasing threshold is visible at 1.8 μJ (11.7 μJ/cm^2) with maximum output energy of 6 μJ (peak power of 870 W). An optical-to-optical efficiency of 43% was measured, corresponding to a power slope efficiency of 52%, or 63% expressed in quantum efficiency. This ranges among the highest reported conversion efficiencies for an organic laser [19] and, to our knowledge, the highest for a thin-film based dye laser. The laser beam was linearly polarized parallel to the pump beam polarization. A typical emission spectrum above threshold is shown in Fig. 3. It consists of several evenly spaced peaks, separated by 7.5 nm, which corresponds to the free spectral range of the Fabry–Perot etalon formed by the thick active layer itself. This filtering of the cavity modes by the active layer was verified by spin coating 10- and 5.6-μm-thick films, which yielded peaks separated by the expected 13 nm and 22 nm spacings, respectively. Interestingly, tunability could be achieved here over the whole free spectral range of the etalons by taking advantage of the unwanted thickness growth observed at the edges of the mirror, due to the high viscosity of the PMMA solution needed to obtain

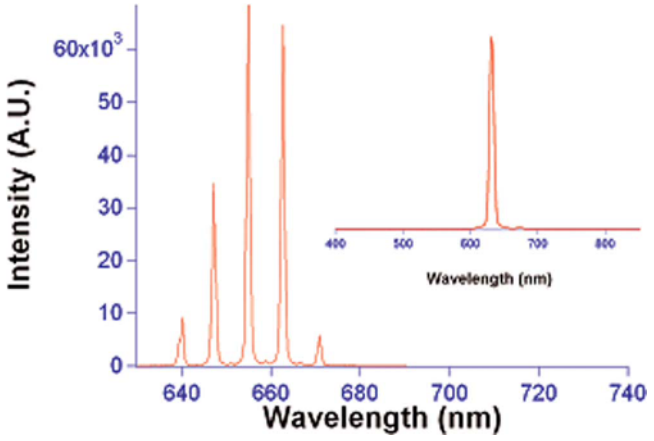


Fig. 3. (Color online) Typical emission spectrum of a 17-μm-thick active layer. Inset, single-peak laser operation achieved for a 2.35 μm layer.

such thick samples. This corresponded to wavelength tunability of around and above 20 nm for the 5.6 μm sample. Single-peak (but yet highly multimode) operation was obtained by using a 2.35-μm-thick sample, as shown in the inset of Fig. 3. However, tunability could not be achieved in this case because of the perfect thickness uniformity of the sample, realized with a lower molar mass PMMA.

Under "short-pulse" pumping (0.5 ns), the laser threshold was lowered to 0.95 μJ (6.2 mJ/cm^2). The output peak power reached the value of 2 kW for an absorbed pump fluence of 75 mJ/cm^2, while in this case maximum output energy was 0.7 μJ (Fig. 2, right). The conversion and slope efficiencies were 6.3% and 7%, respectively. The conversion efficiency is significantly higher than in previously reported external-cavity thin-film dye lasers [17] thanks to the fulfillment of two requirements: the pump intensity is higher than the pump saturation intensity (~MW/cm^2 for organic dyes) by 1 or 2 orders of magnitude for the "long-pulse" and "short-pulse" pump, respectively, which guarantees that a large fraction of the total population can be inverted in a timescale shorter than the radiative lifetime; the pulse width is long enough to let the laser field build up from spontaneous emission. With the 7 ns pump pulse, steady state is reached within the pulse, as an output energy of 6 μJ emitted from an active area comprising ~3.10^{12} molecules corresponds to an average of 6 photons emitted per molecule and per pulse; with 0.5 ns pumping, every molecule emits an average of 0.7 photon/pulse, as oscillation buildup is not over when pumping terminates.

A remarkable feature of VECSOLs is that the length of the cavity can be increased up to ~6 cm for "long-pulse" pumping (7 ns) and 1 cm for "short-pulse" (0.5 ns) pumping, which enables the insertion of intracavity optical components. This is in contrast with previously reported external-cavity organic semiconductor lasers, where the use of femtosecond pulses for pumping restricted the cavity length to a few micrometers [17] because of the need for a small oscillation buildup time.

Beam quality was quantified by measuring the M^2 factor (Fig. 4) for both pump sources: the output was diffraction limited ($M^2 = 1$). A typical image of the TEM$_{00}$ beam profile is depicted in the inset of Fig. 4, with two images of other TEM$_{nm}$ Hermite–Gaussian modes that are observable upon fine misalignment of the laser cavity.

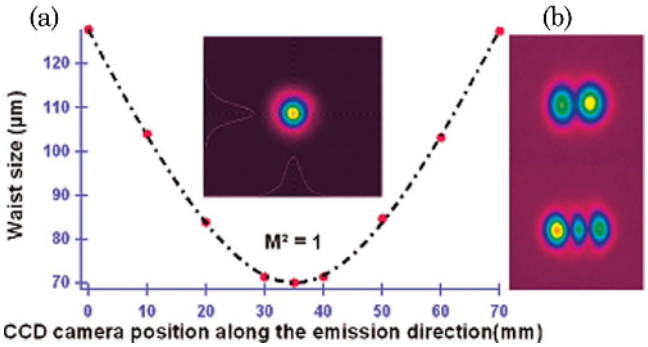


Fig. 4. (Color online) (a) Spatial evolution of the output beam profile along the emission direction. The dotted line is a fit to the experimental data with $M^2 = 1$. Inset, TEM$_{00}$ laser beam profile. (b) TEM$_{10}$ and TEM$_{20}$ images of the VECSOL emission obtained by fine misalignment of the VECSOL cavity.

Finally, photostability was investigated at fixed absorbed pump fluence above threshold (15.3 mJ/cm^2). Under "long-pulse" pumping, the output emission decreased to half its initial value after ~140000 pulses against ~5000 shots with "short-pulse" pumping. This is consistent with a one-order-of-magnitude difference in intracavity peak powers. These values are common for solid-state dye lasers [20]. The plane mirror could be translated without misalignment to maintain stable lasing performance during hours of operation. After the whole sample was degraded, simple rinsing in acetone prior to spin casting yielded a fresh active mirror without loss of performance.

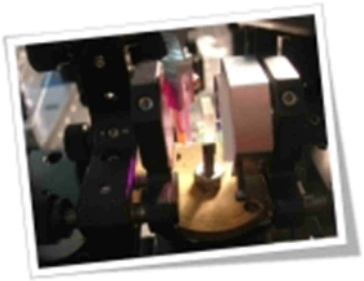
In summary, laser emission from a VECSOL based on PMMA doped with Rhodamine 640 was studied. The efficiency was highly dependent on the pump pulse duration: with a 7 ns pump pulse at 532 nm, output energy (6 μJ), power slope efficiency (52%), and conversion efficiency (43%) were higher than those obtained with 0.5 ns pulse pumping, for which, in contrast, higher peak powers (2 kW) were measured. A long-pulse pumping regime allows better photostability and enables lasing with cavity lengths up to 6 cm. The spectrum shows multiple peaks due to the etalon effect of the active layer; tunability could be obtained at over and up to 20 nm upon playing on thickness variations observed at the edge of the sample. The laser emission was perfectly diffraction limited ($M^2 = 1$) for both pump lasers. The VECSOL design is an interesting alternative to traditional low-loss resonators when organic lasers have to meet practical applications requiring a stable, high-quality, and powerful beam.

The authors acknowledge financial support from the ANR (JC/JC call, "BACHELOR" project) and Paris 13 University (BQR credits).

References

1. I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull, Chem. Rev. **107**, 1272 (2007).
2. J. Zubia and J. Arrue, Opt. Fiber Technol. **7**, 101 (2001).
3. A. Rose, Z. G. Zhu, C. F. Madigan, T. M. Swager, and V. Bulovic, Nature **434**, 876 (2005).
4. Y. Oki, S. Miyamoto, M. Maeda, and N. J. Vasa, Opt. Lett. **27**, 1220 (2002).
5. T. Rabe, P. Gorrn, M. Lehnhardt, M. Tilgner, T. Riedl, and W. Kowalsky, Phys. Rev. Lett. **102**, 137401 (2009).
6. Y. Yang, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, Appl. Phys. Lett. **92**, 163306 (2008).
7. M. D. McGehee, M. A. Diaz-Garcia, F. Hide, R. Gupta, E. K. Miller, D. Moses, and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. **72**, 1536 (1998).
8. H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chenais, A. Siove, M. C. Castex, and E. Ishow, Appl. Phys. Lett. **95**, 033305 (2009).
9. N. Tessler, G. J. Denton, and R. H. Friend, Nature **382**, 695 (1996).
10. L. Persano, A. Camposeo, P. Del Carro, E. Mele, R. Cingolani, and D. Pisignano, Appl. Phys. Lett. **89**, 121111 (2006).
11. A. E. Siegman, *Lasers* (University Science Books, 1986).
12. G. Heliotis, R. D. Xia, G. A. Turnbull, P. Andrew, W. L. Barnes, I. D. W. Samuel, and D. D. C. Bradley, Adv. Funct. Mater. **14**, 91 (2004).
13. I. Garcia-Moreno, A. Costela, V. Martin, M. Pintado-Sierra, and R. Sastre, Adv. Funct. Mater. **19**, 2547 (2009).
14. M. Canva, P. Georges, J. F. Perelgritz, A. Brum, F. Chaput, and J. P. Boilot, Appl. Opt. **34**, 428 (1995).
15. A. Schulzgen, C. Spiegelberg, M. M. Morrell, S. B. Mendes, B. Kippelen, N. Peyghambarian, M. F. Nabor, E. A. Mash, and P. M. Allemand, Appl. Phys. Lett. **72**, 269 (1998).
16. S. Stagira, M. Zavelani-Rossi, M. Nisoli, S. DeSilvestri, G. Lanzani, C. Zenz, P. Mataloni, and G. Leising, Appl. Phys. Lett. **73**, 2860 (1998).
17. M. Zavelani-Rossi, G. Lanzani, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani, G. Barbarella, and L. Favaretto, Synth. Met. **139**, 901 (2003).
18. M. Kuznetsov, F. Hakimi, R. Sprague, and A. Mooradian, IEEE Photonics Technol. Lett. **9**, 1063 (1997).
19. V. G. Kozlov, V. Bulovic, P. E. Burrows, and S. R. Forrest, Nature **389**, 362 (1997).
20. A. Costela, I. Garica-Moreno, J. M. Figuera, F. Arnat-Guerri, R. Mallavia, M. D. Santa Maria, and R. Sastre, J. Appl. Phys. **80**, 3167 (1996).

S.Forget, H.Rabbani-Haghighi, N.Diffalah, A.Siove, S.Chenais
"Tunable Ultraviolet Vertically-emitting Organic Laser"
Applied Physics Letters, 98, 131102 (2011)



Contexte et objectifs :

Suite au succès du VECSOL, nous avons tiré parti de sa structure inhabituelle pour les lasers organiques. En particulier, son architecture ouverte présente un avantage certain par rapports aux lasers DFB monolithiques : il est facile d'insérer des élements intracavité. Si on ajoute à cela l'efficacité du laser et un faisceau limité par la diffraction, on obtient une intensité intracavité importante et suffisante pour envisager un doublement de fréquence vers l'ultraviolet. C'est un point intéressant car les matériaux organiques ne sont pas capables d'émettre directement dans l'UV, où ils se dégradent très rapidement.

Méthode et dispositif :

Nous avons adapté le VECSOL en y ajoutant dans le résonateur un cristal nonlinéaire (BBO) et une lame de verre traitée de façon à réfléchir l'UV tout en transmettant le rayonnement laser rouge. Ainsi l'UV généré dans le cristal ne vient jamais frapper et donc détériorer le matériau organique.

Principaux résultats :

Nous avons démontré qu'il était ainsi possible de générer un rayonnement UV autour de 315 nm, avec une accordabilité de quelques nm (obtenue en jouant sur les variations d'épaisseurs du mulieu laser, qui agit comme un filtre Fabry-Perot intracavité).

Prolongements :

Cet article est un exemple des possibilités offertes par le VESCOL. Nous avons par la suite pu montrer avec une architecture similaire une accordabilité continue sur tout le visible *O.Mhibik et al., "Low-cost broadly tunable (450-670 nm) solid-state organic laser with disposable capsules",Appl. Phys Lett. 102, 041112 (2013)* qui nous a ouvert des possibilités d'applications intéressantes en tirant parti du potentiel « bas-cout » de ces lasers (projet ANR energence « Vecspresso » 2012-2015, dépôt d'un brevet).

Tunable ultraviolet vertically-emitting organic laser

Sébastien Forget, Hadi Rabbani-Haghighi, Nordine Diffalah, Alain Siove, and Sébastien Chénais[a)]

Laboratoire de Physique des Lasers, Université Paris 13/CNRS, 99 avenue Jean-Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse, France

(Received 4 January 2011; accepted 8 March 2011; published online 28 March 2011)

A solid-state organic thin-film laser with intracavity frequency doubling is reported. Tunable ultraviolet emission from 309 to 322 nm is achieved from a vertical external cavity surface-emitting organic laser, with 2% efficiency (1 μJ at 315 nm). The laser comprises a poly(methyl methacrylate) layer doped with Rhodamine 640, spun-cast onto a plane mirror, a remote concave mirror, a nonlinear crystal, and a dichroic separator. The output is spectrally narrow (<0.5 nm full width at half maximum) and tunable through phase-matching selection of the fundamental radiation lasing modes. These results highlight a low-cost and portable alternative to tunable UV laser sources, useful for spectroscopic applications. © *2011 American Institute of Physics*. [doi:10.1063/1.3571558]

Tunable UV (200–400 nm) laser sources are of fundamental interest in many fields such as atmospheric spectroscopy, ionization spectrometry, chemical or biological hazard detection, laser-induced fluorescence spectroscopy, combustion diagnostics, or photobiology.[1]

For most of these applications, portable and low-cost devices are desirable. Tunable UV radiation has been demonstrated using nonlinear optical conversion, either by optical parametric oscillation[2] or by sum-frequency mixing from dye lasers,[3] Ti-sapphire lasers, alexandrite or Cr-doped colquiriites.[4] It may also be obtained directly from rare-earth-doped crystals pumped by Nd laser harmonics.[5] All these systems are expensive and hardly transportable.

In the other hand, a combination of broad tunability, low cost, and compactness can be achieved with organic solid-state lasers.[6] This is especially true when the gain medium takes the form of a thin film, since its deposition onto the substrate (by, e.g., spin casting or ink-jet printing) can be a high-throughput and cost-effective process, balancing the drawbacks of a finite lifetime. Furthermore, many demonstrations of lasing in organic semiconductors have presented the possibility for realizing electrically-pumped lasers;[7] while this goal has not yet been reached, recent reports of diode-pumping[8] and light-emitting diode-pumping[9] suggested that cheap tunable optically-pumped lasers may become a reality.

However, tunability of organic pi-conjugated systems is limited to the visible spectrum, and extending the remarkable properties of organic lasers to lower wavelengths is fundamentally restricted to the near-UV domain. UV dyes are indeed inefficient light emitters in virtue of their low quantum yield of fluorescence;[10] furthermore the deep-UV optical excitation needed to obtain lasing in the UV results in a very fast photodegradation. Therefore, among a few reports of organic lasers below 400 nm,[11] the lowest wavelength obtained to date directly from an organic thin-film laser is 361 nm.[12]

We propose an alternative way to reach the UV domain with an organic thin-film device, while not compromising photostability: it consists in using intracavity frequency conversion in an open resonator. Whereas frequency doubling is standard in liquid dye lasers to obtain tunable UV light,[13] it has been up to now mostly unexplored in solid-state dye lasers, presumably because available intensities are too weak. External frequency doubling has been reported from a bulk dye-doped rotating plastic disk laser,[14] but has never been demonstrated in a thin-film organic laser.

We have based the design of an efficient frequency-doubled organic laser on two simple building principles: (1) the laser beam at the fundamental wavelength must have high peak brightness, i.e., high peak power and high beam quality; and (2) the resonator must be open to enable intracavity mixing, upon insertion of an efficient nonlinear crystal inside the cavity. Neither condition is met in traditional organic thin-film laser structures, such as distributed feedback or microcavity lasers.[12,15,16] It has been proposed to mix an organic nonlinear chromophore with an active lasing dye within the same structure, however, the concept requires complex poling techniques and has been only demonstrated with a liquid dye.[17]

In this letter, we propose a hybrid structure composed of a red-emitting thin-film open-resonator laser comprising a beta barium borate (BBO) crystal phase-matched for frequency doubling and a harmonic separator. This architecture derives from the vertical external cavity surface-emitting organic laser (VECSOL concept) recently demonstrated in our group.[18] The VECSOL is the organic counterpart of the vertical external cavity surface-emitting laser (VECSEL) (Refs. 19 and 20) and is made up of a thin layer of a dye-doped polymer spun-cast onto a high-reflectivity mirror, and a remote concave output coupler closing the cavity. The structure is optically pumped by a frequency doubled Nd:YAG laser (532 nm, 10 Hz, 7 ns). The pump spot diameter on the organic sample was set to 180 μm to match the fundamental cavity mode size. High conversion efficiencies were obtained (up to 57%, corresponding to intracavity peak powers of several tens of kilowatt), together with excellent beam quality ($M^2=1$). The open cavity of VECSEL makes it the ideal structure for intracavity frequency mixing.[20]

The VECSOL setup was modified as illustrated in Figs. 1 and 2. The BBO crystal (section 10×10 mm^2) was cut for

[a)]Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: sebastien.chenais@univ-paris13.fr.

 © 2011 American Institute of Physics

Downloaded 02 May 2011 to 194.254.166.125. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://apl.aip.org/about/rights_and_permissions

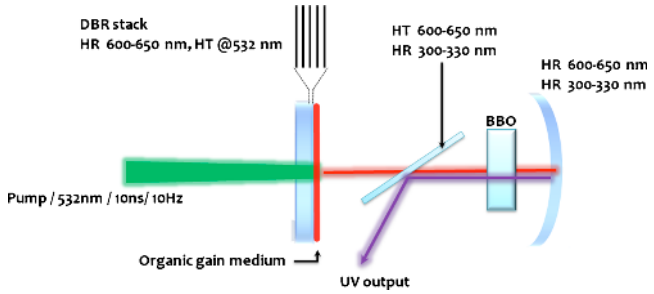


FIG. 1. (Color online) Experimental setup.

type-I phase matching at 620 nm ($\Theta = 38.9°$, $\phi = 90°$). The thickness of the crystal was 3 mm, determined as a trade-off between conversion efficiency and walk-off.

The laser medium was a 21.7-μm-thick film made of 1-wt. % Rhodamine 640 in poly(methyl methacrylate) (PMMA, molar weight 9.5×10^5) spun cast onto the highly-reflective (R=99.5% @600–650 nm) plane mirror. All experiments were performed in air at room temperature. The sample absorbed 85% of the incident pump power. In order to maximize intracavity peak power for the fundamental radiation, the two cavity mirrors were chosen to be highly reflective in the 600–650 nm range, and the concave mirror (curvature radius R=150 mm) was also coated for high reflectivity in the 300–330 nm range to enable conversion of the red beam in both propagating directions. Since the VECSOL efficiency drops as the cavity length increases (as an effect of the increasing oscillation buildup time[18]), the length of the cavity was here set to 10 mm, which was the minimum value practically achievable given the size of intracavity elements. The setup remains extremely compact (see photo in the inset of Fig. 2) and could be further miniaturized.

A dichroic plate was inserted at Brewster angle inside the cavity, with one side having a high *s*-polarization reflectivity coating in the 300–330 nm range and a high *p*-polarization transmission coating in the 600–650 nm range. The role of this plate was to allow a type-I phase matching scenario by forcing the red beam to be *p*-polarized, to guarantee outcoupling of the UV beam, while ensuring that UV photons never meet the organic film. This avoids any UV-enhanced photodegradation, and decouples degradation issues from UV generation.

The input-output characteristics of the source are shown in Fig. 3; the red and UV emissions exhibit a linear and

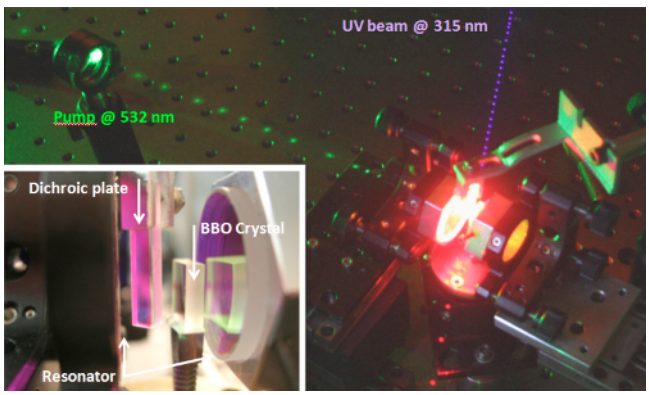


FIG. 2. (Color online) Long-exposure photograph of the setup showing the pump beam (left), a red beam leaking from the dichroic plate (bottom) and the UV beam, visible through fluorescence of a paper sheet (on top). Inset: close up of the cavity.

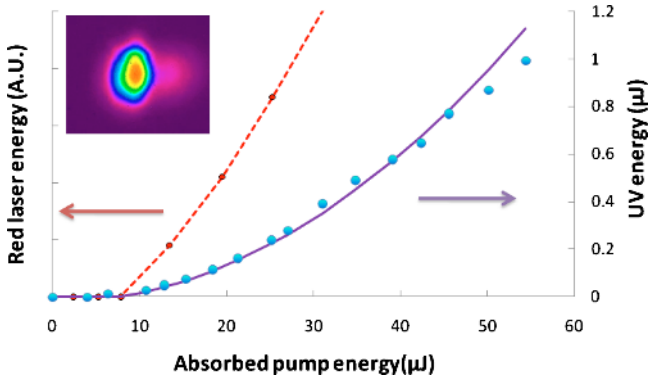


FIG. 3. (Color online) Left: red (fundamental) laser emission as a function of the pump energy. The structure is not designed to produce red radiation, thus the vertical axis represents one of the leaks in arbitrary units. Right: UV output at 315 nm. The full line is a parabolic fit. Inset: UV beam profile.

parabolic evolution versus pump power, respectively, as expected when pump depletion is negligible. The UV output is 1 μJ per pulse, corresponding to a peak power of 250 W; the optical-to-optical conversion efficiency (UV energy divided by the absorbed pump energy) is 2%. This is similar to the maximum conversion efficiency of 2% obtained at 338 nm in an inorganic intracavity frequency-doubled VECSEL with GaInP quantum wells running in the cw mode.[20] For higher pump power levels, photodegradation induces a sublinear behavior of the laser output (see Fig. 3) and a reduced lifetime. The spatial profile of the UV beam is shown in the inset of Fig. 3. The fundamental laser beam is diffraction-limited, and the slight anisotropy of the UV spot is linked to the small angular acceptance of BBO.

The red output spectrum is controlled by the subcavity formed by the organic film acting as a Fabry–Perot filter (see Fig. 4); it comprises several peaks spaced by 6 nm, corresponding to the free spectral range of a 21.7-μm-thick etalon. Each peak contains many modes of the external cavity, which cannot be resolved with a standard spectrometer. The UV spectrum, in contrast, exhibits a single peak (with a spectral width below 0.5 nm—limited by our spectrometer reso-

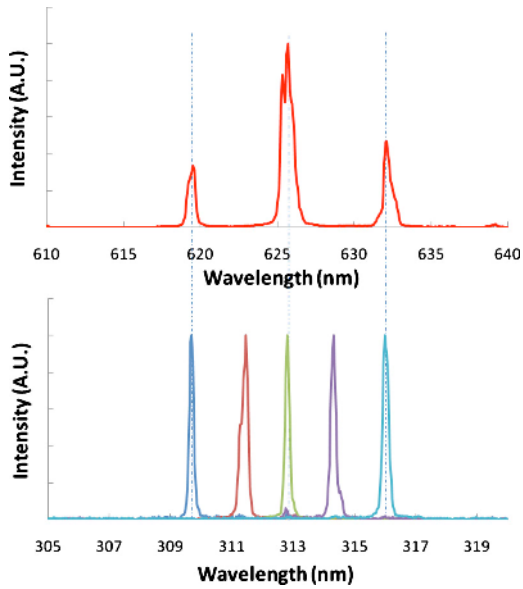


FIG. 4. (Color online) Top: typical spectrum of the laser. Bottom: several individual UV peaks obtained for a given pump spot location onto the organic layer, for different orientations of the BBO crystal.

Downloaded 02 May 2011 to 194.254.166.125. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://apl.aip.org/about/rights_and_permissions

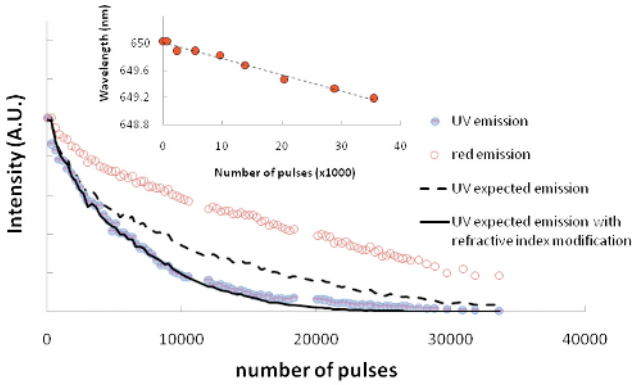


FIG. 5. (Color online) Photodegradation curves. The dotted line is the expected UV intensity (square of measured fundamental intensity). The solid line is the expected UV intensity calculated from the measured fundamental output with phase matching alteration due to refractive index changes, deduced from the shift of laser wavelength vs time (inset).

lution), because the spectral acceptance of the nonlinear process (also on the order of 0.5 nm) allows only one of the red peaks to fulfill the phase-matching condition at a given crystal angle. Upon tilting the BBO crystal by a fraction of degree, it is straightforward to make the spectral acceptance curve matching any of the red peaks. Moreover, we observed nondegenerate sum-frequency mixing occurring between two adjacent red peaks (for example, 626 nm+632 nm =314.5 nm), which leads to additional UV peaks located in-between frequency-doubled lines. In Fig. 4, a typical series of spectra is shown corresponding to a given position of the pump spot onto the sample; it corresponds to an UV emission tunable by discrete steps upon BBO orientation from 309.5 to 316 nm. Interestingly, the device is also continuously tunable between these values in virtue of the nonperfect thickness homogeneity of the film, especially near the edges where the spin-casting process causes the film to be thicker than at the center.[18] It was then possible to obtain continuous tunability from 309 to 322 nm, by combining a scan of the pump spot location to a fine control of BBO orientation.

At last, we studied the laser photostability at a pump energy level fixed at four times the laser threshold (see Fig. 5). More than 5100 shots were observed before the UV intensity dropped to half its initial value. It can be seen in Fig. 5 that the UV output does not vary with time as the square of the fundamental red energy, as it should be the case since the dichroic plate protects the sample from a direct UV degradation. We relate this effect to the slight blueshift observed on the fundamental output (see inset of Fig. 5) induced by refractive index modifications in the sample. A shift from 650 to 649.2 nm was measured within one hour of operation (36 000 pulses). As the dye molecules degrade, the index of refraction decreases toward the lower index of undoped PMMA, causing the resonance condition of the Fabry–Perot etalon to shift, and the lasing wavelength accordingly, inducing a phase mismatch. Taking into account the wavelength shift in the spectral acceptance of BBO, we predicted a UV emission behavior from the red emission that fits correctly the experimental data (see Fig. 5).

A slight realignment of the nonlinear crystal brings the UV energy back to a higher value which confirms that the accelerated degradation rate is only due to phase matching issues. An active tracking system could then easily be implemented to restore the expected degradation profile. The UV emission lifetime can therefore be considered as only limited by the lifetime of the red dye, which can be extremely high (millions of pulses) in red dyes. The extended lifetime is at the cost of a deriving wavelength, which is not necessarily a problem in applications such as biology where spectral signatures are broad.

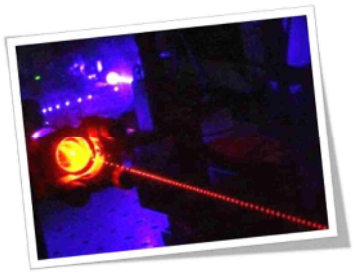
In conclusion, we demonstrated an ultraviolet organic thin-film laser tunable between 309 and 322 nm, based on intracavity sum-frequency mixing of Rhodamine 640 in PMMA by an inorganic BBO frequency converter. The device is based on the VECSOL concept, which produces high-brightness beams and offers an open cavity allowing for the implementation of intracavity nonlinear conversion. UV energies in the microjoule range were obtained with 2% conversion efficiency. The spectrum of the UV output contains a single peak (<0.5 nm full width at half maximum), as the spectral acceptance of BBO plays the role of a narrowband filter on the multiple-peak spectrum of the fundamental red laser. Wavelength tuning was obtained through phase-matching control (upon BBO orientation, by discrete steps) as well as through layer thickness control (uncontrolled fluctuations near the edges), resulting in a continuous tuning range of 13 nm.

The authors acknowledge the Agence Nationale de la Recherche ("Bachelor" project, Young researchers program, grant 07JCJC0029) for funding this work.

[1]M. A. Dubinski and P. Misra, *Ultraviolet Spectroscopy and UV Lasers*, 1st ed. (CRC, New York, 2002), Vol. 30.
[2]D. J. Armstrong and A. V. Smith, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **13**, 721 (2007).
[3]E. D. Stokes, F. B. Dunning, R. F. Stebbings, G. K. Walters, and R. D. Rundel, Opt. Commun. **5**, 267 (1972).
[4]F. Balembois, M. Gaignet, F. Louradour, V. Couderc, A. Barthelemy, P. Georges, and A. Brun, Appl. Phys. B: Lasers Opt. **65**, 255 (1997).
[5]M. F. Joubert and R. Moncorgé, Opt. Mater. **22**, 95 (2003).
[6]I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull, Chem. Rev. **107**, 1272 (2007).
[7]J. Clark and G. Lanzani, Nat. Photonics **4**, 438 (2010).
[8]T. Riedl, T. Rabe, H. H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, B. Nehls, T. Farrell, and U. Scherf, Appl. Phys. Lett. **88**, 241116 (2006).
[9]Y. Yang, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, Appl. Phys. Lett. **92**, 163306 (2008).
[10]B. Valeur, *Molecular Fluorescence* (Wiley, Weinheim, 2001).
[11]M. Berggren, A. Dodabalapur, R. E. Slusher, and Z. Bao, Nature (London) **389**, 466 (1997).
[12]T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, T. Rabe, T. Riedl, H. H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, and P. Hinze, Appl. Phys. Lett. **87**, 161103 (2005).
[13]A. Hirth, K. Vollrath, and J. Y. Allain, Opt. Commun. **20**, 347 (1977).
[14]S. Chandra, T. H. Allik, J. A. Hutchinson, J. Fox, and C. Swim, Opt. Lett. **22**, 209 (1997).
[15]H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chenais, A. Siove, M. C. Castex, and E. Ishow, Appl. Phys. Lett. **95**, 033305 (2009).
[16]D. Schneider, T. Rabe, T. Riedl, T. Dobbertin, M. Kroger, E. Becker, H. H. Johannes, W. Kowalsky, T. Weimann, J. Wang, P. Hinze, A. Gerhard, P. Stossel, and H. Vestweber, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) **17**, 31 (2005).
[17]A. Barsella, F. May, J. P. Vola, A. Fort, S. Sanaur, A. J. Attias, M. Lefebvre, and E. Rosencher, J. Opt. Soc. Am. B **25**, 196 (2008).
[18]H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, S. Chénais, and A. Siove, Opt. Lett. **35**, 1968 (2010).
[19]M. Kuznetsov, F. Hakimi, R. Sprague, and A. Mooradian, IEEE Photonics Technol. Lett. **9**, 1063 (1997).
[20]J. E. Hastie, L. G. Morton, A. J. Kemp, M. D. Dawson, A. B. Krysa, and J. S. Roberts, Appl. Phys. Lett. **89**, 061114 (2006).

Downloaded 02 May 2011 to 194.254.166.125. Redistribution subject to AIP license or copyright; see http://apl.aip.org/about/rights_and_permissions

Z.Zhao, O.Mhibik, M.Nafa, S.Chenais and S.Forget,
"High brightness diode pumped organic solid-state laser"
Appl. Phys. Lett. 106, 051112 (2015)



Contexte et objectifs :

Le VECSOL a un fort potentiel pour réaliser des lasers compacts « bas-coût », accordables sur tout le spectre visible. Cependant, en raison de son seuil relativement élevé, il est en général pompé par un laser solide qui est à la fois encombrant et cher, ruinant les possibilités d'applications. L'idée de ce papier est de démontrer qu'il est possible d'utiliser comme source de pompage des diodes lasers bleues, afin de gagner à la fois en compacité et en prix pour satisfaire à un cahier des charges compatible avec les applications.

Méthode et dispositif :

Il existe depuis peu sur le marché des diodes lasers bleues autour de 445 nm puissantes (plusieurs Watts en CW) disponibles à prix réduits (en tout cas sur ebay : autour de 100 euros !). En faisant fonctionner ces diodes en régime impulsionnel (indispensable pour les lasers organiques solides qui ne fonctionnent pas en continu), on gagne encore un ordre de grandeur en puissance crête : il devient alors possible d'atteindre le seuil laser des VECSOLs.

Principaux résultats :

En mettant en place un VECSOL pompé par diode, on démontre la faisabilité d'un laser organique réellement bas-coût et compact. De plus, par rapport aux lasers DFB (qui avaient déjà été pompés par diodes, et par LED, grâce à leur seuil rès faible), nous disposons d'un faisceau limité par la diffraction et d'une énergie bien supérieure. Cela se traduit en termes de luminance par un gain de 2 ordres de grandeurs par rapports à ces derniers. Enfin, la possibilité qu'offrent les diodes lasers de pouvoir faire varier à volonté leur durée d'impulsion de 20 ns au régime CW est une bénédiction pour les lasers organiques : ces derniers sont en effet limité temporellement par le peuplement progressif des états triplets qui finissent par stopper l'émission laser. Nous avons pu montrer dans notre système un optimum en terme de durée de pompage, situé autour de 100 ns.

Prolongements :

Ce résultat a deux prolongements : tout d'abord, la démonstration de la faisabilité du pompage par diode rend le potentiel applicatif mis en avant pour ces lasers parfaitement réaliste. Nous travaillons à aller encore plus loin en cherchant à démontrer le pompage par LED de lasers organiques en cavité externe (projet ANR « Edelveis » en partenariat avec l'IOGS, 2012-2016). Ensuite, le pompage par diode ouvre des portes plus fondamentales, avec la perspective de pouvoir contrôler et mesurer la population des états triplets en faisant varier la durée de pompage et en appliquant des techniques de type pompe-sonde. C'est une partie du travail de thèse de Thomas Gallinelli, débuté en 2014.

AIP | Applied Physics Letters

High brightness diode-pumped organic solid-state laser

Zhuang Zhao, Oussama Mhibik, Malik Nafa, Sébastien Chénais, and Sébastien Forget

Citation: Applied Physics Letters **106**, 051112 (2015); doi: 10.1063/1.4907318
View online: http://dx.doi.org/10.1063/1.4907318
View Table of Contents: http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/106/5?ver=pdfcov
Published by the AIP Publishing

Articles you may be interested in

Broadly tunable (440–670nm) solid-state organic laser with disposable capsules
Appl. Phys. Lett. **102**, 041112 (2013); 10.1063/1.4790294

Solid state organic laser emission at 970 nm from dye-doped fluorinated-polyimide planar waveguides
Appl. Phys. Lett. **93**, 023306 (2008); 10.1063/1.2959729

Solid-state organic laser using self-written active waveguide with in-line Fabry–Pérot cavity
Appl. Phys. Lett. **92**, 143305 (2008); 10.1063/1.2907351

Surface laser emission from solid polymer dye in a guided mode resonant grating filter structure
Appl. Phys. Lett. **87**, 151106 (2005); 10.1063/1.2081116

Silicon-containing organic matrices as hosts for highly photostable solid-state dye lasers
Appl. Phys. Lett. **85**, 2160 (2004); 10.1063/1.1793336

This article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: http://scitation.aip.org/termsconditions. Downloaded to IP: 194.254.165.177 On: Thu, 05 Feb 2015 17:13:52

High brightness diode-pumped organic solid-state laser

Zhuang Zhao,[1,2] Oussama Mhibik,[1,2] Malik Nafa,[1,2] Sébastien Chénais,[1,2] and Sébastien Forget[1,2,a)]
[1]*Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire de Physique des Lasers, F-93430, Villetaneuse, France*
[2]*CNRS, UMR 7538, LPL, F-93430, Villetaneuse, France*

(Received 16 October 2014; accepted 22 January 2015; published online 5 February 2015)

High-power, diffraction-limited organic solid-state laser operation has been achieved in a vertical external cavity surface-emitting organic laser (VECSOL), pumped by a low-cost compact blue laser diode. The diode-pumped VECSOLs were demonstrated with various dyes in a polymer matrix, leading to laser emissions from 540 nm to 660 nm. Optimization of both the pump pulse duration and output coupling leads to a pump slope efficiency of 11% for a DCM based VECSOLs. We report output pulse energy up to 280 nJ with 100 ns long pump pulses, leading to a peak power of 3.5 W in a circularly symmetric, diffraction-limited beam. © *2015 AIP Publishing LLC*.
[http://dx.doi.org/10.1063/1.4907318]

Thin film organic solid-state lasers (OSSLs) have emerged as an important category of coherent sources, offering wavelength tunability over the whole visible spectrum.[1,2] One of the main advantages of organic materials as gain media for lasers is their ability to be easily processed and their intrinsic low cost, making them interesting light sources for many applications such as spectroscopy,[3] bio/chemo-sensing,[4,5] and polymer fiber telecommunications.[6] However, as electrical pumping is still an open challenge, OSSLs are generally optically pumped by frequency-doubled or tripled solid-state lasers, which are bulky and much more expensive than the organic laser structure itself, jeopardizing the promises of a truly low-cost system. Within the last decade, the spectacular progress in the field of high power inorganic blue laser diodes (LD) and light-emitting diodes (LED) enabled several teams to report on diode-pumped and LED-pumped OSSLs, thus demonstrating true low-cost systems.[7–12] Nevertheless, as the peak power of laser diodes (and all the more LEDs) is weak compared to the values achieved with pulsed solid-state lasers, very low threshold laser resonators are needed. Diode pumping has been achieved up to now through the use of distributed feedback (DFB)[7–9,12] or organic vertical cavity surface emitting laser (VCSEL) (1D microcavity)[10,11] resonators.

As low threshold operation involves a low output coupling, minimizing threshold and maximizing output power are generally incompatible in a single laser device.[13] As a consequence, the reported output powers of such diode-pumped lasers are very low (either given in arbitrary units[8,9] or when measured, in the pJ (Ref. 10) or nJ (Ref. 9) range), and the only reported optical-to-optical efficiencies are around 1%.[9,10] Furthermore, DFB low loss compact resonators do not generally provide diffraction-limited beams,[12] which combined with low output powers leads to a weak brightness, which is a strong limitation especially for applications requiring a free-propagating beam, such as, e.g., Raman spectroscopy.[3] Brightness is related to spatial coherence and is a figure that is typically orders-of-magnitude higher in lasers than in any incoherent source. The power (or energy, respectively) brightness or radiance is the peak power (energy, resp.) over the optical *étendue*, and is an indication of how much a given optical power (or energy) can be channeled into a given mode or focused to a tight spot.

In this letter, we report on the first diode-pumped vertical external cavity surface-emitting organic laser (VECSOL). This kind of structure[15] (see Figure 1) has been demonstrated previously under solid-state laser pumping, and enabled obtaining a diffraction-limited output, a high optical-to-optical efficiency (around 50%[14,16]), and output energies up to several μJ,[15] that is, several orders of magnitude higher than what is usually obtained in OSSLs with DFB or microcavity resonators. This is because the output coupling is set to optimize the efficiency (and not minimize the threshold) and because mode area can be made large while keeping the beam quality to the diffraction limit. Reaching threshold in VECSOLs is thus more challenging than in low-loss resonators, but it can now be overcome thanks to the recent availability of high power blue laser diodes (emitting several watts in CW regime) at very reasonable costs.

The VECSOL open cavity enables pump-to-cavity mode matching, which is the key for high conversion efficiency, but also offers flexibility for output coupling control

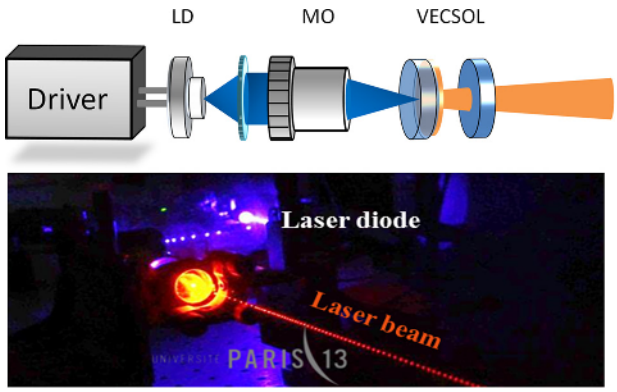


FIG. 1. Schematic diagram of the diode-pumped plano-concave VECSOL resonator (MO: microscope objective, LD: Laser Diode). Inset: Long-exposure time photo of the working diode-pumped VECSOL.

a)Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: sebastien.forget@univ-paris13.fr.

 © 2015 AIP Publishing LLC

This article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: http://scitation.aip.org/termsconditions. Downloaded to IP: 194.254.165.177 On: Thu, 05 Feb 2015 17:13:52

and addition of intracavity elements (e.g., for wavelength tuning). We studied the influence of the pump pulse duration and output coupler transmission on the laser performance, and we achieved a best performance of 3.5 W output peak power. This corresponds to a peak power brightness of 8.9 TW/m^2/sr (at a wavelength around 620 nm).

The VECSOL design is shown in Figure 1. The gain chip consists of an 18-μm-thick film of dye-doped Polymethylmethacrylate (PMMA, Mw = 9.5×10^5 g•mol^{-1}), spin coated directly onto a highly reflective dielectric plane mirror (R > 99.5% in the range of 500–670 nm) that is also designed to be transparent (T > 94%) at the pump wavelength of 450 nm. The remote output coupler has a radius-of-curvature of 200 mm and is set 1 mm away from the active mirror.

The pump laser source is a low-cost high power blue InGaN laser diode (maximum output power of 1.7 W, central emission wavelength 450 nm) driven by a pulsed power supply (Picolas GmbH), with controllable pulsewidth. The pump beam is focused to a 90 μm × 100 μm-in-diameter spot size onto the dye-doped PMMA layer through a high-numerical aperture long-working-distance microscope objective, reasonably matched to the cavity mode (130 μm in diameter).

The time evolution of organic laser emission is recorded with a reverse biased Si pin photodiode attached to a 1 GHz oscilloscope (Agilent) and is synchronized to the pump pulses. All the fabrication process and measurements are made in ambient air with no specific encapsulation of the samples.

To illustrate the versatility of organic laser, we used in this work different lasing dyes to cover a large part of the visible spectrum: Coumarin 510 (C510), Coumarin 540 (C540), Pyrromethene 567 (Py567), Pyrromethene 597 (Py597), 4-Dicyanomethylene-2-methyl-6-p dimethylaminostyryl-4H-pyran (DCM), and Rhodamine 640 (Rh640). All active materials were dispersed into PMMA either alone or in the form of donor/acceptor mixtures (host-guest blends) according to their absorption properties at the pump wavelength. For C540 and DCM, the weight ratio in PMMA is set to 1%, which enables the absorption at 450 nm to be 80% in a single pass, while circumventing concentrating quenching. For Py567, Py597, and Rh640, direct pumping at 450 nm is not efficient because of a too low absorption cross-section at this wavelength. We used C510/Py567, C510/Py597, and C540/Rh640 as excitation donor/acceptor pairs, in which the donor dye absorbed the pump light and transferred its excitation to the acceptor dye by a Forster resonant energy transfer (FRET) mechanism.[17] In those cases, we blended the "donor" and the "acceptor" with the same weight ratio of 1% in PMMA. Figure 2 shows the lasing spectra recorded using an optical spectrometer (USB 2000+, Ocean optics) with a resolution of ~0.3 nm. The evenly spaced peaks in the spectrum correspond to the free spectral range of the Fabry-Perot etalon formed by the 18 μm-thick active layer itself. Each of these peaks contains several thin peaks (linewidth below 0.1 nm, limited by our spectrometer resolution) corresponding to the modes of the cavity (see inset in Figure 2). Inserting an additional Fabry-Perot filter allowed single-peak operation,[18] whereas continuous tunability over 10 nm could

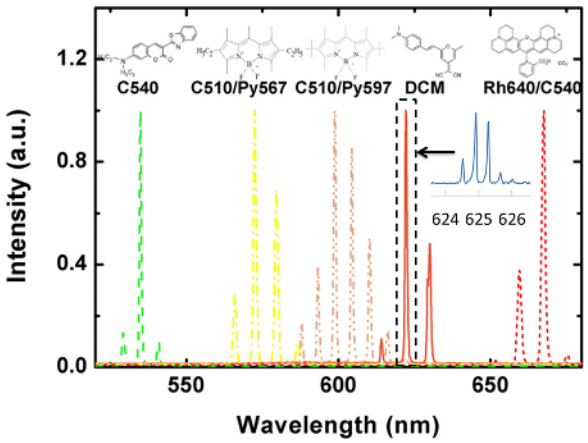


FIG. 2. Laser spectra measured from LD pumped VECSOLs with five different dyes, from left to right: C540 (green dash), Py567/C510 (yellow dash-dot), Py597/C510 (light orange dash-double-dot), DCM(orange solid line), and Rh640/C540 (red dot). Inset: high-resolution spectrum (0.1 nm) showing the structure of each peak (here for a 450 μm long cavity).

be achieved upon taking advantage of the thickness variation at the edge of the sample.[15]

In the following, the laser characterization and optimization are detailed with the DCM-based VECSOL.

Beside their interest as low cost pumping sources, diode lasers offer the advantage that pulse duration is totally user-controllable from a few ns to the CW regime. This is of utmost interest for studying organic lasers, where the laser dynamics is complex and strongly linked to the long-lived triplet state population, causing triplet-triplet absorption and triplet-singlet quenching that affect the maximum pulsewidth obtainable from an OSSL.[19]

Figure 3 shows measurements of the VECSOL temporal dynamics when operating with pump pulse widths of 50 ns, 100 ns, 200 ns, and 500 ns.

The clearly visible delay between the onsets of pump and laser pulses is closely related to the oscillation build up time and therefore depends on the cavity length, the transmission of the output coupler, and the pump power density. This large delay can be well accounted by solving Statz-DeMars coupled population equations, as detailed in Ref. 16 in a slightly different case under laser pumping, and is a salient feature of VECSOLs, due to the fact that the active medium thickness represents only a tiny fraction of the cavity length. In Figures 3(a)–3(d), pump and laser pulses are displayed for various pump pulse duration. A typical relaxation oscillation is observed at the beginning of the laser pulse. For long pump pulses (Figs. 3(b)–3(d)), the laser intensity vanishes during the pump pulse, as a consequence of the slow increase of the triplet state population. Those results show that the maximum pulsewidth of a DCM-based VECSOLs is around 100 ns (FWHM) and is limited by triplet population buildup, as also observed in Ref. 19.

The variation of the laser slope efficiency (slope of the laser pulse energy versus the incident pump pulse energy curve) with pump pulse duration is plotted in Figure 4. When a 20-ns pump pulse is used, the efficiency is only 2.5%, as the laser pulse starts only at the very end of the pump pulse. The laser slope efficiency increases with the pump pulse duration and reaches a maximum value of 11%

This article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: http://scitation.aip.org/termsconditions. Downloaded to IP: 194.254.165.177 On: Thu, 05 Feb 2015 17:13:52

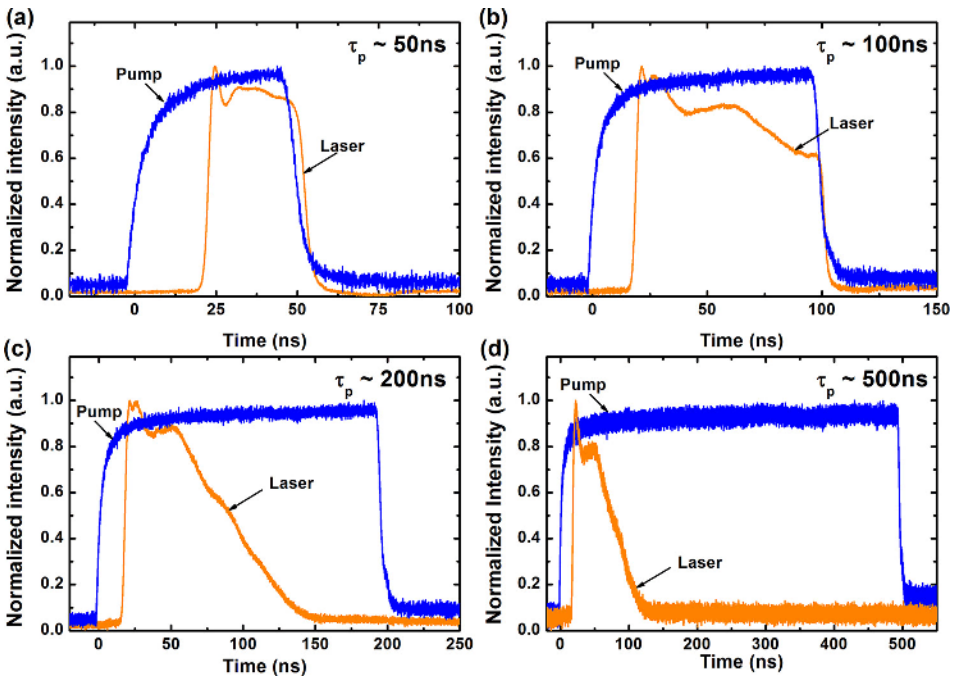


FIG. 3. Temporal profile of 1%-DCM VECSOL (orange line) pumped with varied pump pulse durations (blue line): (a) 50 ns; (b) 100 ns; (c) 200 ns; (d) 500 ns. An output coupler with a transmission of 3% and a peak pump power density of 132 kW/cm^2 were used in the experiment.

(corresponding to a quantum slope efficiency of ~16%) with a pump pulse duration of 100 ns, and then decays due to the triplet population buildup.

Another factor playing a key role for power extraction in lasers is the choice of the transmission of the output coupler.[13] Whereas every laser cavity has an optimal output coupler transmission (resulting from the trade-off between cavity photon lifetime and energy extraction from the resonator), this feature is not easily controlled in typical monolithic 2nd order DFB structures, where the output laser beam comes from the diffraction of the laser wave on the grating itself. In a VECSOL structure, changing the amount of output coupling is straightforward and can be done without affecting the gain properties, providing an additional degree of freedom to optimize the resonator. To this end, the input-output characteristic curves of a 1-mm long VECSOL (with optimal pump-pulse duration of 100 ns, corresponding to a laser pulsewidth of 80 ns) are compared (Figure 5) for four different output couplers having transmission of 0.5%, 2%, 3%, and 6%, respectively. As expected, the minimum pump threshold (32 kW/cm^2) is obtained using the output coupler with the lowest transmission (0.5%). The optimum coupler transmission in order to achieve the maximum pump slope efficiency of 11% is 3%; in this case, the pump density threshold is 69 kW/cm^2.

In Figure 6, the emission pulse energy is given as a function of incident pump pulse energy for two output couplers. With a single LD pumping system, the maximum pump pulse energy deposited on the VECSOL chip is 1.6 μJ in a 100 ns pulse, and a maximum emission pulse energy of 130 nJ is achieved with a 2% transmission coupler. Using the 3% transmission coupler, the maximum emission pulse energy is slightly lower (115 nJ), while it shows higher pump slope efficiency. To push the output power to its maximum, we drove two LDs with a single LD driver. The two diodes were polarization-coupled through a polarizing beam splitter to provide an incident pump pulse energy on the VECSOL chip of 3.2 μJ in a 100 ns pulse. An energy of 280 nJ is obtained with the 3% transmission coupler, and the peak power (estimated from the pulse energy over FWHM of laser pulse duration) is around 3.5 W. Beam quality was

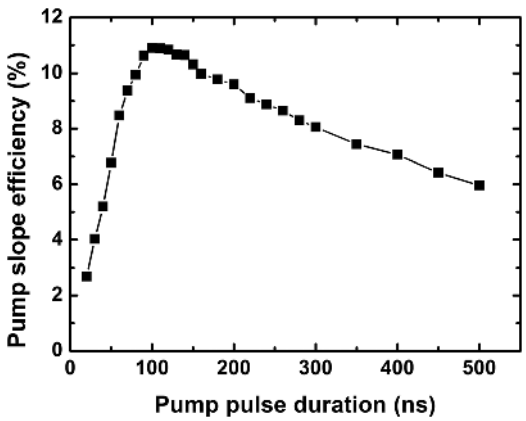


FIG. 4. Pump slope efficiency of 1%-DCM VECSOLs at varied pump pulse duration from 20 ns to 500 ns. The maximum pump slope efficiency was obtained with a pump pulse duration of ~100 ns.

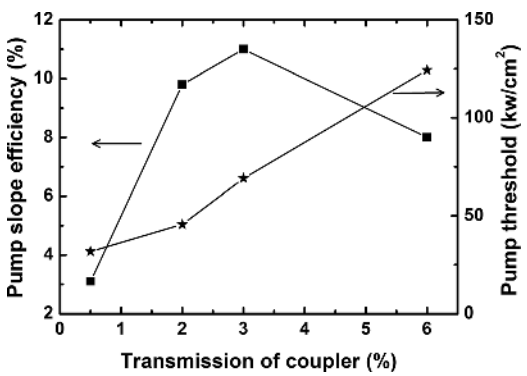


FIG. 5. Laser performance including pump slope efficiency and pump density threshold were investigated by changing the transmission of output couplers: 0.5%, 2%, 3%, and 6%.

This article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: http://scitation.aip.org/termsconditions. Downloaded to IP: 194.254.165.177 On: Thu, 05 Feb 2015 17:13:52

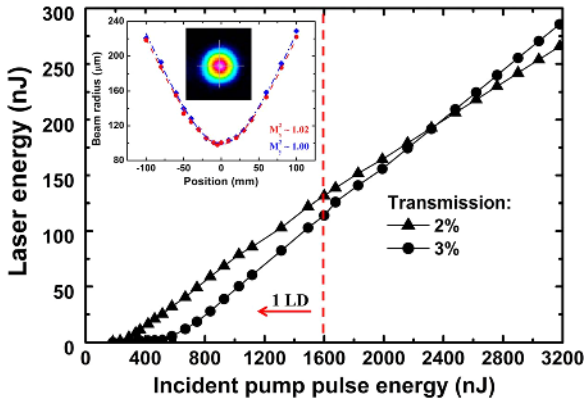


FIG. 6. Input-output characteristic of 1%-DCM VECSOL, with 1 LD (below 1.6 μJ) and 2 polarization-coupled LDs (above 1.6 μJ.) as the pump. Inset: spatial profile of the output beam and its evolution along the emission direction, yielding $M^2 \sim 1$ in both transverse directions (diffraction-limited output.)

quantified by measuring the M^2 factor, shown in the inset of Figure 6. The LD pumped VECSOL emits a diffraction limited beam with $M^2 \sim 1.02$. A typical image of the TEM_{00} beam profile is also shown. The measured power brightness, defined as $P/(M^2)^2 \cdot \lambda^2$, where P is the peak power (in W) and λ the wavelength, is then 9.1 TW/m^2/sr at 620 nm. This figure is not easily comparable with other OSSLs, as the M^2 factor is rarely measured. However, for DFB lasers, its value is always greater than one.[20,21] M^2 values range from a few units (an astigmatic annular mode with a M^2 value as low as 2.2 has been reported in a two dimensional DFB resonator pumped by a solid-state microchip laser,[21]) to several tens (a high divergence of 5° is described for example, in Ref. 22). As a consequence, the highest power brightness (resp. energy brightness) that can be deduced (at 620 nm, with the optimistic hypothesis of a state-of-the art value of 2.2 for M^2) from the literature for LD-pumped OSSL is around 54 GW/m^2/sr (resp. 1.1 kJ/m^2/sr).[9] The herein reported power brightness of 9.1 TW/m^2/sr thus corresponds to a two-order of magnitude increase. For the energy brightness, our value of 700 kJ/m^2/sr is more than 600 times higher than the previously reported results.

Finally, photostability was investigated at fixed pump density above threshold (80 kW/cm^2). Under 100-ns long pulse pumping, the output emission decreased to half its initial value after ~1000 pulses. As VECSOLs are made of planar, uniform organic layers, it is straightforward to scan the sample (perpendicularly to the cavity axis) to enhance the lifetime. As an example, scanning a 1-in.-in-diameter sample with a 100-μm-in-diameter pump spot allows more than 8000 fresh spots to be used (with no realignment issue),[18] leading to a lifetime of 8×10^6 pulses (equivalent to 13 min operation at 10 kHz). Furthermore, encapsulation can be used since it has shown a significant improvement in the lifetime of the organic device.[1,2]

In summary, we have demonstrated diode-pumped VECSOLs that cover the visible range from 450 nm to 660 nm, by choosing proper dyes or dye mixtures. The lasing performance of diode-pumped VECSOLs was optimized by varying the pump pulse duration and the output coupler transmission. An optimum pump slope efficiency is demonstrated for 100 ns pump pulses, corresponding to a duration long enough to allow for efficient build-up of laser oscillation and short enough to avoid losses and quenching resulting from the buildup of a triplet state population. With DCM-based VECSOLs, a pump slope efficiency of 11% has been obtained with a diode pump pulse width of 100 ns. A maximum energy level of 280 nJ (3.5 W peak power), limited by the available pump pulse peak power (32 W), has been obtained with two polarization-coupled laser diodes, with a nearly diffraction limited beam. Those results pave the way toward the development of truly low-cost, compact, high-brightness tunable organic thin-film solid-state lasers at the μJ level.

The authors wish to acknowledge the Agence Nationale de la Recherche (ANR-12-EMMA-0040 "Vecspresso" Project) for funding this work.

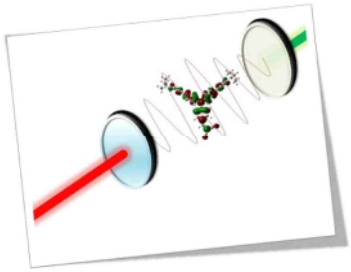
[1]S. Chénais and S. Forget, Polym. Int. **61**, 390–406 (2012).
[2]I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull, Chem. Rev. **107**, 1272–1295 (2007).
[3]X. Liu, P. Stefanou, B. H. Wang, T. Woggon, T. Mappes, and U. Lemmer, Opt. Express **21**, 28941–28947 (2013).
[4]Y. Wang, P. O. Morawska, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, Laser Photonics Rev. **7**, L71–L76 (2013).
[5]A. Rose, Z. G. Zhu, C. F. Madigan, T. M. Swager, and V. Bulovic, Nature **434**, 876–879 (2005).
[6]J. Clark and G. Lanzani, Nat. Photonics **4**, 438–446 (2010).
[7]A. E. Vasdekis, G. Tsiminis, J.-C. Ribierre, L. O'Faolain, T. F. Krauss, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel, Opt. Express **14**, 9211–9216 (2006).
[8]T. Riedl, T. Rabe, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weinmann, P. Hinze, B. Nehls, T. Farrell, and U. Sherf, Appl. Phys. Lett. **88**, 241116 (2006).
[9]S. Klinkhammer, X. Liu, K. Huska, Y. Shen, S. Vanderheiden, S. Valouch, C. Vannahme, S. Bräse, T. Mappes, and U. Lemmer, Opt. Express **20**, 6357–6364 (2012).
[10]H. Sakata, K. Yamashita, H. Takeuchi, and M. Tomiki, Appl. Phys. B **92**, 243–246 (2008).
[11]H. Sakata and H. Takeuchi, Appl. Phys. Lett. **92**, 113310 (2008).
[12]Y. Wang, G. Tsiminis, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, I. D. W. Samuel, and G. A. Turnbull, Opt. Express **21**, 14362–4367 (2013).
[13]A. E. Siegman, *Lasers* (University Science Books, 1986).
[14]S. Chenais and S. Forget, *Organic Solid State Lasers* (Springer-Verlag, 2013).
[15]H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, A. Siove, and S. Chenais, Opt. Lett. **35**, 1968–1970 (2010).
[16]H. Rabbani-Haghighi, S. Forget, A. Siove, and S. Chénais, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **56**, 34108 (2011).
[17]M. Berggren, A. Dodabalapur, and R. E. Slusher, Appl. Phys. Lett. **71**, 2230 (1997).
[18]O. Mhibik, T. Leang, A. Siove, S. Forget, and S. Chénais, Appl. Phys. Lett. **102**, 041112 (2013).
[19]Y. Zhang and S. Forrest, Phys. Rev. B **84**, 241301 (2011).
[20]G. Heliotis, R. D. Xia, G. A. Turnbull, P. Andrew, W. L. Barnes, I. D. W. Samuel, and D. D. C. Bradley, Adv. Funct. Mater. **14**, 91–97 (2004).
[21]G. A. Turnbull, P. Andrews, W. L. Barnes, and I. D. W. Samuel, Appl. Phys. Lett. **82**, 313 (2003).
[22]X. Liu, S. Lebedkin, T. Mappes, S. Köber, C. Koos, M. Kappes, and U. Lemmer, Proc. SPIE **9137**, 91370Y (2014).

This article is copyrighted as indicated in the article. Reuse of AIP content is subject to the terms at: http://scitation.aip.org/termsconditions. Downloaded to IP: 194.254.165.177 On: Thu, 05 Feb 2015 17:13:52

S.Chénais and S.Forget

"Recent advances in solid-state organic lasers"

Polymer International, Review paper, 61: 390–406 (2012)



Ce papier de revue, que nous avons été invités à produire par Springer en 2011, a été l'occasion pour nous de faire un vaste tour d'horizon du domaine et de prendre un peu de recul sur notre travail mais surtout sur celui des autres groupes. La dernière (excellente) revue sur le sujet datant de 2007 *(Organic Semiconductor Lasers, I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull, Chem. Rev., 2007, 107 (4), pp 1272–1295)*, nous avons donc comblé un petit vide qui a permis à ce papier d'être largement cité (124 citations ISI Web of Knowledge au 17/01/2017).

Cet article a également constitué la base d'un travail encore plus conséquent, la rédaction d'un ivre sur le sujet que nous avons publié en 2013 chez Springer (voir plus loin).

Received: 18 April 2011 Revised: 13 July 2011 Accepted: 20 July 2011 Published online in Wiley Online Library: 12 October 2011

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/pi.3173

Recent advances in solid-state organic lasers

Sébastien Chénais* and Sébastien Forget*

Abstract

Organic solid-state lasers are reviewed, with a special emphasis on works published during the last decade. Referring originally to dyes in solid-state polymeric matrices, organic lasers also include the rich family of organic semiconductors, paced by the rapid development of organic light-emitting diodes. Organic lasers are broadly tunable coherent sources, potentially compact, convenient and manufactured at low cost. In this review, we describe the basic photophysics of the materials used as gain media in organic lasers with a specific look at the distinctive features of dyes and semiconductors. We also outline the laser architectures used in state-of-the-art organic lasers and the performances of these devices with regard to output power, lifetime and beam quality. A survey of the recent trends in the field is given, highlighting the latest developments in terms of wavelength coverage, wavelength agility, efficiency and compactness, and towards integrated low-cost sources, with a special focus on the great challenges remaining for achieving direct electrical pumping. Finally, we discuss the very recent demonstration of new kinds of organic lasers based on polaritons or surface plasmons, which open new and very promising routes in the field of organic nanophotonics.
© 2011 Society of Chemical Industry

Keywords: organic lasers; microcavities; spasers; organic photonics

INTRODUCTION

Since the first demonstration of laser oscillation, now more than fifty years ago,[1] applications using lasers have spread to very many areas, e.g. research, medicine, technology and telecommunications. The variety of available laser sources is large and covers a wide span in terms of attainable wavelengths, output powers and pulse durations. Although they can have various aspects, lasers are always composed of three essential building blocks (Fig. 1): a gain medium, a pump source and a resonator. The gain medium can be a gas, a liquid or a solid in which amplification of optical waves occurs by stimulated emission of radiation. This fundamental process is dominant over absorption provided that a population inversion is realized, which is the role attributed to the pump source. The resonator provides feedback and defines the spatial and spectral coherence of the beam.[2]

Among the various kinds of laser materials, π-conjugated molecules or polymers are of foremost interest and form the rich family of so-called 'organic lasers'. The history of organic lasers is almost as long as that of lasers themselves: liquid dye lasers, based on solutions of π-conjugated highly luminescent (dye) molecules, were demonstrated as early as in the mid-1960s,[3] and are still today popular sources of tunable visible radiation, in spite of their cumbersome designs and the inconvenience linked to toxic solvents. Very early (in 1967) it was proposed to incorporate dyes in solid-state polymeric matrices[4] which appeared to be a promising route to build broadly tunable sources that would have the benefits of being compact, convenient and able to be manufactured at low cost. Although there is still today active research on dye-doped polymer lasers, these devices have not managed, from then up to the present, to enter the marketplace: the main reason is probably that there is a fundamental contradiction between the inherent bad photostability of organic molecules and the high cost of the pump source, in general a pulsed laser. Subsequent efforts then naturally went in the direction of improving the dye and host matrix photostability, and/or decreasing the required pump threshold intensity so that alternatives to pulsed lasers may be found. The history of solid-state organic lasers reached its turning point with the advent of organic semiconductors (OSCs), paced by the development of organic light-emitting diodes.[5] Very low thresholds could be demonstrated in thin-film-based OSC lasers; furthermore the devices turned out to be easy-to-handle and compact, while keeping all the advantages of organic materials.[6,7] The question was then whether an *organic laser diode* would be ever realized, that is, a device pumped with an injected current rather than with an optical source, in the same way as inorganic semiconductor lasers work. This issue drove considerable efforts and is still now a major inspiration route for organic laser research, although no demonstration of such a device has been reported yet.

What are the targeted applications for organic solid-state lasers? The natural playground associated with organic lasers is spectroscopy. In this case, the modest output power is not problematic, whereas the broad tunability is a strong advantage and short pulses allow time-resolved studies. The simplicity of the fabrication process makes organic sources attractive for integration into miniature spectroscopic systems. In a similar way, organic lasers are potentially useful for chemical sensing. An interesting achievement was the detection of trinitrotoluene using conjugated polymer films.[8] The mechanism is based on the observation of fluorescence quenching which results from the presence of a trinitrotoluene molecule on the polymer. Even if this detection is possible with simple fluorescence, it has been

* *Correspondence to: Sébastien Chénais and Sébastien Forget, Laboratoire de Physique des Lasers, Institut Galilée, Université Paris 13/CNRS, 99 avenue J-B Clément, 93430 Villetaneuse, France. E-mail: sebastien.chenais@univ-paris13.fr; sebastien.forget@univ-paris13.fr*

Laboratoire de Physique des Lasers, Institut Galilée, Université Paris 13/CNRS, 99 avenue J-B Clément, 93430 Villetaneuse, France

Dr. Sébastien Chénais received his PhD from Paris 11 university (Institut d'Optique) in 2002, studying thermal effects in ytterbium-doped solid-state lasers in Patrick George's group. Since 2003, he has been assistant professor at the Lasers Physics Laboratory (CNRS/Paris 13 University), working on organic photonics and laser physics.

Dr. Sébastien Forget has received his PhD in optics and photonics from the Paris 11 university (Institut d'Optique) in 2003 for his work on new solid-state lasers systems. He joined the Lasers Physics Laboratory (CNRS/Paris 13 University) in 2005 as an assistant professor. His current area of research is organic photonics, with a special focus on lasers and light-emitting diodes.

demonstrated that the sensitivity is much higher when working with lasers operating around threshold.[9] Conjugated polymers could be used in a similar way to detect specific DNA sequences or metal ions.[10,11] The easy integration of organic solid-state lasers makes them ideal sources for lab-on-a-chip sensors for biophotonics, coupled to microfluidic devices.[12] OSC lasers may also find a place in data communications. Obviously, nobody can seriously think of competing with silica optical fibres to carry optical signals for long-range communications; but conversely short-haul data transfer (e.g. in cars or fibre-to-the-home transfer) can make use of the benefits of polymer fibres, essentially because of their much lower cost. Optical amplifiers based on organic media are thus a simple and compatible technology that can be used together with polymer fibres within their transmission windows (*ca* 530, 570 and 650 nm).[13]

In this paper, organic solid-state lasers are reviewed. The reader will find several very comprehensive and top-quality reviews on this subject published during the last decade.[14–22] Therefore, this paper is not intended to be a complete survey of every aspect of organic lasing; it is instead written with the purpose of drawing a picture of the field as it appears to us at the beginning of 2011, emphasizing the latest advances and trends, particularly in the field of device physics.

This paper is structured as follows. In the next section we briefly review the different types of organic solid-state materials used for lasers, and comment on the distinction that can be made between a 'dye' and an 'organic semiconductor' from a laser physics point of view. The section after that is devoted to an overview of existing organic laser architectures, with a special emphasis on devices employing thin films. We then attempt to analyse recent research trends. Relying on papers published during the last decade, a few general tendencies can be sketched. First, the quest of the 'organic laser diode' remains a key that drives the scientific community. Many insights contributed to a better understanding of the bottlenecks caused by the supplementary losses brought by electrical excitation; surprisingly though, some claims of apparent gain or lasing action[23] under electrical excitation have been published, but they were later attributed to artefacts[24] or mistaken identification of laser action.[25] These aspects are reviewed in this paper. In the meantime, new and alternative concepts came about. Optically pumped organic lasers

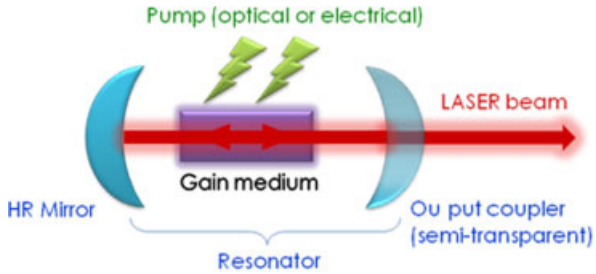


Figure 1. Essential building blocks of a laser: a gain medium, a resonator (here, in its genuine form, two curved mirrors including a semi-transparent outcoupler) and a pumping source.

ceased to be regarded as intermediate steps before achieving a future – maybe unlikely? – electrically pumped device; instead they started to be regarded as interesting devices in their own right, as far as cheap pump sources, such as diode-pumped solid-state microlasers,[26] laser diodes[27] or even light-emitting diodes,[28] could be used. In the penultimate section we highlight the recent progress made in this direction with optically pumped organic lasers, either in terms of lowering the threshold, increasing the wavelength coverage (to the deep red[29] or infrared (IR) and to the ultraviolet (UV)[30]), improving the wavelength agility, enhancing the lifetime of the devices, or improving the conversion efficiency, output power and beam quality. The final section is devoted to the newest, and maybe the most unexpected trend in the field: using organic gain media in devices that are no longer classical lasers, or 'photon lasers', but rather devices based on *quasiparticles* such as exciton–polaritons (mixing of photon states and excitons) or surface plasmons (and surface plasmon polaritons). Two recent breakthroughs illustrate this tendency: the demonstration of an organic crystal microcavity polariton laser,[31] which may open a novel path towards electrically driven lasers, and the first experimental proof of an organic-based 'spaser'[32] (i.e. surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation). The latter represents a real step forward as it breaks the supposedly 'unbreakable law' stating that the minimum size for a laser has to be half an optical wavelength. Being a truly nanometric – a few tens of nanometres in size – coherent quantum generator at optical frequencies, the spaser may play the same role in nanophotonics than the laser plays in photonics, and reconcile the length scales of electronics and optics. These recent results open very exciting perspectives in the use of organic gain media both for fundamental physics and practical applications.

MATERIALS

Overview of molecular materials suitable for organic lasing

Dye molecules dissolved in liquid solvents have been for decades the most popular scheme for organic lasers.[3] The first attempts to make solid-state organic lasers naturally consisted of using the same compounds. A dye can be defined as a π-conjugated molecule with a high quantum yield of fluorescence. It can be either neutral or ionic: typical examples are xanthenes (rhodamine and fluorescein families), coumarins, oxazines or pyrromethenes.[33] Even though a given dye molecule can be a very good light emitter in a dilute form, it will be less efficient or even completely non-emissive at high concentrations[33] because of intermolecular interactions arising between nearby molecules, an effect referred to as concentration quenching. In the solid state, a straightforward strategy to avoid quenching is to incorporate dye

 © 2011 Society of Chemical Industry

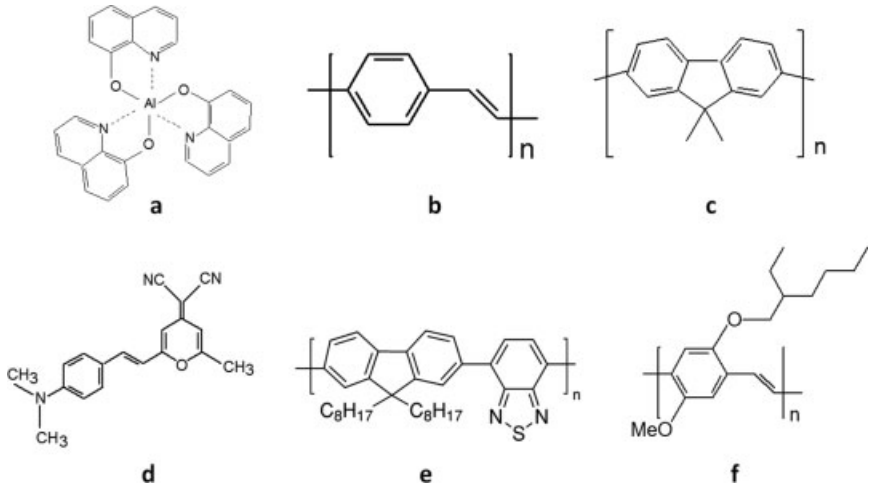


Figure 2. Chemical structure of some typical organic media used in organic lasers: (a) tris(8-hydroxyquinolinato) aluminium or Alq_3; (b) generic poly(phenylene vinylene) or PPV; (c) generic polyfluorene; (d) 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran or DCM; (e) poly[(9,9′-dioctylfluorene)-*co*-benzothiadiazole] or F8BT; (f) poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] or MEH-PPV.

molecules as dopants into solid matrices. Solid hosts can be either polymers – essentially poly(methyl methacrylate) (PMMA) and its derivatives[34] – or glasses and hybrid organic–inorganic materials prepared by sol–gel techniques.[35–38]

Also, OSCs have been identified as suitable for lasing. The term refers to their electrical semiconducting properties, although the physics of electrical conduction in organics differs notably from that of inorganic semiconductors.[39] Based on structural considerations, one can distinguish three categories of OSCs: organic crystals, small molecules and polymers.

Organic single crystals of anthracene or pentacene[40,41] resemble inorganic crystals, and their transport properties can be defined in terms of bands. In practice, the high voltage needed to get light from those crystals limits their practical interest and their difficult growth limits their lasing applications as well. In addition, high molecular-crystal packing provides high mobilities which is generally in contradiction to a high quantum yield of fluorescence.[42] Single crystals are, however, being considered for light-emitting transistors,[43] which may be of interest for organic lasers as discussed in a later section.

Small-molecule OSCs are at the origin of the astonishing development of commercial thermally evaporated organic light emitting diodes (OLEDs).[5,44] In such OSCs, which are mostly amorphous, transport occurs by hopping between localized sites, with a probability that critically depends on the orbital intermolecular overlap. Any neat film of a π-conjugated compound will then have semiconducting properties to some extent. However, the tendency to intermolecular $\pi-\pi$ stacking and dipole–dipole interactions between units lead *a priori* to severe quenching and is detrimental for lasing: many OSCs turn out to be either non-emissive or may emit fluorescence but are not suitable for lasing. Many efforts in molecular design have hence been directed towards improving the luminescence properties of OSC films. This can be done by designing molecular geometries where fluorophore units are kept apart and/or $\pi-\pi$ stacking much reduced.[45–47] Dendrimers for instance are good candidates for organic lasing: the dendrimer structure[48,49] consists of a chromophore (e.g. pyrene[50]) located in the core of a highly branched structure ended with surface groups. The core defines the optical properties such as emission wavelength, whereas the surface groups confer solubility and act as spacers to limit

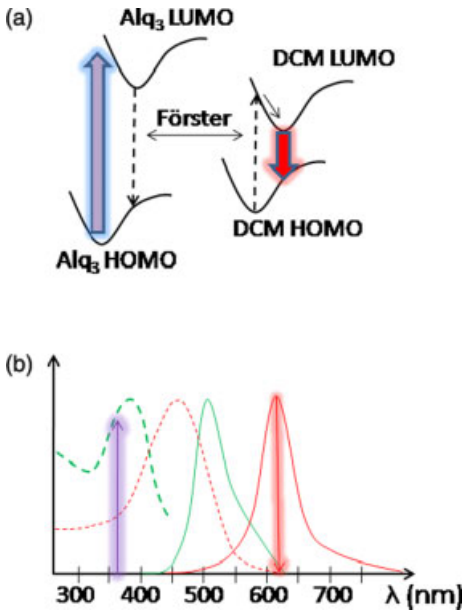


Figure 3. (a) Host–guest Förster energy transfer between Alq_3 and DCM and (b) corresponding absorption (dashed curve) and emission (solid curve) spectra. The Alq_3 host absorbs a UV pump photon and transfers its excitation through non-radiative dipole–dipole interaction to the guest; Förster energy transfer is efficient if the overlap between the emission spectrum of the host and the absorption spectrum of the guest is large. It results in a photon emission by the guest at a wavelength where the host absorption is almost zero, thus minimizing re-absorption losses.

$\pi-\pi$ stacking. Similarly, the spiro-linkage used to couple two oligomers in spiro-compounds[51–53] enables definition of a twisted geometry[54] in which the optical properties of the individual moieties are conserved. However, the easiest way to eliminate concentration quenching is still to physically separate the emissive units; it is possible, however, to give to the host an active role with guest–host systems. The archetypal example is Alq_3:DCM (Fig. 2).[55,56] In this case, the pump light is absorbed by the higher energy gap host material (Alq_3; Fig. 2(a)), which very efficiently transfers its energy to the lower energy gap guest (DCM; Fig. 2(d))

 © 2011 Society of Chemical Industry

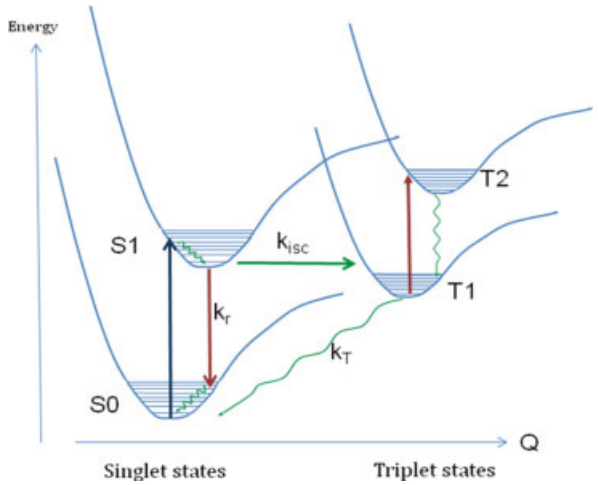


Figure 4. Energy level diagram relevant for organic dyes. Q is the configuration coordinate. In OSCs more complex intermolecular (or intrachain) interactions occur (see text). Lasing occurs on the singlet $S_1 \rightarrow S_0$ transition, where stimulated emission (SE) can efficiently shunt the radiative spontaneous emission occurring with a rate k_r. Even though it occurs at a slow rate when spin–orbit coupling is weak, intersystem crossing (ISC) causes triplet states T_1 to be generated from S_1 states. Since their (non-radiative) decay rate k_T is small, they accumulate until they totally hinder SE through a dipole-allowed efficient $T_1 \rightarrow T_2$ absorption (triplet absorption), or through a non-radiative energy transfer between a molecule in state S_1 and another in state T_1 (singlet–triplet annihilation).

through a Förster mechanism[57] (Fig. 3). Compared to DCM doped into a passive matrix (like PMMA), the host–guest structure enables a much higher absorption of the pump; the material obtained is furthermore able to transport charges through Alq_3. Finally, the Stokes shift between absorption and emission wavelengths is increased, which consequently reduces self-absorption (i.e. re-absorption of the emitted laser light).

The other major category of semiconducting organic molecules is formed by conjugated polymers.[58] Conjugated polymers can exhibit high photoluminescence yields even in the solid state. Lasing has been demonstrated in a large number of such macromolecules, especially in poly(phenylene vinylene) (PPV)[18,59,60] and polyfluorenes[61,62] (Figs 2(b) and (c)). While it is generally difficult to make homogeneous blends of polymers, host–guest systems composed of two polymers have been recently investigated for laser action, e.g. based on MEH-PPV doped into F8BT[63] (Figs 2(e) and (f)).

Recently, new materials have emerged as good candidates for organic lasing: this is the case for liquid crystals,[64] whose self-organized structure forms photonic bandgaps that can be exploited for lasing. The gain unit can be a classic dye incorporated in the structure or it might be the liquid crystal itself.[65] A more exotic lasing material was recently reported by Gather and Yun, who realized a single-cell 'living' laser,[66] in which the gain medium is green fluorescent protein, a well-known imaging tracer in biophotonics. In addition to its future possible applications in bioimaging, it presents some new and intriguing aspects, such as the fact that the cell remains alive during laser operation, and the (hypothetical) possibility of creating a biological self-generating and self-healing laser medium.[67]

Photophysical properties relevant for laser action

Many photophysical aspects of π-conjugated systems are relevant for lasing. Conjugated organic molecules are intrinsically four-level systems (Fig. 4). The excited state (or manifold) S_1 and the ground state S_0 are both coupled to a multitude of vibronic states: the absorption line is between the ground state of the S_0 manifold and a vibrational high-lying state of the S_1 manifold, while the laser transition occurs between the lowest-energy vibrational state of the S_1 manifold and one of the vibrational states of S_0. This four-level system guarantees low-threshold lasing since no minimum pump power is required to achieve population inversion, provided that the lower level of the laser transition is above the ground state by several times kT.[68] An important aspect related to lasing is the presence of triplet states (Fig. 4). Molecules in the first singlet excited state S_1 may flip their spin through intersystem crossing and end up in the T_1 triplet state, generally lower in energy, where they can accumulate because of a high triplet-state lifetime. Unfortunately, the $T_1 \rightarrow T_2$ absorption band is very broad and overlaps the singlet fluorescence emission band.[69] Hence, solid-state organic lasers can indeed only emit *short pulses* (in contrast to liquid dye lasers which can run in continuous-wave mode because the circulation of the fluid allows continuous refreshing of the medium). Recent reports have shown the termination of lasing a few nanoseconds[63] after pump turn-on in polymer host-guests systems or after a few tens of nanoseconds[70] in small-molecule lasers in the case of long-pulse pumping: these aspects are essential in the context of electrical pumping and are reviewed in more detail in a later section.

Absorption cross-sections (σ_{abs}) in organics are among the highest of all laser media, typically of the order of 10^{-16} cm^2. In a neat small-molecule thin film of molecular density $n \approx \rho \times N_A/M = 1.3 \times 6.10^{23}/460 \approx 10^{21}$ cm^{-3} (where ρ is the film density, N_A the Avogadro number and M the molar mass, numerical values here are those of Alq_3[71]), incident light will be absorbed over a typical length scale of $L_{abs} = (\sigma_{abs} n)^{-1} \sim 100$ nm. A first consequence is the possibility to make very thin devices, with a strong impact on resonator design (discussed in a later section). A subsequent point is the correlated high gain: as stimulated emission cross-sections and absorption cross-sections are linked and of comparable magnitude, very high optical gains are possible in organic media (gain cross-sections of *ca* 10^{-15} cm^2 are reported in conjugated polymers[72]).

Another remarkable feature of organic molecules is their very broad fluorescence spectra, leading to a possible tuning of the emission wavelength (achieved, for instance, by using a dispersive element added inside the laser cavity[73]), and making them capable of ultrashort pulse generation.[74] Furthermore, it is relatively easy to modify the emission spectrum by changing the chemical structure, giving birth to a wide range of materials emitting from the near-UV to the near-IR, in contrast to inorganic semiconductors where the emitted wavelength is limited by the available materials and lattice-matching restrictions. There are several strategies to chemically tune the emission of a given molecular unit. For instance, one may vary the effective conjugation length, i.e. the average size of the π-orbital cloud on the molecule or the segment, which basically defines the colour in the same way as the size of a quantum dot relates to its spectrum.[75] An archetypal example is given by the polyacene series, where the adjunction of phenyl rings from benzene to pentacene leads to a red-shift of the absorption spectrum.[76] Another interesting way of chemical tuning consists of altering the strength of intramolecular charge transfer, as illustrated for the unsymmetric push–pull triarylamine-based compounds shown in Fig. 5. As the strength of the electron-withdrawing group increases, a higher dipole moment arises in the excited state: when the material is in the form of a neat film or

 © 2011 Society of Chemical Industry

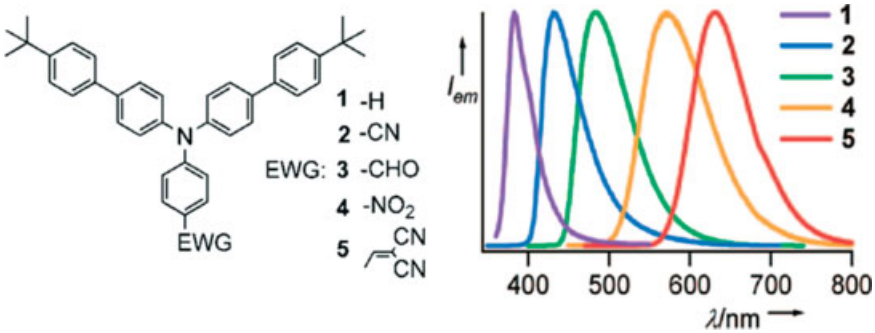


Figure 5. Left: chemical tuning by substitution of various electron-withdrawing groups (EWGs) on a triphenylamino moiety. Right: fluorescence spectra of 100 nm thick evaporated neat films. (Courtesy of E. Ishow. Reprinted with permission from Ishow *et al.*[45] Copyright 2011 American Chemical Society).

in a polar environment, the Stokes shift increases accordingly and the emission is red-shifted.

Finally, we mention that the photophysics of organic gain media will be different in neat films from that in dilute solutions, due to the importance of intermolecular interactions (see the next subsection).

It is possible to make a short list of the qualities that are required to make a good organic laser material. They pertain both to the fluorophore alone and to its environment (the host matrix for instance):

- Compounds are stable against oxygen and moisture, and photostable against pump photons (pumping at low photon energies greatly relaxes this constraint).
- The quantum yield of fluorescence, measured in the solid state, is high (low quenching, weak $\pi-\pi$ stacking, etc.).
- Losses at the laser wavelength are minimized (low re-absorption of the fluorophore and low absorption/scattering losses of the environment).
- The Stokes shift is low (reduces the fraction of pump energy converted into heat, and thus enables an increase of the conversion efficiency and photostability). Note that this requirement is in contradiction to the previous point.
- Stimulated emission cross-section σ_{em} is high (governs the local gain $g = \sigma_{em}\Delta N$, and then the pump threshold).
- A combination of low intersystem crossing rate, low triplet–triplet absorption cross-section, low spectral overlap of optical gain with triplet absorption and eventually low triplet state lifetime is desirable (all these parameters are often not known but strongly limit the repetition rate and pulse duration obtainable from optically pumped organic lasers).
- In host–guest systems based on Förster resonant energy transfer, a large Förster radius of several nanometres is desirable (good overlap of donor emission with acceptor absorption, high cross-sections, etc.).

In order to certify a given material for lasing applications, amplified spontaneous emission (ASE) experiments are often carried out to measure the optical gain, especially for thin-film devices when light can be waveguided inside the active material. The pump beam is tailored in the form of a thin stripe: when net gain is present in the film, light emerging from the edge of the stripe exhibits a spectrum much narrower than the fluorescence spectrum, often referred to as 'mirrorless lasing'. Also, the edge intensity varies superlinearly with the stripe length, and simple data processing allows extraction of the net gain: this technique is referred to as the variable stripe length (VSL) method.[46,77,78] Typical gains measured in organic gain media with the VSL technique are in the range 10^0-10^2 cm^{-1}. In conjugated polymers, transient femtosecond pump/probe experiments reveal gains that can locally increase up to 2000 cm^{-1} in ladder-type methyl-poly(*p*-phenylene)[79] or 12 000 cm^{-1} in polyfluorene.[80]

Classification of materials: dyes *versus* organic semiconductors?

Is there a way to classify these different materials (dyes in inert matrices, host–guest systems, conjugated polymers, small molecules, dendrimers, etc.) in classes that would be relevant for the laser physicist?

A first distinction can be drawn on the basis of processing techniques, leading to the differentiation between bulk gain media and thin films. *Bulk gain media* are millimetric to centimetric rods that are intended to be set in macroscopic laser cavities after being polished to optical quality;[29] the rods are fabricated by inserting an organic emitter into a monomer (such as methyl methacrylate) before polymerization[29,34] or into a glass by a sol–gel process.[81] In contrast, *thin films* are somewhat easier to implement, either through thermal evaporation or solution processing. Small molecules (including dyes) can be evaporated provided that they are neutral, while polymers are too heavy to do so. Solution processing includes techniques such as spin-coating,[82] dip-coating, doctor-blading[83] or ink-jet printing.[84] Many conjugated polymers are solution-processable, as well as small-molecule compounds, provided that they are soluble. Some insoluble polymers may be made solution-processable via, for example, side-chain functionalization or main-chain copolymerization with soluble segments. Non-conjugated polymers such as PMMA are also readily solution-processable, making dye-doped polymeric lasers also suitable for thin-film devices.

Beyond this 'technological' classification, a long-admitted distinction is traditionally made between dyes and OSCs, and it is useful to wonder what the foundations of such a differentiation are. Following Samuel and Turnbull,[22] three properties are often argued to make a division: lasing OSCs, as opposed to dyes, (i) have a high photoluminescence quantum yield even in neat films, (ii) can be processed in the form of thin-film structures and (iii) are capable of charge transport. These criteria are, however, sometimes ambiguous, as some molecules hardly fall into one category exclusively: they may have high quantum yields of fluorescence in solution (complying with the classic definition of a dye) but keep their luminescent *and lasing* properties in neat films, whereby they acquire semiconducting properties. For instance, the unsymmetric starbust triarylamine derivatives introduced by Ishow *et al.*[45] (shown in Fig. 5) exhibit quantum

 © 2011 Society of Chemical Industry

yields of fluorescence that are in the range 0.2–0.8 both in cyclohexane solution and in thin solid films, they can be used as neat films in low-threshold optically pumped lasers[85] and can also be incorporated in OLEDs in the form of 20 nm thick pure layers, proving that they are capable of charge transport;[47] they can be evaporated but are also solution-processable, for example by spin coating. Such compounds comply with both definitions of dyes and OSCs and highlight the overlap between these two classes. Historically, the dyes *versus* OSC separation was motivated by the admitted goal of achieving electrical pumping. Nowadays, many recent advances (described in the following) pertain to optically pumped devices, in which semiconducting properties are not used; in those cases making a distinction based on electrical properties seems irrelevant.

However, a distinction can still be made at the macroscopic scale of the gain medium rather than at the molecular scale, based on the occurrence of intermolecular interactions, and their influence on laser performance. In a first category, including neat films and host–guest systems (which can be identified with OSCs), exciton–exciton annihilation, exciton diffusion, photogeneration of charges and related phenomena[86–89] can quench the excited-state population, and make the photophysical description of the laser medium quite different from the simple four-level picture discussed above. This has been shown extensively in conjugated polymers,[87,90] and this is also true in guest–host systems: for instance, in the Alq_3:DCM blend, the fast laser dynamics are affected by the Förster transfer dynamics[91] as well as by quenching of the guest (DCM) singlets on photogenerated Alq_3 triplets.[70] In contrast, when an emitter is dissolved in a passive matrix, intermolecular effects are less and laser physics somewhat simpler. In that sense, the difference between dyes in optically inert matrices and OSCs can be related to the importance of intermolecular interactions for lasing properties.

LASER ARCHITECTURES

The positive feedback loop induced by the resonator is one of the basic elements of any laser system. The presence of the resonator imposes two properties on the oscillating laser field. First, it defines the allowed resonant frequencies of the laser within the gain spectrum. These longitudinal modes correspond to the cavity resonances imposed by the phase conservation after a round trip in the resonator. Second, the spatial characteristics of the output beam are also a consequence of the filtering role of the cavity: only the modes that are self-replicating after a round trip can be amplified in the structure and ultimately define the transverse pattern of the laser beam. In every laser, the oscillating condition is that the gain has to overcome the various losses during a round trip in the cavity. The choice of the resonator parameters, and especially the control of the losses in the oscillating structure, is then of foremost importance to achieve lasing. The optical cavity also acts as a beam extractor: in a simple two-mirror cavity, one of them (the output coupler) is only partially reflective in order to extract a given part of the laser energy from the cavity. The output coupler reflection coefficient controls in this way the output power of the laser beam.

Laser resonators may have various shapes and architectures, often more complex than the archetypal linear Fabry–Perot cavity or ring cavities, which are more suited to bulk laser gain media. Seminal studies of organic lasers were, however, done with liquid dyes in such macroscopic cavities.[92,93] These kinds of resonators are composed of two mirrors placed around the polymer block or a cuvette containing the organic solution. One of the mirrors is often a diffraction grating: upon simple rotation, it is possible to select which wavelength will be retroreflected into the cavity to tune the laser. These macroscopic cavities usually allow very high output energies – up to the millijoule level – usually associated with high thresholds.[34]

As highlighted in the previous section, a major advantage of OSCs and dyes embedded into polymeric matrices is their ability to be easily processed in the form of thin films of micrometric thicknesses, through cheap and controllable fabrication techniques. Small-molecule neutral OSCs may additionally be thermally evaporated, a technique that provides excellent control over thickness and optical quality. The most natural resonator geometry for thin-film organic lasers is consequently the two-dimensional planar waveguide. We will focus in the following paragraphs on those 'thin-film' lasers, and give a brief review of some of the most frequently used resonator geometries.

Waveguides

In a planar waveguide, the resonator axis is parallel to the film plane: the photons travel a long way (several millimetres) through the active medium during a round trip, leading to high overall optical gain. In this geometry, the light is waveguided in the high-refractive-index organic layer, sandwiched between, typically, a low-index substrate (glass or silica) and air. As the typical order of magnitude for an organic layer thickness is *ca* 1 μm, single-mode waveguides are easily achieved. Optical feedback can be obtained in several ways, as reviewed below.

Fabry–Perot waveguides

A convenient and low-cost arrangement used in inorganic semiconductor diode lasers to form the cavity mirrors is to cleave the semiconductor to obtain flat facets. Indeed, the crystalline structure of the semiconductor allows clean and almost perfect facets, with a reflectivity as high as 30% due to the very high refractive index of the active medium. Things are not so simple with organic materials, as the refractive index is typically two times lower, leading to a reflectivity of only a few percent. Moreover, it is technically very difficult to obtain good-quality edges with organic films because of the amorphous structure of the material.

However, Kozlov *et al.*[56] demonstrated such a Fabry–Perot resonator with a 1 mm long Alq_3:DCM layer as the active medium. As expected from the long interaction length between the laser wave and the gain medium, the lasing threshold was low (around 1 $\mu J\ cm^{-2}$) and the quantum slope efficiency remains one of the highest ever reported (70%). However, the spatial quality of the emerging beam is low and its divergence is high because of the subwavelength aperture at the end of the waveguide.

Distributed feedback lasers

A very attractive way to avoid the 'facet drawback' together with increasing the mirror reflectivity is to use diffractive structures. In this case, a periodic diffractive grating is used to provide feedback with a very high efficiency for a given wavelength range. These gratings can be easily integrated onto planar waveguides and thus avoid the need for cleaved facets. In such structures, the high reflection coefficient ensured by the periodic grating is combined with the potential long interaction between the laser wave and the gain medium to ensure low-threshold lasing. One can classify the periodic surface corrugation into two categories, namely distributed Bragg resonators (DBRs) and distributed feedback (DFB) structures.

 © 2011 Society of Chemical Industry

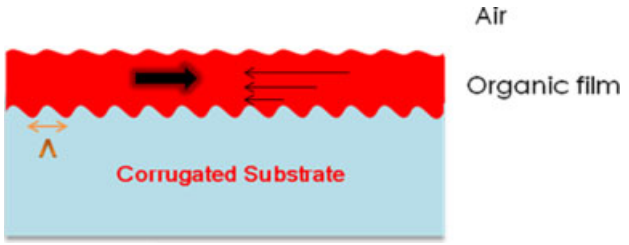


Figure 6. Possible structure of a DFB laser where the organic film is deposited on a pre-corrugated substrate with a modulation period given by $\Lambda = m\lambda/2n_{\text{eff}}$. The light propagating from the left is scattered by the corrugation, and the diffracted waves interfere constructively in the opposite direction, creating a counter-propagating wave.

A DFB laser consists of a thin active layer deposited onto a corrugated substrate. The light propagates in the waveguide and is scattered by the periodic corrugation. If the scattered waves combine coherently, a Bragg wave is created in a new direction (Fig. 6). The full description of such a mechanism requires the use of coupled mode theory and has been described by Kogelnik and Shank.[94] For a given period of modulation, only a given set of wavelengths will correspond to constructive interferences in the direction opposite to the incident wave and leads to the feedback required for laser operation. The bandwidth (or width of the 'stop band' around the central Bragg wavelength) is related to the modulation depth. The central Bragg wavelength is given by the Bragg condition

$$m\lambda_{\text{Bragg}} = 2n_{\text{eff}}\Lambda \quad (1)$$

where λ_{Bragg} is the wavelength of the laser light, Λ is the period of the corrugation, m is an integer representing the order of the diffraction process and n_{eff} is the effective refractive index of the waveguide. For first-order diffraction process ($m = 1$), we obtain $\Lambda = \lambda/(2n_{\text{eff}})$. An issue encountered with such a structure is light extraction through highly reflective Bragg mirrors, together with the high divergence due to the small transverse size of the waveguide. To circumvent both problems, a second-order grating ($m = 2$) is of particular interest. Indeed, in this configuration the resonant wavelength is $\lambda = n_{\text{eff}}\Lambda$. The grating diffraction condition for this order means that some light is diffracted perpendicular to the waveguide plane, leading to surface emission[60,62] (Fig. 7(a)). Such second-order structures can provide an efficient way to extract the light from the cavity, even if second-order gratings typically lead to a higher lasing threshold compared to first-order gratings.[95,96]

Simple one-dimensional DFB organic lasers have been reported in a huge set of materials (both polymers[27,60,62,97] and small molecules[26,50,98–101]) covering almost all the visible spectrum. Another advantage of DFB lasers is that their wavelength can be relatively easily tuned by changing the thickness of the organic layer (hence the effective refractive index) or the period of the modulation (as discussed in a later section). The concept of DFB lasers can also be extended to two-dimensional systems. This type of periodic structure (where either the thickness or the refractive index is modulated in two dimensions) is referred to as a two-dimensional photonic crystal structure.[102,103] There is a growing interest in such structures, with square, hexagonal or circular concentric geometries. In such resonators, optical feedback is applied in several directions in the plane of the film. This opens the way toward photonic bandgap engineering where the spectral and spatial characteristics of the laser beam can be controlled with a high degree of accuracy. For example, it has been demonstrated by Samuel's group that a clear enhancement of the spatial beam quality can be obtained through the use of two-dimensional DFB structures[104–106] (even if the far-field pattern generally follows the grating geometry, for example forming a cross in a square-lattice photonic crystal or an azimuthally polarized annular profile in the case of a 2D DFB structure[106]) together with an important decrease of the threshold.[105]

DBR lasers

One potential difficulty with a DFB structure is that the thickness modulation can induce incoherent scattering associated with surface irregularities brought by the patterning process, and consequently a high level of losses. Lower threshold can be obtained through the use of so-called DBR geometries.[107] The term usually applies to a stacking of quarter wavelength layers with alternating high and low indices (in dielectric mirrors for examples). The same principle could be applied in the waveguide plane by corrugating the layer with a periodic pattern with a half wavelength period. The laser then consists of an organic waveguide in which two outer areas are nanopatterned to ensure Bragg reflection[46,108] (Fig. 7(b)). Each of the corrugated areas acts as a Bragg mirror, and reflects light for the chosen wavelength. The advantage of such a structure is that the gain medium located between the mirrors remains uncorrugated, which limits losses induced by scattering.

Microcavities

Organic vertical cavity surface-emitting lasers

Another natural arrangement for an organic laser, inspired by stacked OLEDs, consists of a planar sandwich of the organic material between two mirrors to form a Fabry–Perot microcavity

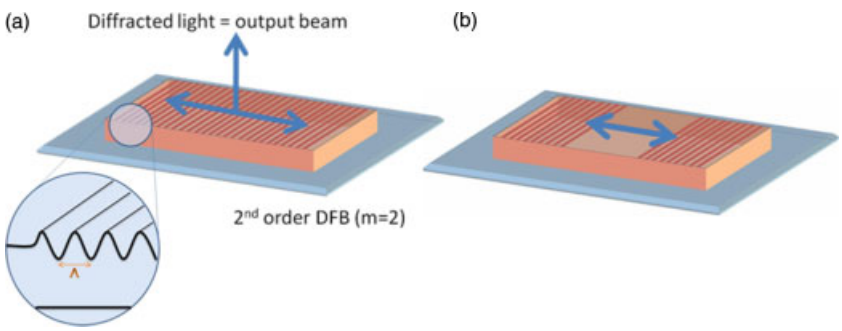


Figure 7. (a) DFB structure directly engraved onto a polymeric film. If $\Lambda = \lambda/n_{\text{eff}}$ (second-order grating, $m = 2$) then a diffracted beam (first diffraction order) is emitted in the direction perpendicular to the film plane. (b) DBR structure with no corrugation between two Bragg mirrors.

 © 2011 Society of Chemical Industry

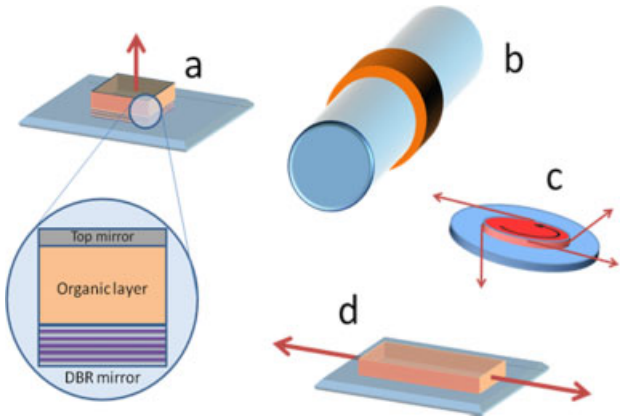


Figure 8. Various resonators used for organic lasers: (a) vertical Fabry–Perot microcavity; (b) microring resonator; (c) microdisc resonator; (d) planar Fabry–Perot waveguide.

in the vertical direction (resonator axis perpendicular to the film plane; Fig. 8(a)). This kind of configuration has already been successfully used for crystalline solid-state lasers and for inorganic diode lasers which are known as vertical cavity surface-emitting lasers (VCSELs). The organic VCSEL (OVCSEL) geometry was the one used by Tessler *et al.*[6] to demonstrate optically pumped organic lasing in PPV. Using a highly reflective broadband DBR mirror and a partially transmitting silver mirror as an output coupler, very high quality factor Q could be achieved.[109] The 100 nm thick PPV layer was simply spin-coated onto the DBR mirror and the silver layer was evaporated on top. Only a few longitudinal modes are supported by a microcavity, and when the pump power exceeds the lasing threshold (200 μJ cm^{-2} in this case), a single mode dominates the emission spectrum of the laser. Following this pioneering work, several planar microcavities with various organic media were reported. The microcavity Q-factor (and thus the lasing threshold) can be improved by sandwiching the polymer between two DBR mirrors,[110] or by directly growing the top DBR mirror at low temperature onto the polymer.[111] Another option is to change the lasing medium to use small molecules instead of polymers. Lasing with the archetypal Alq_3:DCM blend in DBR–metal[109] or DBR–DBR[91] microcavities was reported. Recently, Sakata and Takeuchi[112] realized such a microcavity laser with a cheap and compact UV laser diode as a pump source.

Microrings, microdiscs and microspheres

The easy processing of organic materials allows for the realization of new geometries that are impossible to obtain with classic inorganic semiconductors. A first example is the microring laser, where a polymeric film is deposited around an optical fibre or even a metallic wire[113] (Fig. 8(b)). This can simply be achieved by dipping the fibre into a solution of the polymer.[114] The waveguide created around the fibre forms a ring microcavity where the light bounces through total internal reflections on the interface between the polymer and the surrounding medium. As the diameter of the fibre is typically around several micrometres, the light travels through a long path to make a round trip, which is associated with a complex mode pattern, mixing whispering gallery modes and waveguide modes.[115] As a consequence, very low thresholds can be achieved with such structures[116] (*ca* 1 μJ cm^{-2}). The pumping of these lasers can be done transversally or through the core of the fibre, leading to a more uniform pumping pattern.[117]

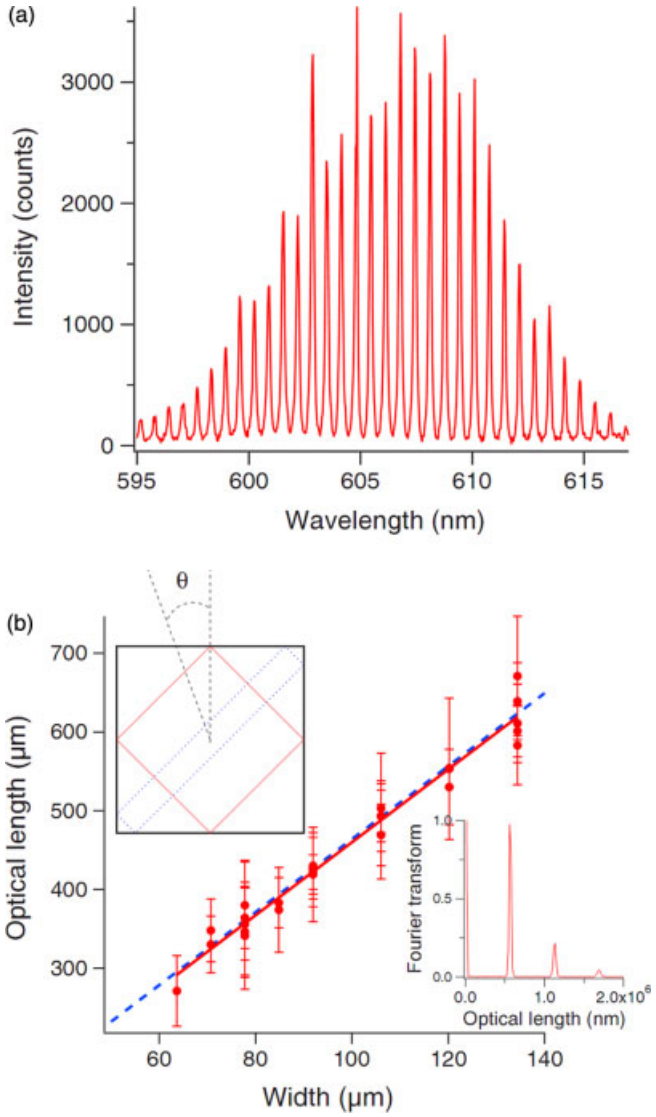


Figure 9. (a) Optical spectrum obtained from a square-shaped PMMA : DCM microlaser (square width $W = 150$ μm).[119] (b) Fourier transform (inset) of the spectrum allows one to infer directly the length of the periodic orbit, which, as expected, is found to vary linearly with the square dimension W. (Reprinted with permission from Lebental *et al.*[119] Copyright 2011 American Physical Society).

In a similar way, microdisc lasers[19,116] can be realized by lithographically patterning and etching an organic film to form circular discs of several micrometres in diameters (Fig. 8(c)). The microdisc supports whispering gallery modes comparable to those observed in microring lasers, but also possible Fabry–Perot resonances. With more complex shapes[118] (squares, pentagon, stadiums, etc.) a wide variety of mode patterns are possible, which offers a tool to study quantum chaos or chaotic lasing. The regular comb-like spectrum obtained even with complex shapes enables one to infer the dominant periodic orbits in such structures[119] (Fig. 9).

Finally, the microsphere structure[120] is the three-dimensional generalization of the microdisc. It can be formed by superimposition and melting of several microdiscs on a lyophobic surface to form droplets. A common property shared by these geometries is the 'messy' output, since light is emitted in many radial directions.

 © 2011 Society of Chemical Industry

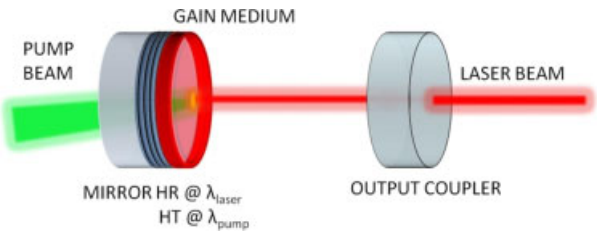


Figure 10. Schematic of a VECSOL.[121] The left-hand mirror is highly transparent (HT) for the pump wavelength and highly reflective (HR) for the laser radiation. The radius of curvature and reflectivity of the output coupler are optimized to yield the highest output energy in a single transverse mode.

This unusual output may be tailored upon adjusting on the shape of the resonator.[118]

Vertical external cavity surface-emitting organic laser (VECSOL) concept

A major drawback shared by DBR/DFB, microdisc/ring and microcavity organic lasers is the asymmetric and/or highly diverging profile of the output beam, which strongly limits the potential applications of such laser sources. In contrast, circular and diffraction-limited beams (i.e. with the minimum beam divergence obtainable from a beam of given transverse size, governed by diffraction laws) can be obtained with external bulk resonators using dye-doped polymer blocks, but at the expense of compactness and with longer and more complex fabrication processes than organic thin films. A recently demonstrated strategy to obtain a diffraction-limited circular output beam from an organic thin-film laser is the VECSOL,[121] which is the organic counterpart of the inorganic vertical external cavity surface-emitting laser.[122] A VECSOL is composed of a plane mirror coated with a thin film of the organic material and a remote concave mirror to close the cavity. The macroscopic (up to several centimetres) cavity defines the spatial geometry of the laser mode and gives rise to a TEM_{00} diffraction-limited transverse profile (Fig. 10). This laser architecture also leads to record optical conversion efficiency for thin-film organic lasers (more than 50% has been reported[123]) together with respectable output energies ($>30\ \mu J$). This contrasts with the relatively low slope efficiencies obtained with DFB structures (usually a few percent or less).

PROSPECTS FOR ELECTRICAL PUMPING

Soon after an optically pumped organic solid-state semiconductor laser was demonstrated in 1996,[7] an electrically pumped organic laser, or 'organic laser diode', became an important breakthrough worth targeting, potentially opening the way to a new class of extremely compact, tunable, cheap, flexible lasers: it remains today a hot topic as no such organic laser diode has been reported yet. In 2000, Schön *et al*.[124] reported such an achievement in a tetracene crystal, but this paper (and others by the same author) was later retracted,[125] a story which unfortunately entered the history of scientific misconduct rather than the history of laser breakthroughs. Other claims of electrically driven stimulated emission have been reported: Yokoyama *et al*.[126] observed a spectral narrowing of the edge emission of an OLED as well as an intriguing superlinear dependence of the emission on the electrode length, which was attributed to the presence of stimulated emission. Tian *et al*.[24] observed the same features but suggested that a misalignment of the collecting optics could be the reason for the observed superlinear dependence instead of gain. In both cases, the spectral narrowing can be well accounted for by a resonant leaky mode at the cut-off frequency.[126] Another intriguing claim of lasing with an unrealistically low threshold under electrical pumping in a microcavity OLED was reported by Liu *et al*.[23] Those recent reports, however, are probably not lasing, as shown and discussed by Samuel *et al*.[25] It can be added that stimulated emission has been claimed[126] under continuous-wave excitation, which is a strong indication against lasing: continuous-wave operation under optical pumping would actually be quite a breakthrough in itself (such a report by Nakanotani *et al*.[127] is questionable for the same reasons and is probably only due to a resonant leaky mode).

The challenges to realize direct electrical pumping of an organic laser device are numerous and complex,[70,128,129] and are much better understood now than 15 years ago. Unfortunately, the astonishing progress made in OLED technology in the past 10 years, in terms of luminance and efficiency, is not straightforwardly transferable to organic lasers. A good illustration of a breakthrough for OLEDs that is not useful for lasers is triplet energy harvesting through the use of phosphorescent materials.[130] This new class of materials led to an approximately fourfold increase of efficiency as 75% of the excitons created by carrier recombination are triplets. However, phosphorescence is not suitable for lasing (at least attempts to observe ASE in highly efficient phosphorescent emitters $Ir(ppy)_3$ or $Btp_2Ir(acac)$ have failed[131,132]) since the excited state $T_1 \rightarrow T_n$ ($n > 1$, a dipole-allowed transition associated with high absorption cross-sections σ_{T-T}) absorption band spectrally overlaps the $T_1 \rightarrow S_0$ emission band, associated with low stimulated emission cross-sections.

The key difference between an OLED and a laser is that lasing requires net gain (i.e. light amplification surpassing all kinds of losses, due to both the material and the environment), whereas fluorescent emission is a linear threshold-less phenomenon: because π-conjugated systems have short excited-state lifetimes (a few nanoseconds), a high exciton recombination rate will be required to run a laser, much more than in a standard operating OLED. It is instructive to seek an estimation of what would be the current density threshold of an organic laser diode if the losses were the same as in an optical pumping configuration. Starting from optically pumped DFB laser data, a value of *ca* 100 A cm^{-2} can thus be obtained: this estimation was obtained from a DCM : Alq_3 active medium[133] sandwiched between two cladding layers of Alq_3, as well as from a PPV polymer laser.[21] Importantly, this figure has to be understood as a *lower limit*. Indeed, higher current densities of the order of kA cm^{-2} have been achieved in pulsed OLEDs[134] or in light-emitting field-effect transistor (LEFET) devices[135] without ever observing lasing, and values as high as 128 kA cm^{-2} have been reached in a thin film of copper phthalocyanine.[136] This makes clear that electrical driving brings extra losses, due to the presence of metallic electrodes, and also because of absorption and quenching attributed to charge carriers (polarons) and triplet excitons. We briefly review these aspects below.

First, the electrodes used for electrical injection are problematic. The lowest thresholds in optically pumped devices have been obtained with waveguide lasers (such as DFB lasers), because they enable a long interaction with the gain medium, and are consequently a natural design choice for a future organic laser diode. However, the guided mode leaks outside the high-index active part and overlaps with the absorbing metallic electrodes, a feature which is amplified by the fact that all organic films tend to

 © 2011 Society of Chemical Industry

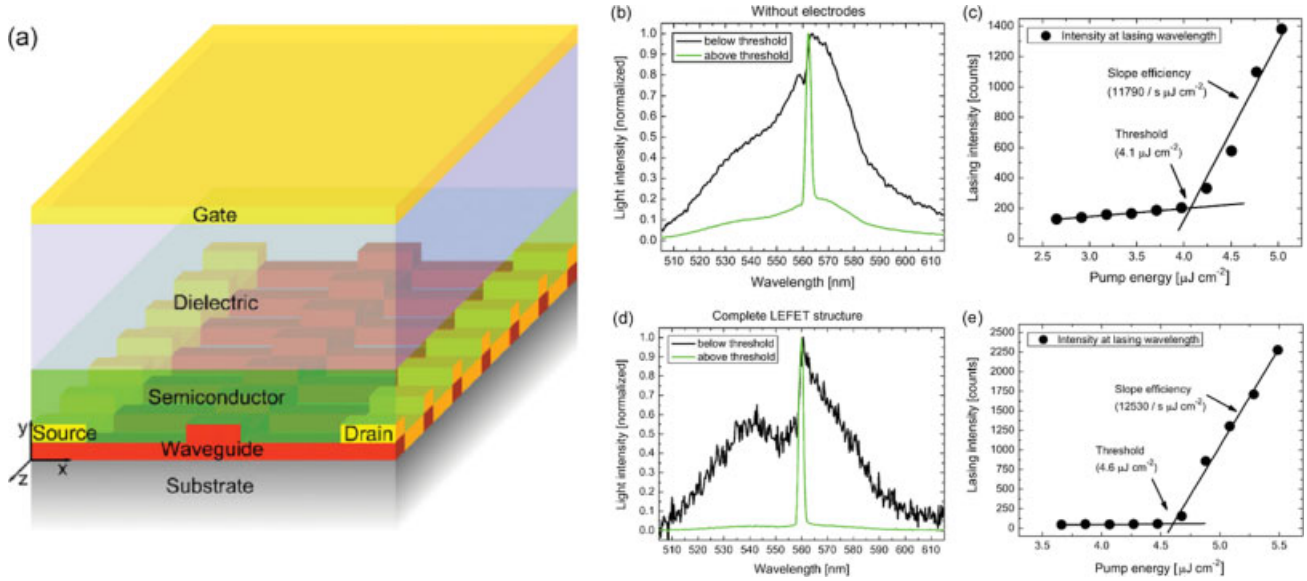


Figure 11. (a) LEFET structure incorporating a DFB grating for lasing applications. Spectra and laser curves of the structure (b, c) without and (d, e) with electrodes. (Courtesy of Henning Sirringhaus. Reprinted with permission from Gwinner *et al.*[148] Copyright 2011 John Wiley and Sons).

have similar refractive indices, not helping optical confinement. As a result, the threshold is greatly increased, as has been shown by optically pumping a structure with passive metallic contacts.[137] It is possible to carefully design the contact geometry so that the overlap between the optical mode and the electrodes is reduced as far as possible,[138] for instance by putting the contacts in the node of a TE_2 waveguide mode,[139] by using thick charge-transport conducting polymers to keep the mode away from the electrode[140] or by using transparent conductive oxides for both electrodes.[141,142]

The second and troublesome source of losses associated with electrical pumping is the presence of the charge carriers themselves (polarons) which have broad absorption bands overlapping the emission and can then absorb laser photons or quench singlet excitons.[143] Little quantitative information has been available up to now about polaron absorption: Rabe *et al.*[144] made a precise and unambiguous measurement of a polaron absorption cross-section in a hole-transporting spiro-bifluorene compound and found a low value ($\sigma < 2.6 \times 10^{-18}$ cm^2 between 560 and 660 nm), confirming the idea that polarons more certainly interact through polaron–exciton quenching[86] than through direct photon absorption. Both the electrode and the polaron issues are in fact directly related to the low mobility of OSCs. Indeed, the mobilities of amorphous OSCs are in the range 10^{-5}–10^{-2} cm^2 V^{-1} s^{-1}, which means that achieving a high current flow will mobilize a high number of polarons. A low mobility also means a high resistivity, so that electrodes must be set close to each other to provide a high electric field. A promising laser architecture in this context is the organic LEFET (OLEFET),[145] which shows potential for solving the electrode and polaron problems simultaneously. The key idea is that the field-effect mobility is higher than the bulk mobility measured in a planar OLED structure,[146] so that higher current densities can be obtained (values in the region of several kA cm^{-2} have been reported in OLEFETs[135,147]). This configuration also makes it possible to position the emission zone far away from the metallic contacts. Recently, optically pumped lasing was demonstrated in a LEFET structure with a DFB grating.[148] The structure and the lasing results are detailed in Fig. 11. Although OLEFETs are now able to outperform the equivalent OLEDs,[149] no laser action has been shown yet.

The presence of triplet excitons is the third impediment towards organic laser diodes, and it is certainly the most difficult to overcome. Triplets are more abundant than singlet excitons under electrical excitation: first, because of the 3 : 1 unfavourable creation probability ratio; second, because their much longer lifetime (of the order of milliseconds[150]) makes them pile up, at least in a long-pulse or high-repetition-rate regime (which makes short pulses always preferable[151]). Under optical pumping, triplets are only created through intersystem crossing, and are not deleterious provided that the device is operated with short pump pulses. Triplets cause issues because they will absorb laser photons (triplet absorption (TA), meaning increased cavity loss), and/or because they will quench singlets through a Förster-type non-radiative dipole–dipole interaction referred to as singlet–triplet annihilation (STA).[70] These effects are not radically different in nature since they are both related to the triplet–triplet absorption cross-section σ_{T-T} and the spectral overlap between the singlet emission band and the triplet excited-state $T_1 \rightarrow T_n$ absorption band (the same feature that makes organics unsuitable for continuous-wave lasing). In contrast to polaron-related phenomena, triplet issues can be studied under optical excitation with long-pulse pumping. Based on the observation of complete lasing suppression a few tens of nanoseconds after pump turn-on in Alq_3:DCM and BCzVBi : CBP lasers, Giebink and Forrest[70] concluded that STA between guest singlets and host triplets was the dominant mechanism, compared in particular to TA. Lehnhardt *et al.*[63] showed conversely that STA and TA both play an important role in a polymer–polymer (F8BT–MEH-PPV) guest–host system, based on experiments revealing that lasing persists for only a few nanoseconds, regardless of the pump duration. Numerical simulations[70] led to the conclusion that, even in an ideal case where polaron quenching would be totally absent, triplets hinder lasing in a guest–host system at any current density.

As a conclusion, 15 years after the first demonstration of an OSC laser, achieving an organic laser diode seems as challenging as it was at the very beginning, but the bottlenecks are now much better understood. The additional losses brought about by electrical excitation are now well identified and are being assessed

 © 2011 Society of Chemical Industry

quantitatively. For instance, Wallikewitz *et al*.[140] achieved a direct measurement of all the current-induced losses, by measuring the impact of a current on the threshold of an optically pumped laser whose active medium is part of a working OLED: they revealed that a current density as low as 7 mA cm^{-2} increased the threshold by 15%. The LEFET idea, while not solving the triplet problem, suggests that real breakthroughs might be expected through a complete reformulation of the traditional concepts inherited from inorganic laser diodes.

RECENT TRENDS IN OPTICALLY PUMPED ORGANIC LASER RESEARCH

Facing the numerous challenges discussed above towards the realization of an organic laser diode, some have started to wonder[152] whether the future of compact organic lasers would not be instead an 'indirect' electrical pumping scheme, in the sense that charge carriers are not directly injected into the conjugated material but to a laser diode or a LED which in turn would optically pump the material. This application-driven approach reminds us what is the basic ambition for organic lasers: to become cheap, practical, compact alternatives to complex tunable laser technologies. Here, the distinction between a dye (in a polymeric or a semiconductor matrix like Alq_3) and an OSC is useless, since their different photophysical properties (discussed in a previous section) are not exploited. Below, we briefly review some recent routes explored towards the improvement of optically pumped organic lasers. All these developments may not be gathered in a single device (e.g. a low threshold will hardly be compatible with a high output energy) but all contribute to the flourishing of the field.

Indirect electrical pumping strategy: loosening the constraint on the pump source

The concept of indirect electrical pumping is to use an electrically pumped light source to (optically) pump an organic laser. This pumping light source must be cheap, compact and efficient, in contrast to expensive flashlamp-pumped Nd : YAG lasers, nitrogen lasers or titanium–sapphire lasers which have been the most widely used pump sources so far. This approach is then justified by the important progress made in solid-state coherent light sources technology. Very compact pulsed microchip solid-state lasers have hence been used for the pump,[26,106,121] leading to organic sources having the size of a small shoebox. A microchip laser remains, however, a complex light source, composed of an inorganic IR laser diode and a laser crystal coupled to a saturable absorber emitting IR light in a pulsed mode, followed by frequency conversion stages to reach the UV–blue wavelengths suitable for pumping most organic lasers. A major advance in terms of reducing costs and improving compactness was triggered by the release in 1996 by Nichia Corp. of blue InGaN laser diodes. Since then, output powers have been scaled up and have become suitable for directly pumping organic lasers.[27,108,112] Going still further in simplification, Yang *et al*. demonstrated an OSC laser pumped by an inorganic incoherent LED, creating a highly compact organic source[153] (Fig. 12). This approach opens the way towards highly integrated hybrid organic–inorganic photonics.

Lowering the threshold

The laser threshold is defined as the pumping energy where the optical gain surpasses the losses over a cavity round trip. Achieving a low-threshold laser system is a motivating goal, as

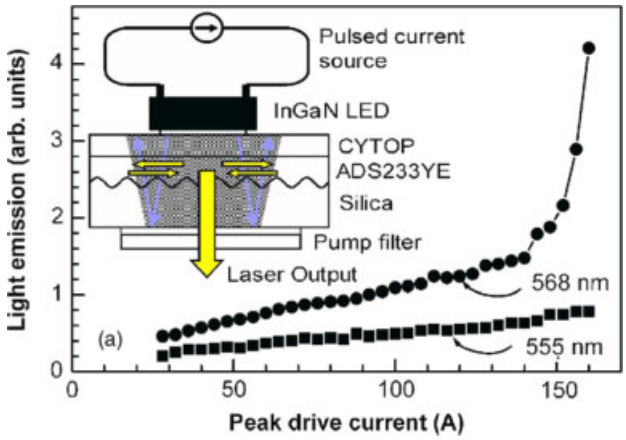


Figure 12. Performance of the LED-pumped organic laser proposed by Samuel's group. The LED was manufactured by Philips (Luxeon) and driven with short current pulses to reach lasing threshold (details in Yang *et al*.[153]). The inset shows a schematic of the device: the resonator is a second-order DFB grating. (Courtesy of Ifor Samuel. Reprinted with permission from Yang *et al*.[28] Copyright 2011 American Institute of Physics).

it improves the global electrical-to-optical efficiency and lowers the amount of pump energy necessary to drive the laser. With a long-term view, an electrically pumped organic laser would be also obviously demonstrated more easily in a low-loss structure. For a given organic material, the lasing threshold is essentially governed by the interaction length between the laser wave and the gain medium and by the quality of the cavity mirrors. DFB/DBR lasers are intrinsically low-threshold lasers: typical thresholds values for second-order DFB lasers are a few μJ cm^{-2} (Tsiminis *et al*.[154]) to tens of μJ cm^{-2},[155] but results as low as 200 nJ cm^{-2} (Kozlov *et al*.[133]) or 150 nJ cm^{-2} (Xia *et al*.[50]) have been reported for small-molecule blends and 40 nJ cm^{-2} for conjugated polymers.[9] First-order gratings have the lowest thresholds (as discussed earlier), but at the expense of a degraded output beam quality. A clever approach has been proposed to combine the low threshold induced by first-order gratings with the enhanced beam quality of second-order gratings: with such a mixed structure, thresholds as low as 36 nJ cm^{-2} were reported.[156]

Extending the wavelength coverage

π-Conjugated systems are essentially destined to emit visible light. At longer wavelengths, non-radiative decay channels compete with fluorescence, resulting in a quantum yield of fluorescence that tends to decrease with the emitted wavelength. On the short-wavelength side, blue or UV emitters suffer from a reduced photostability as small π-conjugated cores often lack rigidity, and are generally pumped with deep-UV highly energetic photons (although there has been a demonstration of two-photon pumping of a blue polyfluorene laser[157]).

Because of the large potential interest for spectroscopy, substantial efforts have been made to look for efficient UV emitters. Silafluorenes[158] or spiro-compounds[54] are good candidates for this purpose: the lowest lasing wavelength achieved to date directly from an OSC film is 361.9 nm,[159] obtained with a thermally evaporated spiro-terphenyl film. Telecommunications, biomedical applications (e.g. deep-tissue imaging) and probably in the near future plasmonics (discussed in the next section) will continue to motivate research towards efficient deep-red or IR gain materials and lasers. Lasing operation has been reported[160]

 © 2011 Society of Chemical Industry

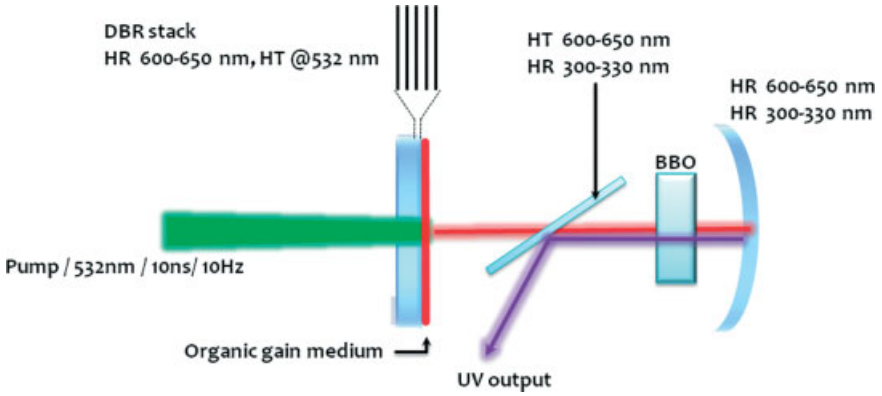


Figure 13. Tunable UV organic laser based on a modified VECSOL.[30] A nonlinear crystal of β-barium borate (BBO) is inserted inside the resonator to benefit from the high peak power. A dichroic plate in the cavity allows for the extraction of the UV beam and avoids any accelerated degradation due to the interaction between UV photons and the organic layer. (Reprinted with permission from Forget *et al*.[30] Copyright 2011 American Institute of Physics).

from 890 to 930 nm in a DFB structure, or even at 970 nm in a Fabry–Perot configuration, with a commercial dye (LDS 950) doped in a fluorinated polyimide waveguide.[161] The optical gain is low in this case (14 cm^{-1}) and the lasing threshold relatively high (600 $\mu J\ cm^{-2}$). Gain measurements have been reported at a wavelength as high as 1.3 µm in IR1051 dye[162] with a gain of 11 cm^{-1} with pumping at 1064 nm.

A radically different solution to the wavelength span limit is to use the visible radiation emitted by organic systems and to convert it into UV or IR using nonlinear optics (i.e. using the nonlinear dielectric properties of matter subjected to very intense fields to generate optical harmonics[163]). For a nonlinear process to be efficient, high peak intensities and good beam qualities (i.e. high brightness) must be achieved, which in practice makes this approach easier to implement with external resonators. Chandra *et al*. obtained tunable UV radiation of around 289 nm from a rotating pyrromethene dye plastic disc with external frequency doubling.[164] The same concept was applied by Mayer *et al*.[165] to obtain mid-IR radiation of around 9 µm from difference frequency mixing of two solid-state dye lasers emitting at 740 nm (oxazine-1) and 803 nm (rhodamine 800). Recently, this approach was used in a thin-film organic laser with the VECSOL concept presented above.[30] The authors solved the problem of low intensity (associated with thin-film organic lasers) by using an intracavity frequency doubling scheme, made possible by the open structure of the VECSOL. The proposed device is compact (1 cm long) and emits 1 µJ of diffraction-limited tunable UV monochromatic light of around 315 nm, from a rhodamine 640:PMMA active layer spun-cast onto one of the cavity mirrors (Fig. 13).

Improving wavelength agility

An important aspect that organic lasers must address for practical applications is the wavelength tunability or agility. In a microcavity laser, the emitted wavelength is directly related to the thickness of the active layer. Schütte *et al*.[166] used this property to demonstrate an Alq_3:DCM laser continuously tunable between 595 and 650 nm made possible by a wedge-shaped microcavity structure. In this structure the material was evaporated through a rotating shadow mask to a thickness varying between 180 and 1850 nm. Similarly, Rabbani-Haghighi *et al*.[121] obtained a 40 nm tunability from a VECSOL, where the spectrum is controlled by the sub-cavity formed by the active layer, making use of film thickness variations that arise naturally at the edges of a spun-cast film.

DFB or DBR lasers are easily tunable upon changing the grating pitch, but the tunability is in that case achieved by discrete steps, requiring as many gratings as desired wavelengths.[167] However, one can imagine making the pitch vary in a continuous manner, for instance by using a flexible substrate subjected to a controlled stretching. Using this principle, Wenger *et al*.[168] demonstrated a F8BT polymer laser encapsulated in a polydimethylsiloxane (PDMS) matrix with a 20 nm tuning range around 570 nm. Görrn *et al*.[169] reported a comparable tuning range in a F8BT/MEH-PPV mixture on PDMS with a superior resistance to stress-induced cracks using a self-organized corrugated PDMS sample, in which ripples are generated using a quite complex procedure allowing for a control of the pitch (Fig. 14). In DFB and DBR lasers, the emitted wavelength is also dependent on the effective refractive index of the guided mode, as shown in Eqn (1), offering another route for tuning, either by making an active nanopatterned layer with a wedged shape,[170] or by depositing the active layer onto a wedged high-index layer.[171]

Improving conversion efficiency and output power

Most reports of thin-film solid-state organic lasers emphasize the spectral narrowing or threshold measurements without giving the output power obtained. The probable reason for that is the difficulty of measuring such low output powers or energies with a generally very diverging and non-homogeneous spatial beam profile. However, in some papers this information is given, and interesting slope efficiencies are obtained. For example, in an early study Kozlov *et al*. showed a 35% conversion efficiency (ratio of output power to input power) corresponding to a 70% quantum slope efficiency in a Fabry–Perot waveguide configuration (Fig. 8(d)) with Alq_3:DCM_2 used as a gain medium.[56] The maximum output energy in this case was 0.9 nJ. Energies in the nanojoule range are typical for OSC lasers,[105,106] essentially due to a very small excitation volume. For a large number of applications, the nanojoule energy level could be sufficient anyway, as it corresponds to a watt-level peak power because of the short duration of the emitted pulses. The highest conversion efficiency was obtained recently in a VECSOL structure, where 57% optical-to-optical conversion efficiencies were obtained at the microjoule level.[123]

Improving beam quality

Beam quality (or spatial coherence) was not a topic of major interest in early reports of organic lasers. As stated in a previous section,

 © 2011 Society of Chemical Industry

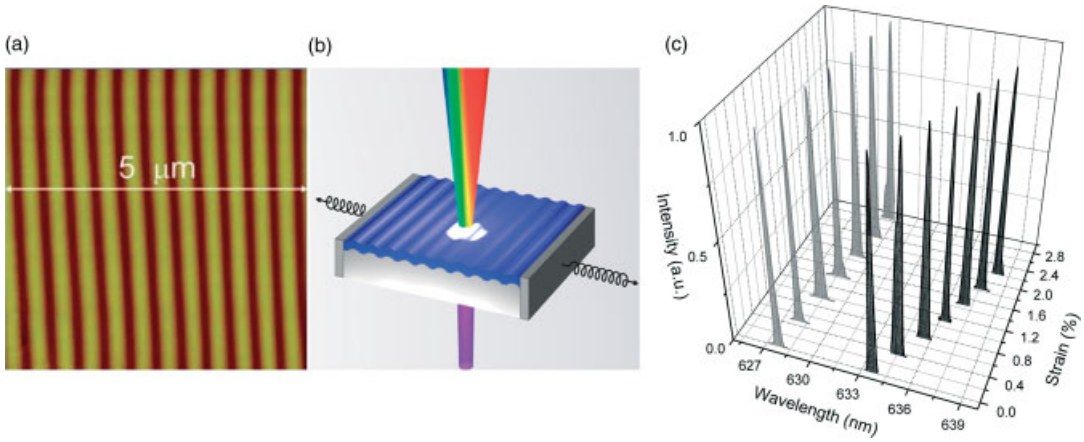


Figure 14. Example of wavelength agility of a DFB laser through controlled mechanical stretching.[169] (a) AFM image and (b) schematic of a self-organized PDMS grating used as the substrate in these experiments. (c) Example of wavelength coverage obtained *versus* applied strain in such a laser (grey and black lines compare the tunability obtained with a 'cast and cure' grating, obtained by replication onto PDMS of a wafer mater (grey), and self-organized PDMS (black); the active medium is a mixture of F8BT and MEH-PPV. (Courtesy of P. Görnn. Reprinted with permission from Görnn *et al*.[169] Copyright 2011 John Wiley and Sons).

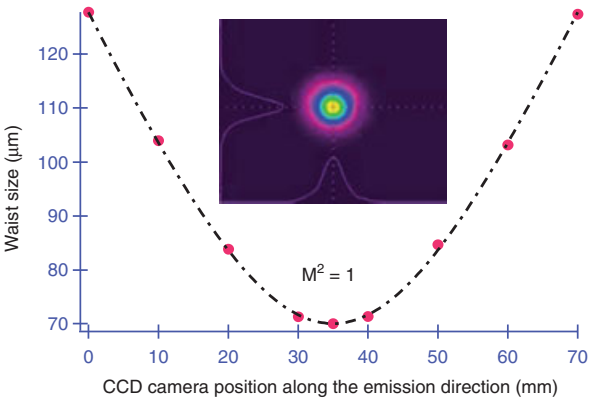


Figure 15. CCD image of the beam profile and M^2 measurement of a VECSOL[121] (M^2 is defined as the ratio of the divergence to the theoretical diffraction-limited divergence). (Reprinted with permission from Rabbani-Haghighi *et al*.[121] Copyright 2011 Optical Society of America).

the spatial beam quality is strongly dependent on the resonator geometry,[96,106] and a typical thin-film waveguide laser may have multiple outputs and not-well-defined beams. However, it is possible to obtain a single transverse mode emission: the surface emission with a DFB structure can be near diffraction limited and exhibit relatively low divergence,[104,105] even if a typical fan-shaped beam instead of a desired round homogeneous Gaussian beam is observed in 1D-DFB geometries. For edge emission, the small aperture of the waveguide as well as the poor facet quality (especially with spin-coated polymers) generally produce highly diverging and inhomogeneous beams. For vertical microcavity structures, it is relatively easy to obtain TEM_{00} emission because of the symmetry of the cavity. However, the output energy is classically very low in those devices. A promising solution to combine relatively high output energies with perfect beam quality is to use an external cavity to control the transverse geometry of the laser beam[121] (Fig. 15).

Enhancing the lifetime of devices

All organic materials tend to degrade rapidly under intense excitation. Lifetime issues have been extensively studied in the field of OLEDs, and because of improvements in encapsulating techniques and materials, lifetimes up to 10 millions hours have been interpolated.[172] Because high peak intensities (and often at short wavelengths) are required to attain threshold in organic lasers, the lifetime issue happens to be more critical than in OLEDs. Even though lifetime measurements are not given in many reports of organic lasers, which makes comparisons difficult between materials or structures, a typical maximum is found to be $10^5 - 10^7$ pulses before the emission intensity decreases by a factor of two (either with microcavities[57] or DFB structures[104,173] under vacuum). Specific encapsulation schemes can be used to enhance the operational lifetime: it has been demonstrated that a careful encapsulation can enhance the lifetime by a factor of 2500.[173] The effective lifetime can thus reach hours (depending on the repetition rate), which could be enough for several applications. Another approach is to create nanocomposite materials where the fluorescent units are incorporated into a polymer host acting as an oxygen and moisture barrier.[174] This also has the advantage of creating relatively thick self-supported 'membranes', which might be disposable and cost-effective.

IS THERE SOMETHING BEYOND ORGANIC 'PHOTON' LASERS? POLARITON LASERS AND SPASERS

In this last section, we highlight two recent results which might open totally new landscapes in the field of organic lasers. They have in common that they put into question the very foundation of a laser as a 'photon' laser. In these studies, photons are replaced by quasiparticles: either cavity exciton–polaritons or surface plasmons (SPs). While the first may be an answer to the organic laser diode problem, the second one puts organic media into the position of playing a role in the generation of optical fields at the nanoscale.

Photons in microcavities: the polariton laser

The polariton stands at the crossroads between electromagnetic and matter waves, and its coherent state is thus somewhere between a classical photon laser[1,68,175] and a Bose–Einstein

 © 2011 Society of Chemical Industry

condensate (BEC).[176–178] In an optical microcavity, this half-light, half-matter quasiparticle is the expression of the strong coupling between excitons and photons inside the cavity.[31,179–183] Consequently, the relevant eigenstates of the whole system are no longer photons or excitons, but a linear combination of both. In the limit of a vanishing photon character and at thermal equilibrium, an exciton BEC is obtained, whereas in the limit of a vanishing exciton character and a non-equilibrium situation the polariton laser is indistinguishable from a classical photon laser.[31] Observation of polaritons at room temperature is tricky because the excitonic part of the polariton dissociates when the thermal energy k_BT is comparable to the exciton binding energy. Interestingly, this binding energy is much higher with Frenkel excitons that best describe organic media than with the Wannier–Mott exciton picture, relevant for inorganic semiconductors (approximately 1 eV *versus* 10 meV): polaritons are thus more stable in OSCs. Lidzey *et al*. reported on the first observation of strong exciton–photon coupling in an OSC cavity more than a decade ago[183] and then suggested that polariton lasing was possible. The first demonstration of polariton lasing in an organic material was actually reported in 2010 in an anthracene single crystal.[31] The 120 nm thick crystal was sandwiched between two DBRs and optically pumped by a 150 fs laser. When the threshold was reached (at 320 μJ cm^{-2}, presumably lower than for a similar photon laser), a superlinear behaviour of the output emission *versus* pump power curve was observed together with a reduction of the spectral linewidth, which is said to be a clear laser signature. The spatial profile of the beam also changes to exhibit a structure of TEM_{01} shape. According to calculations, direct electrical driving of such structures is theoretically possible, opening a new exciting route to the organic laser diode.

In optical microcavities, another exotic regime was experimentally demonstrated for the first time in 2010 using dye molecules, namely a BEC of photons.[184] In a classical laser, both the state of the gain medium and the state of the light field are far removed from thermal equilibrium; in contrast a BEC of photons involves accumulating a macroscopic population of photons, which are bosons, in the cavity ground state. The challenge was to achieve thermalization with a process that conserves the number of photons, a prerequisite for BECs, whereas usually photons in a blackbody are absorbed by the cavity walls at low temperatures. Here a BEC was realized at room temperature and thermalization achieved by absorption and re-emission processes in the dye solution. The emission of the device is composed of a near-monochromatic peak around 585 nm which is much like a laser peak, with a TEM_{00} beam above a critical point. Although it is clear that this demonstration may essentially serve fundamental physics purposes, the authors say it might be useful for building coherent UV sources.

Nanoplasmonics and spasers

Plasmonics is a burgeoning field defined as the study of optical phenomena at the nanoscale vicinity of metal surfaces, and offers exciting perspectives of applications in nanophotonics,[188] ultrafast nanoelectronics[185] or biomedical optics,[186] among others. At first glance, speaking of optics at the nanoscale, and moreover with the involvement of organic gain materials, may seem doubly paradoxical: first, because it is generally admitted that photons cannot be confined to areas much smaller than half their wavelength; second, because as we saw in a previous section, metals cause very large losses, and organic fluorescence near metals is strongly quenched.

Surface plasmons (SPs) are collective oscillations of the conduction electrons of a metal. Surface plasmon polaritons (SPPs) are of particular interest: they are quasiparticles associated with electromagnetic waves coupled to free electron oscillations that propagate along the interface between a dielectric and a metal with a negative real part of permittivity.[187] These waves have a higher *k*-vector than in vacuum (hence, a lower wavelength) and are evanescent in both metal and dielectric, leading to an enhanced electromagnetic field near the interface.[188] However, because of metal absorption, SPPs cannot propagate over long distances, which is a serious impediment to building plasmonic circuitry. Many works of the last decade have then consisted of increasing the propagation lengths of SPPs by appending gain media in the dielectric. There have been several demonstrations of net gain or ASE[189–192] in plasmonic structures incorporating organic gain materials, which can be dyes in solution,[192] dyes in polymer matrices[190,191] or conjugated polymers.[189] Red (or IR) dyes are especially relevant here, as a compromise between minimizing metal losses (the longer the wavelength the better) and maximizing material gain (in the visible; see the previous section). Gather *et al*.[189] measured a net optical gain of 8 cm^{-1} with the variable stripe length technique in a long-range SPP mode where the gain medium is a mixture of a PPV derivative (MDMO-PPV) with a poly(spiro-fluorene) polymer. The study of SPP modes also provides information about organics-on-metal quenching: De Leon and Berini[193] showed that only the nearest molecules (<10 nm away from the metal) are quenched through a dipole–dipole interaction to the electron–hole pairs of the metals, while most of the molecules located between 10 and 100 nm feed a short-range SPP mode rather than a radiative photon mode. This idea can be pushed forward to build a 'SPP laser' where the oscillating mode is a SPP: such a device was demonstrated by Oulton *et al*.[194] with an inorganic CdS nanorod on silver. The device is characterized by a tight sub-wavelength confinement of the optical mode. Bergman and Stockman[195] proposed a different way of approaching sub-wavelength lasers with the spaser: it makes use of nanoparticle (or nanolocalized) SPs instead of SPPs, which are the quanta of the collective oscillations of free electrons in a metal nanoparticle whose dimensions are between *ca* 1 nm and the metal skin depth (*ca* 25 nm). When such a nanoparticle is surrounded by a gain medium, a macroscopic population of SPs is expected to build from stimulated emission. The first experimental demonstration of a spaser was provided in 2009 by Noginov *et al*.,[32] who used spheres of 44 nm in diameter composed of gold cores of 14 nm in diameter surrounded by OG-488 dye-doped silica shells as the gain medium (Fig. 16). The nanospheres were optically pumped at 488 nm and emitted a narrow line at 531 nm, which was assigned to the emission of dye molecules into a SP mode instead of a photon mode. The interest of spasers lies in their ability to generate electric fields oscillating at optical frequencies in *nanolocalized* areas.[196] This may be useful for microscopy (such as scanning near-field optical microscopy or fluorescence imaging with single-molecule sensitivity) and nanoscale lithography,[185] or serve as a basis for ultrafast nanoamplifiers that have the potential to be the future building blocks of optical computers just as metal–oxide–semiconductor field-effect transistors are the basis of today's electronics.

The nature of the gain medium in nanoplasmonic devices is, at this time of early demonstrations of physical concepts, quite unimportant, and other media such as quantum dots or inorganic semiconductors may be more useful in some applications. However, the first spaser demonstrated by Noginov *et al*. used organic dyes to supply gain; and it is reasonable to think that

 © 2011 Society of Chemical Industry

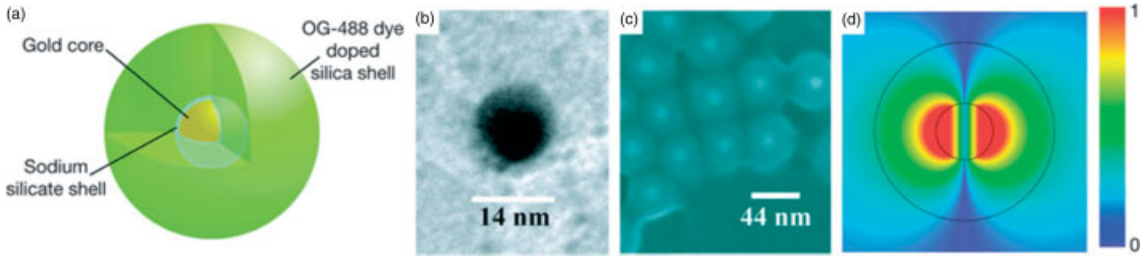


Figure 16. (a) Schematic of a hybrid nanoparticle architecture (not to scale), indicating dye molecules throughout the silica shell. (b) Transmission electron microscopy image of gold core. (c) Scanning electron microscopy image of gold/silica/dye core–shell nanoparticles. (d) Spaser mode (in false colour), with $\lambda = 525$ nm and $Q = 14.8$; the inner and the outer circles represent the 14 nm core and the 44 nm shell, respectively. The field strength colour scheme is shown on the right. (Courtesy of Mikhaïl Noginov. Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd, Nature (Noginov *et al*.[32]), copyright 2011).

organics, as *high-gain* media in the visible, added to their versatility in terms of processing techniques, will play a significant role in the coming years in the development of nanoplasmonics.

CONCLUSIONS

In this topical review, we have taken a tour of the field of solid-state organic laser research. The available gain materials (dyes or OSCs, depending on the strength of intermolecular interactions in films and how they influence lasing) are many and now cover a wide spectrum from the UV to the IR. Claimed as the main goal to reach as soon as the first optically pumped OSC laser was announced in 1996, the electrically pumped organic laser remains unrealized at the beginning of 2011, and the task seems more complicated than previously thought, because of many additional losses brought about by the injected current that have been identified during the last 15 years and are now being quantified properly. Among the three majors issues – electrode losses, polaron absorption/quenching and triplet absorption/quenching – the last is the most problematic and the only one for which no real solution has been proposed to date. However, proposals such as lasing LEFETs are promising and the recent demonstration of an organic polariton laser may open new exciting paths. But organic lasers have a great deal to offer under optical pumping, as established for instance by the indirect pumping strategy which consists of using cheap LEDs to pump organic lasers. We have reviewed the recent works that aim at making organic lasers more compact, more efficient, more tunable or with a wider span of wavelengths. Aside from this application-driven research, organic gain media have also found a fertile playground in more fundamental studies involving microcavities, like polariton lasing or Bose–Einstein condensation of photons. They may find a promising future in nanoplasmonics: organics have been used as gain providers for SPPs in plasmonic waveguides, or recently were the basis of the first spaser, a nanoscale generator of coherent optical fields, with many envisioned applications in bioimaging or nanoelectronics. These developments continue to trigger fruitful relations between chemists and laser physicists and prove that there are still exciting new challenges concerning light-emitting molecular materials beyond OLEDs.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are very grateful to Elena Ishow and Alain Siove for stimulating and fruitful discussions.

REFERENCES

1 Maiman TH, *Nature* **187**:493 (1960).
2 Siegman A, *Lasers*. University Science Books, Mill Valley, CA (1986).
3 Schafer FP, Schmidt W and Volze J, *Appl Phys Lett* **9**:306 (1966).
4 Soffer BH and McFarland BB, *Appl Phys Lett* **10**:266 (1967).
5 Tang CW and Vanslyke SA, *Appl Phys Lett* **51**:913 (1987).
6 Tessler N, Denton GJ and Friend RH, *Nature* **382**:695 (1996).
7 Hide F, DiazGarcia MA, Schwartz BJ, Andersson MR, Pei QB and Heeger AJ, *Science* **273**:1833 (1996).
8 Yang JS and Swager TM, *J Am Chem Soc* **120**:11864 (1998).
9 Rose A, Zhu ZG, Madigan CF, Swager TM and Bulovic V, *Nature* **434**:876 (2005).
10 Gaylord BS, Heeger AJ and Bazan GC, *J Am Chem Soc* **125**:896 (2003).
11 Tang YL, He F, Yu MH, Feng FD, An LL, Sun H, *et al*, *Macromol Rapid Commun* **27**:389 (2006).
12 Vannahme C, Klinkhammer S, Lemmer U and Mappes T, *Opt Express* **19**:8179 (2011).
13 Amarasinghe D, Ruseckas A, Turnbull GA and Samuel IDW, *Proc IEEE* **97**:1637 (2009).
14 Samuel IDW, *Nature* **429**:709 (2004).
15 Kranzelbinder G and Leising G, *Rep Prog Phys* **63**:729 (2000).
16 Kozlov VG and Forrest SR, *Curr Opin Solid State Mater Sci* **4**:203 (1999).
17 Tessler N, *Adv Mater* **11**:363 (1999).
18 Scherf U, Riechel S, Lemmer U and Mahrt RF, *Curr Opin Solid State Mater Sci* **5**:143 (2001).
19 Frolov SV, Shkunov M, Fujii A, Yoshino K and Vardeny ZV, *IEEE J Quantum Electron* **36**:2 (2000).
20 Clark J and Lanzani G, *Nature Photon* **4**:438 (2010).
21 McGehee MD and Heeger AJ, *Adv Mater* **12**:1655 (2000).
22 Samuel IDW and Turnbull GA, *Chem Rev* **107**:1272 (2007).
23 Liu XY, Li HB, Song CY, Liao YQ and Tian MM, *Opt Lett* **34**:503 (2009).
24 Tian Y, Gan Z, Zhou Z, Lynch DW, Shinar J, Kang J-H, *et al*, *Appl Phys Lett* **91**:143504 (2007).
25 Samuel IDW, Namdas EB and Turnbull GA, *Nature Photon* **3**:546 (2009).
26 Riechel S, Lemmer U, Feldmann J, Berleb S, Muckl AG, Brutting W, *et al*, *Opt Lett* **26**:593 (2001).
27 Riedl T, Rabe T, Johannes HH, Kowalsky W, Wang J, Weimann T, *et al*. *Appl Phys Lett* **88**:241116 (2006).
28 Yang Y, Turnbull GA and Samuel IDW, *Appl Phys Lett* **92**:163306 (2008).
29 Garcia-Moreno I, Costela A, Martin V, Pintado-Sierra M and Sastre R, *Adv Funct Mater* **19**:2547 (2009).
30 Forget S, Rabbani-Haghighi H, Diffalah N, Siove A and Chenais S, *Appl Phys Lett* **98**:131102 (2011).
31 Kena-Cohen S and Forrest SR, *Nature Photon* **4**:371 (2010).
32 Noginov MA, Zhu G, Belgrave AM, Bakker R, Shalaev VM, Narimanov EE, *et al*, *Nature* **460**:1110 (2009).
33 Valeur B, *Molecular Fluorescence*. Wiley-VCH, Weinhiem (2001).
34 Costela A, García-Moreno I and Sastre R, Solid-state dye lasers, in *Tunable Laser Applications*, 2nd edition, ed. by Duarte FJ. CRC Press, New York, pp. 97–120 (2009).
35 Ahmad M, King TA, Ko DK, Cha BH and Lee J, *J Phys D* **35**:1473 (2002).
36 Rahn MD and King TA, *Appl Opt* **34**:8260 (1995).
37 Yariv E and Reisfeld R, *Opt Mater* **13**:49 (1999).
38 Faloss M, Canva M, Georges P, Brun A, Chaput F and Boilot JP, *Appl Opt* **36**:6760 (1997).

© 2011 Society of Chemical Industry

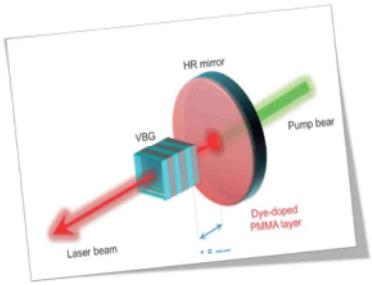
39 Moliton A, *Optoelectronics of Molecules and Polymers*. Springer-Verlag, New York (2005).
40 Bernanose A, Comte M and Vouaux P, *J Chim Physique* **50**:64 (1953). [in French].
41 Pope M, Kallmann HP and Magnante P, *J Chem Phys* **38**:2042 (1963).
42 Yap BK, Xia R, Campoy-Quiles M, Stavrinou PM and Bradley DDC, *Nature Mater* **7**:376 (2008).
43 Bisri SZ, Takenobu T, Yomogida Y, Shimotani H, Yamao T, Hotta S, *et al*, *Adv Funct Mater* **19**:1728 (2009).
44 Tang CW, Vanslyke SA and Chen CH, *J Appl Phys* **65**:3610 (1989).
45 Ishow E, Brosseau A, Clavier G, Nakatani K, Tauc P, Fiorini-Debuisschert C, *et al*, *Chem Mater* **20**:6597 (2008).
46 Rabbani-Haghighi H, Forget S, Chenais S, Siove A, Castex MC and Ishow E, *Appl Phys Lett* **95**:033305 (2009).
47 Forget S, Chenais S, Tondelier D, Geffroy B, Gozhyk I, Lebental M, *et al*, *J Appl Phys* **108**:064509 (2010).
48 Jordan G, Flämmich M, Rüther M, Kobayashi T, Blau WJ, Suzuki Y, *et al*, *Appl Phys Lett* **88**:161114 (2006).
49 Ribierre JC, Tsiminis G, Richardson S, Turnbull GA, Samuel IDW, Barcena HS, *et al*, *Appl Phys Lett* **91**:081108 (2007).
50 Xia R, Lai W-Y, Levermore PA, Huang W and Bradley DDC, *Adv Funct Mater* **19**:2844 (2009).
51 Schneider D, Rabe T, Riedl T, Dobbertin T, Kroger M, Becker E, *et al*, *Appl Phys Lett* **85**:1659 (2004).
52 Nakanotani H, Akiyama S, Ohnishi D, Moriwake M, Yahiro M, Yoshihara T, *et al*, *Adv Funct Mater* **17**:2328 (2007).
53 Schneider D, Rabe T, Riedl T, Dobbertin T, Kroger M, Becker E, *et al*, *Adv Mater* **17**:31 (2005).
54 Johansson N, Salbeck J, Bauer J, Weissörtel F, Bröms P, Andersson A, *et al*, *Adv Mater* **10**:1136 (1998).
55 Berggren M, Dodabalapur A and Slusher RW, *Appl Phys Lett* **71**:2230 (1997).
56 Kozlov VG, Bulovic V, Burrows PE and Forrest SR, *Nature* **389**:362 (1997).
57 Kozlov VG, Bulovic V, Burrows PE, Baldo M, Khalfin VB, Parthasarathy G, *et al*, *J Appl Phys* **84**:4096 (1998).
58 Heeger AJ, *Rev Mod Phys* **73**:681 (2001).
59 Chen YJ, Herrnsdorf J, Guilhabert B, Kanibolotsky AL, Mackintosh AR, Wang Y, *et al*, *Org Electron* **12**:62 (2011).
60 Holzer W, Penzkofer A, Pertsch T, Danz N, Brauer A and Kley EB, *Appl Phys B* **74**:333 (2002).
61 Leclerc M, *J Polym Sci A: Polym Chem* **39**:2867 (2001).
62 Heliotis G, Xia R, Bradley DDC, Turnbull GA, Samuel IDW, Andrew P, *et al*, *Appl Phys Lett* **83**:2118 (2003).
63 Lehnhardt M, Riedl T, Weimann T and Kowalsky W, *Phys Rev B* **81**:165206 (2010).
64 Coles H and Morris S, *Nature Photon* **4**:676 (2011).
65 Muñoz A, Palffy-Muhoray P and Taheri B, *Opt Lett* **26**:804 (2001).
66 Gather MC and Yun SH, *Nature Photon* **5**:406 (2011).
67 Meech S, *Nature Photon* **5**:387 (2011).
68 Siegman AE, *Lasers*. University Science Books, Sausalito, CA (1986).
69 Peterson OG, Webb JP, McColgin WC and Eberly JH, *J Appl Phys* **42**:1917 (1971).
70 Giebink NC and Forrest SR, *Phys Rev B* **79**:073302 (2009).
71 Malliaras GG, Shen Y, Dunlap DH, Murata H and Kafafi ZH, *Appl Phys Lett* **79**:2582 (2001).
72 McGehee MD, Diaz-Garcia MA, Hide F, Gupta R, Miller EK, Moses D, *et al*, *Appl Phys Lett* **72**:1536 (1998).
73 Duarte FJ, *Tunable Laser Applications*, 2nd edition. CRC Press, New York (2009).
74 Goossens M, Ruseckas A, Turnbull GA and Samuel IDW, *Appl Phys Lett* **85**:31 (2004).
75 Fox M, *Optical Properties of Solids (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics)*. Oxford University Press, New York (2002).
76 Coulson CA, *Proc Phys Soc* **60**:257 (1948).
77 Dal Negro L, Bettotti P, Cazzanelli M, Pacifici D and Pavesi L, *Opt Commun* **229**:337 (2004).
78 McGehee MD, Gupta R, Veenstra S, Miller EK, Diaz-Garcia MA and Heeger AJ, *Phys Rev B* **58**:7035 (1998).
79 Wegmann G, Schweitzer B, Hertel D, Giessen H, Oestreich M, Scherf U, *et al*, *Chem Phys Lett* **312**:376 (1999).
80 Virgili T, Lidzey DG, Bradley DDC, Cerullo G, Stagira S and De Silvestri S, *Appl Phys Lett* **74**:2767 (1999).
81 Deshpande A, Rane J and Jathar L, *J Fluorescence* **19**:1083 (2009).
82 Chang C-C, Pai C-L, Chen W-C and Jenekhe SA, *Thin Solid Films* **479**:254 (2005).
83 Ding IK, Melas-Kyriazi J, Cevey-Ha N-L, Chittibabu KG, Zakeeruddin SM, Grätzel M, *et al*, *Org Electron* **11**:1217 (2010).
84 Yoshioka Y and Jabbour GE, *Synth Met* **156**:779 (2006).
85 Rabbani-Haghighi H, Forget S, Chenais S, Siove A, Castex MC and Ishow E, *Appl Phys Lett* **95**:033305 (2009).
86 Gartner C, Karnutsch C, Lemmer U and Pflumm C, *J Appl Phys* **101**:023107 (2007).
87 List EJW, Scherf U, Müllen K, Graupner W, Kim CH and Shinar J, *Phys Rev B* **66**:235203 (2002).
88 List EJW, Kim CH, Naik AK, Scherf U, Leising G, Graupner W, *et al*, *Phys Rev B* **64**:155204 (2001).
89 Osterbacka R, Wohlgenannt M, Shkunov M, Chinn D and Vardeny ZV, *J Chem Phys* **118**:8905 (2003).
90 Kraabel B, Klimov VI, Kohlman R, Xu S, Wang HL and McBranch DW, *Phys Rev B* **61**:8501 (2000).
91 Koschorreck M, Gehlhaar R, Lyssenko VG, Swoboda M, Hoffmann M and Leo K, *Appl Phys Lett* **87**:181108 (2005).
92 Schafer FP, Schmidt W and Volze J, *Appl Phys Lett* **9**:306 (1966).
93 Moses D, *Appl Phys Lett* **60**:3215 (1992).
94 Kogelnik H and Shank CV, *J Appl Phys* **43**:2327 (1972).
95 Vasdekis AE, Turnbull GA, Samuel IDW, Andrew P and Barnes WL, *Appl Phys Lett* **86**:161102 (2005).
96 Riechel S, Kallinger C, Lemmer U, Feldmann J, Gombert A, Wittwer V, *et al*, *Appl Phys Lett* **77**:2310 (2000).
97 Rabe T, Gerlach K, Riedl T, Johannes HH, Kowalsky W, Niederhofer J, *et al*, *Appl Phys Lett* **89**:081115 (2006).
98 Schneider D, Rabe T, Riedl T, Dobbertin T, Werner O, Kroger M, *et al*, *Appl Phys Lett* **84**:4693 (2004).
99 Pisignano D, Anni M, Gigli G, Cingolani R, Barbarella G, Favaretto L, *et al*, *Synth Met* **137**:1057 (2003).
100 Pisignano D, Persano L, Visconti P, Cingolani R, Gigli G, Barbarella G, *et al*, *Appl Phys Lett* **83**:2545 (2003).
101 Schneider D, Rabe T, Riedl T, Dobbertin T, Kroger M, Becker E, *et al*, *J Appl Phys* **98**:043104 (2005).
102 Baumann K, Stoferle T, Moll N, Mahrt RF, Wahlbrink T, Bolten J, *et al*, *Appl Phys Lett* **91**:171108 (2007).
103 Baumann K, Stöferle T, Moll N, Raino G, Mahrt RF, Wahlbrink T, *et al*, *J Optics* **12**:065003 (2010).
104 Heliotis G, Xia R, Bradley DDC, Turnbull GA, Samuel IDW, Andrew P, *et al*, *J Appl Phys* **96**:6959 (2004).
105 Heliotis G, Xia RD, Turnbull GA, Andrew P, Barnes WL, Samuel IDW, *et al*, *Adv Funct Mater* **14**:91 (2004).
106 Turnbull GA, Andrew P, Barnes WL and Samuel IDW, *Appl Phys Lett* **82**:313 (2003).
107 Tsutsumi N and Ishibashi T, *Opt Express* **17**:21698 (2009).
108 Vasdekis AE, Tsiminis G, Ribierre JC, O'Faolain L, Krauss TF, Turnbull GA, *et al*, *Opt Express* **14**:9211 (2006).
109 Bulovic V, Kozlov VG, Khalfin VB and Forrest SR, *Science* **279**:553 (1998).
110 Schulzgen A, Spiegelberg C, Morrell MM, Mendes SB, Kippelen B, Peyghambarian N, *et al*, *Appl Phys Lett* **72**:269 (1998).
111 Persano L, Camposeo A, Del Carro P, Mele E, Cingolani R and Pisignano D, *Appl Phys Lett* **89**:121111 (2006).
112 Sakata H and Takeuchi H, *Appl Phys Lett* **92**:113310 (2008).
113 Frolov SV, Vardeny ZV and Yoshino K, *Appl Phys Lett* **72**:1802 (1998).
114 Ramos-Ortiz G, Spiegelberg C, Peyghambarian N and Kippelen B, *Appl Phys Lett* **77**:2783 (2000).
115 Baktur R, Pearson LW and Ballato J, *J Appl Phys* **101**:043102 (2007).
116 Frolov SV, Fujii A, Chinn D, Vardeny ZV, Yoshino K and Gregory RV, *Appl Phys Lett* **72**:2811 (1998).
117 Dou SX, Toussaere E, Ben-Messaoud T, Potter A, Josse D, Kranzelbinder G, *et al*, *Appl Phys Lett* **80**:165 (2002).
118 Lebental M, Lauret JS, Zyss J, Schmit C and Bogomolny E, *Phys Rev A* **75**:033806 (2007).
119 Lebental M, Djellali N, Arnaud C, Lauret JS, Zyss J, Dubertrand R, *et al*, *Phys Rev A* **76**:023830 (2007).
120 Berggren M, Dodabalapur A, Bao ZN and Slusher RE, *Adv Mater* **9**:968 (1997).
121 Rabbani-Haghighi H, Forget S, Chenais S and Siove A, *Opt Lett* **35**:1968 (2010).
122 Kuznetsov M, Hakimi F, Sprague R and Mooradian A, *IEEE Photon Technol Lett* **9**:1063 (1997).
123 Rabbani-Haghighi H, Forget S, Siove A and Chénais S, *Eur Phys J Appl Phys* (in press).
124 Schön JH, Kloc C, Dodabalapur A and Batlogg B, *Science* **289**:599 (2000).

 © 2011 Society of Chemical Industry

125 Bao Z, Batlogg B, Berg S, Dodabalapur A, Haddon RC, Hwang H, *et al*, *Science* **298**:961 (2002).
126 Yokoyama D, Moriwake M and Adachi C, *J Appl Phys* **103**:123104 (2008).
127 Nakanotani H, Adachi C, Watanabe S and Katoh R, *Appl Phys Lett* **90**:231109 (2007).
128 Baldo MA, Holmes RJ and Forrest SR, *Phys Rev B* **66**:035321 (2002).
129 Tessler N, Pinner DJ, Cleave V, Ho PKH, Friend RH, Yahioglu G, *et al*, *Synth Met* **115**:57 (2000).
130 Sun Y and Forrest SR, *Appl Phys Lett* **91**:263503 (2007).
131 Holzer W, Penzkofer A and Tsuboi T, *Chem Phys* **308**:93 (2005).
132 Schols S, *Device Architecture and Materials for Organic Light-Emitting Devices*, 1st edition. Springer, Berlin (2011).
133 Kozlov VG, Parthasarathy G, Burrows PE, Khalfin VB, Wang J, Chou SY, *et al*, *IEEE J Quantum Electron* **36**:18 (2000).
134 Tessler N, Harrison NT and Friend RH, *Adv Mater* **10**:64 (1998).
135 Namdas EB, Ledochowitsch P, Yuen JD, Moses D and Heeger AJ, *Appl Phys Lett* **92**:183304 (2008).
136 Matsushima T, Sasabe H and Adachi C, *Appl Phys Lett* **88**:033508 (2006).
137 Andrew P, Turnbull GA, Samuel IDW and Barnes WL, *Appl Phys Lett* **81**:954 (2002).
138 Reufer M, Riechel S, Lupton JM, Feldmann J, Lemmer U, Schneider D, *et al*, *Appl Phys Lett* **84**:3262 (2004).
139 Gorrn P, Rabe T, Riedl T and Kowalsky W, *Appl Phys Lett* **91**:041113 (2007).
140 Wallikewitz BH, de la Rosa M, Kremer JHWM, Hertel D and Meerholz K, *Adv Mater* **22**:531 (2010).
141 Lattante S, Romano F, Caricato AP, Martino M and Anni M, *Appl Phys Lett* **89**:031108 (2006).
142 Yamamoto H, Oyamada T, Sasabe H and Adachi C, *Appl Phys Lett* **84**:1401 (2004).
143 Baldo MA, Holmes RJ and Forrest SR, *Phys Rev B* **66**:035321 (2002).
144 Rabe T, Görrn P, Lehnhardt M, Tilgner M, Riedl T and Kowalsky W, *Phys Rev Lett* **102**:137401 (2009).
145 Muccini M, *Nature Mater* **5**:605 (2006).
146 Tanase C, Meijer EJ, Blom PWM and de Leeuw DM, *Phys Rev Lett* **91**:216601 (2003).
147 Takenobu T, Bisri SZ, Takahashi T, Yahiro M, Adachi C and Iwasa Y, *Phys Rev Lett* **100**:066601 (2008).
148 Gwinner MC, Khodabakhsh S, Song MH, Schweizer H, Giessen H and Sirringhaus H, *Adv Funct Mater* **19**:1360 (2009).
149 Capelli R, Toffanin S, Generali G, Usta H, Facchetti A and Muccini M, *Nature Mater* **9**:496 (2010).
150 Lehnhardt M, Riedl T, Rabe T and Kowalsky W, *Org Electron* **12**:486 (2011).
151 Schols S, Van Willigenburg L, Steudel S, Genoe J and Heremans P, *IEEE J Quantum Electron* **46**:62 (2010).
152 Hecht J, *Laser Focus World* **44**:72 (2008).
153 Yang Y, Turnbull GA and Samuel IDW, *Appl Phys Lett* **92**:163306 (2008).
154 Tsiminis G, Wang Y, Shaw PE, Kanibolotsky AL, Perepichka IF, Dawson MD, *et al*, *Appl Phys Lett* **94**:243304 (2009).
155 Pisignano D, Persano L, Mele E, Visconti P, Cingolani R, Gigli G, *et al*, *Opt Lett* **30**:260 (2005).
156 Karnutsch C, Pflumm C, Heliotis G, de Mello JC, Bradley DDC, Wang J, *et al*, *Appl Phys Lett* **90**:131104 (2007).
157 Tsiminis G, Ruseckas A, Samuel IDW and Turnbull GA, *Appl Phys Lett* **94**:253304 (2009).
158 Mo Y, Tian R, Shi W and Cao Y, *Chem Commun* 4925 (2005).
159 Spehr T, Siebert A, Fuhrmann-Lieker T, Salbeck J, Rabe T, Riedl T, *et al*, *Appl Phys Lett* **87**:161103 (2005).
160 Del Carro P, Camposeo A, Stabile R, Mele E, Persano L, Cingolani R, *et al*, *Appl Phys Lett* **89**:201105 (2006).
161 Yuyama S, Nakajima T, Yamashita K and Oe K, *Appl Phys Lett* **93**:023306 (2008).
162 Casalboni M, De Matteis F, Merlo V, Prosposito P, Russo R and Schutzmann S, *Appl Phys Lett* **83**:416 (2003).
163 Yariv A, *Quantum Electronics*, 3rd edition. Wiley, New York (1989).
164 Chandra S, Allik TH, Hutchinson JA, Fox J and Swim C, *Opt Lett* **22**:209 (1997).
165 Mayer G, Kopylova T, Andreev Y, Svetlichnyi V and Tel'minov E, *Russ Phys J* **52**:640 (2009).
166 Schütte B, Gothe H, Hintschich SI, Sudzius M, Fröb H, Lyssenko VG, *et al*, *Appl Phys Lett* **92**:163309 (2008).
167 Schneider D, Rabe T, Riedl T, Dobbertin T, Kroger M, Becker E, *et al*, *Appl Phys Lett* **85**:1886 (2004).
168 Wenger B, Tétreault N, Welland ME and Friend RH, *Appl Phys Lett* **97**:193303 (2010).
169 Görrn P, Lehnhardt M, Kowalsky W, Riedl T and Wagner S, *Adv Mater* **23**:869 (2011).
170 Klinkhammer S, Woggon T, Geyer U, Vannahme C, Dehm S, Mappes T, *et al*, *Appl Phys B* **97**:787 (2009).
171 Stroisch M, Woggon T, Teiwes-Morin C, Klinkhammer S, Forberich K, Gombert A, *et al*, *Opt Express* **18**:5890 (2010).
172 Meerheim R, Walzer K, Pfeiffer M and Leo K, *Appl Phys Lett* **89**:061111 (2006).
173 Richardson S, Gaudin OPM, Turnbull GA and Samuel IDW, *Appl Phys Lett* **91**:261104 (2007).
174 Guilhabert B, Laurand N, Herrnsdorf J, Chen Y, Mackintosh AR, Kanibolotsky AL, *et al*, *J Optics* **12**:035503 (2010).
175 Schawlow AL and Townes CH, *Phys Rev* **112**:1940 (1958).
176 Davis KB, Mewes MO, Andrews MR, Vandruten NJ, Durfee DS, Kurn DM, *et al*, *Phys Rev Lett* **75**:3969 (1995).
177 Anderson MH, Ensher JR, Matthews MR, Wieman CE and Cornell EA, *Science* **269**:198 (1995).
178 Beaufils Q, Chicireanu R, Zanon T, Laburthe-Tolra B, Maréchal E, Vernac L, *et al*, *Phys Rev A* **77**:061601 (2008).
179 Christopoulos S, von Högersthal GBH, Grundy AJD, Lagoudakis PG, Kavokin AV, Baumberg JJ, *et al*, *Phys Rev Lett* **98**:126405 (2007).
180 Butov LV, *Nature* **447**:540 (2007).
181 Deng H, Weihs G, Snoke D, Bloch J and Yamamoto Y, *Proc Natl Acad Sci USA* **100**:15318 (2003).
182 Imamoglu A, Ram RJ, Pau S and Yamamoto Y, *Phys Rev A* **53**:4250 (1996).
183 Lidzey DG, Bradley DDC, Skolnick MS, Virgili T, Walker S and Whittaker DM, *Nature* **395**:53 (1998).
184 Klaers J, Schmitt J, Vewinger F and Weitz M, *Nature* **468**:545 (2010).
185 Stockman M, *J Optics* **12**:024004 (2010).
186 Anker JN, Hall WP, Lyandres O, Shah NC, Zhao J and Van Duyne RP, *Nature Mater* **7**:442 (2008).
187 Raether H, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings (Springer Tracts in Modern Physics)*. Springer, Berlin (1988).
188 Barnes WL, Dereux A and Ebbesen TW, *Nature* **424**:824 (2003).
189 Gather MC, Meerholz K, Danz N and Leosson K, *Nature Photon* **4**:457 (2010).
190 Noginov MA, Podolskiy VA, Zhu G, Mayy M, Bahoura M, Adegoke JA, *et al*, *Opt Express* **16**:1385 (2008).
191 Popov O, Lirtsman V and Davidov D, *Appl Phys Lett* **95**:191108 (2009).
192 De Leon I and Berini P, *Nature Photon* **4**:382 (2010).
193 De Leon I and Berini P, *Phys Rev B* **78**:161401(R) (2008).
194 Oulton RF, Sorger VJ, Zentgraf T, Ma R-M, Gladden C, Sai L, *et al*, *Nature* **461**:629 (2009).
195 Bergman DJ and Stockman MI, *Phys Rev Lett* **90**:027402 (2003).
196 Stockman MI, *Nature Photon* **2**:327 (2008).

© 2011 Society of Chemical Industry

O. Mhibik, S. Forget, D. Ott, G. Venus, I. Divliansky, L. Glebov and S. Chénais
"An ultra-narrow linewidth solution-processed organic laser"
Light: Science & Applications 5, e16026 (2016)
open access :
http://www.nature.com/lsa/journal/v5/n2/full/lsa201626a.html



Contexte et objectifs :

La plupart des architectures de laser organique traditionnellement utilisées permettent d'obtenir un fonctionnement monomode spectral, mais les largeurs de raies rapportées sont toujours typiquement sur l'ordre d'une fraction de nanomètre (soit $\Delta\nu \sim 100$ GHz), correspondant à des longueurs de cohérence n'excédant pas quelques mm, ce qui constitue un frein au développement d'applications comme la spectroscopie à haute résolution ou la détection cohérente. La largeur de raie est fondamentalement limitée par la trop courte durée de vie du photon dans la cavité dans les résonateurs standards, qui sont soit trop courts (cas des VCSELs) soit trop dissipatifs (cas des lasers DFB ou DBR, ou des oscillateurs laser volumiques à réseaux).

Les VECSOLs peuvent répondre à ce problème car ce sont des lasers présentant peu de pertes et une cavité « longue », de millimétrique à centimetrique. De ce fait, leur spectre est composé d'une multitude de modes très rapprochés les uns des autres et très fins. Un fonctionnement monomode avec un spectre très fin est donc possible si l'on est capable d'isoler spectralement un seul mode grâce à un filtre spectral intracavité ultra-sélectif.

Méthode et dispositif :

Nous avons utilisé pour cela comme coupleur de sortie d'un VECSOL un réseau de Bragg volumique (VBG), développé par le CREOL (université de Floride) qui conjugue une très forte efficacité de diffraction en réflexion (>98%) et une finesse spectrale de 35 pm qui permet de garantir un fonctionnement monomode pour des cavités millimétriques[63][62][61][63][63][62]. La largeur spectrale a été mesurée avec un interféromètre de Michelson.

Principaux résultats :

Les impulsions obtenues (de 400 ps) sont limitées par Transformée de Fourier, avec une longueur de cohérence de 20 cm et une largeur spectrale de 1.25 pm. Lorsque les impulsions de pompe sont plus longues (20 ns), un spectre de 0.26 pm de large est obtenu (200 MHz, 1 m de longueur de cohérence), 4 fois au-dessus de la limite de Fourier. Dans tous les cas le dispositif expérimental est très compact ($< cm^3$).

Prolongements :

Ce travail ouvre des perspectives d'applications nouvelles pour ce type de lasers, dans les domaines de l'holographie dynamique, de la mesure cohérente, ou de la spectroscopie à haute résolution par exemple. Dans ce dernier cas, la possibilité de réaliser des VBG à pas variable dans la direction transverse permet d'envisager des sources visibles de grande finesse spectrale largement accordables, à l'image des traditionnels lasers à colorant mais avec un gain colossal en termes d'encombrement et de facilité d'utilisation.

OPEN

Light: Science & Applications (2016) 5, e16026; doi:10.1038/lsa.2016.26
© 2016 CIOMP. All rights reserved 2047-7538/16
www.nature.com/lsa

ORIGINAL ARTICLE

An ultra-narrow linewidth solution-processed organic laser

Oussama Mhibik[1,2], Sebastien Forget[1,2], Dan Ott[3], George Venus[3], Ivan Divliansky[3], Leonid Glebov[3] and Sebastien Chénais[1,2]

Optically pumped lasers based on solution-processed thin-film gain media have recently emerged as low-cost, broadly tunable, and versatile active photonics components that can fit any substrate and are useful for, e.g., chemo- or biosensing or visible spectroscopy. Although single-mode operation has been demonstrated in various resonator architectures with a large variety of gain media—including dye-doped polymers, organic semiconductors, and, more recently, hybrid perovskites—the reported linewidths are typically on the order of a fraction of a nanometer or broader, i.e., the coherence lengths are no longer than a few millimeters, which does not enable high-resolution spectroscopy or coherent sensing. The linewidth is fundamentally constrained by the short photon cavity lifetime in the standard resonator geometries. We demonstrate here a novel structure for an organic thin-film solid-state laser that is based on a vertical external cavity, wherein a holographic volume Bragg grating ensures both spectral selection and output coupling in an otherwise very compact (~cm^3) design. Under short-pulse (0.4 ns) pumping, Fourier-transform-limited laser pulses are obtained, with a full width at half-maximum linewidth of 900 MHz (1.25 pm). Using 20-ns-long pump pulses, the linewidth can be further reduced to 200 MHz (0.26 pm), which is four times above the Fourier limit and corresponds to an unprecedented coherence length of 1 m. The concept is potentially transferrable to any type of thin-film laser and can be ultimately made tunable; it also represents a very compact alternative to bulky grating systems in dye lasers.
Light: Science & Applications (2016) **5,** e16026; doi:10.1038/lsa.2016.26; published online 12 February 2016

Keywords: narrow linewidth; organic lasers; VECSEL; volume Bragg grating

INTRODUCTION

Lasers that are based on solution-processed thin-film gain materials[1] have attracted interest for their wavelength agility across the whole visible spectrum, their compatibility with virtually all types of substrates, and their low-cost fabrication techniques. Lasing has been obtained in various gain media, including organic dye-doped polymer films or liquid crystals[2], organic semiconductors[3], colloidal quantum dots, and more recently hybrid perovskites[4,5]. Recent demonstrations of optical pumping of organic thin-film lasers by laser diodes and light-emitting diodes (LEDs) [6–8] have confirmed the low cost and compactness potential of these technologies. Furthermore, organic and hybrid semiconductors can possibly be directly electrically pumped, although this possibility remains today an unsolved scientific challenge[1].

Most of these laser devices can operate in a single-longitudinal mode (SLM), but no organic thin-film laser (or any solution-processed laser) has been demonstrated, until now and to the best of our knowledge, with a coherence length that is much longer than a few millimeters, or stated differently, with a linewidth that is well below a tenth of a nanometer. For applications such as holography, phase-sensitive sensing techniques, quantum information processing, or high-resolution spectroscopy; however, longer coherence lengths are desired. In this paper, we demonstrate an organic solid-state laser that is based on a rhodamine 640 dye-doped polymer film, in a Vertical External-Cavity Surface-emitting Organic Laser (VECSOL)[9] in which the remote dielectric output coupler has been replaced by a volume Bragg grating (VBG)[10] (Figure 1). The coherence length is shown to be up to 1 m (200 MHz or 0.26 pm linewidth), which represents a linewidth reduction of two to three orders of magnitude compared to state-of-the-art thin-film lasers. The simple experimental arrangement, albeit not tunable in its present form, also enables a considerable gain in compacity and simplicity when compared to dye lasers, in which sub-GHz linewidths are obtained with grazing-incidence gratings[11] or grating + prism combinations[12]. Hence, the lowest linewidth reported to date in a solid-state bulk dye laser is 350 MHz in a dispersive long cavity[13]. A literature scan of reported linewidths in thin-film laser architectures reveals that they all fall within the range of ~0.01–10 nm, with a vast majority standing at approximately ~0.1 nm (or 100 GHz). This finding holds true for distributed feedback (DFB) resonators, either the ones based on one-dimensional gratings[14], two-dimensional photonic crystals[15], or on single-transverse mode nanoribbon waveguides[16], it is also valid for dye-doped band-edge DFB liquid crystal lasers[2] as well as for Organic Vertical Cavity Surface Emitting lasers (OVCSELs or microcavities) [17,18].

[1]Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité, Laboratoire de Physique des Lasers, F-93430 Villetaneuse, France; [2]CNRS, UMR 7538, LPL, F-93430 Villetaneuse, France and [3]CREOL, College of Optics and Photonics, University of Central Florida, P.O. Box 162700, Orlando, FL 32816-2700, USA
Correspondence: O Mhibik, Email: oussama.mhibik@univ-paris13.fr
Received 7 May 2015; revised 15 September 2015; accepted 22 September 2015; accepted article preview online 26 September 2015

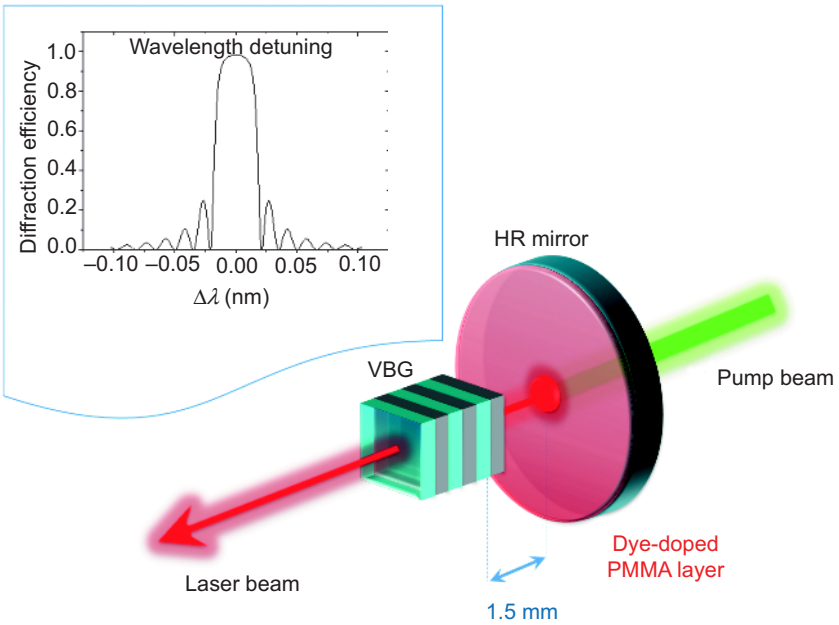


Figure 1 Schematic representation of the VBG-VECSOL setup. Inset: calculated diffraction efficiency at normal incidence vs. wavelength of the VBG used in this work. The central wavelength is 633.14 nm.

Design rules for ultra-narrow linewidth operation

First to examine briefly the design rules for obtaining sub-pm (or GHz) linewidth SLM operation and why such a regime is not attainable with standard thin-film laser architectures. A first design rule dictates that the photon cavity lifetime $\tau_{cav} = (2\pi\Delta\nu_c)^{-1}$ ($\Delta\nu_c$ is the cold cavity resonance linewidth) must be of the order of nanoseconds. The actual linewidth will be somewhat below $\Delta\nu_c$, but it gives a relevant order of magnitude, and this criterion also relates to the laser temporal dynamics under pulsed pumping. Assuming Fourier-transform (FT)-limited pulses, the sub-GHz bandwidth requires a "smooth" spike-free pulse shape with a duration of > ns, a condition that is met when τ_{cav} is matched with, or at least not too short compared to, the photoluminescence (PL) lifetime, which also falls in the nanosencond range for visible emitters.

The first condition is not met in OVCSELs because the cavity is too short (<μm): the finesses are typically $<10^{2-3}$, and τ_{cav} is less than 1 ps; hence, one of the lowest reported OVCSEL linewidths is 0.02 nm[19] and corresponds to the Fourier limit of the first 100-ps relaxation pulse. In DFB planar resonators, although the propagation distances are longer, the condition is not achieved because scattering losses are high and lead to photon cavity lifetimes that are only a few hundred femtoseconds[20,21], which is also associated with complex emission dynamics[20]. Obtaining photon cavity lifetimes of up to the nanosecond level can be achieved in a high-finesse long (>mm) external cavity, which is an architecture that is referred to as a VECSOL[9]. However, obtaining SLM lasing in a normal multimode long cavity will require very selective spectral filtering, which leads to the second design rule here: the intracavity spectral filter must have a bandwidth $\Delta\nu_f$ of the order of the free spectral range to secure the SLM operation. The reasons for such a stringent requirement originate in the ineffectiveness of mode competition in organic solid-state lasers. Unlike liquid continuous-wave dye lasers, for example, in which mode competition can be sufficiently effective to obtain SLM lasing even with poorly selective filters, in organic solid-state lasers, triplet state filling[22] makes laser emission last only a few nanosenconds[23] and up to at most several hundreds of nanoseconds[7,8,24]. This phenomenon is orders of magnitude shorter than the characteristic setting time t_c that is required to reach SLM lasing in an ideal homogeneously broadened medium:[25]

$$t_c \sim \left(\frac{\Delta\nu_{f,g}}{\mathrm{FSR}}\right)^2 \tau_{cav} \qquad (1)$$

where $\Delta\nu_{f,g}$ is the spectral filter or gain bandwidth. Indeed, for a 3-mm-long cavity, with a photon cavity lifetime of ~1 ns and a ~50 nm gain bandwidth that is typical of dyes, t_c is orders of magnitude too long, in the millisecond range. It is then essential to incorporate a very selective spectral filter in the cavity, and for this purpose, a VBG[10] is the ideal choice by virtue of its unique combination of high spectral and angular selectivity. The use of VBGs as output couplers or other components of laser resonators has enabled the demonstration of dramatic spectral and angular narrowing of emissions in semiconductor, solid-state and fiber lasers[26] but has never been applied until now to organic and dye lasers. Moreover, VBGs recorded in photo-thermo-refractive (PTR) glass provide optical gratings that have a high diffraction efficiency, with also good thermal stability, a large transparency range of 350–2700 nm, and a high laser damage threshold (typically >40 J cm^{-2})[10].

MATERIALS AND METHODS

VBG fabrication

The recording medium for the VBGs used in these experiments is a Na_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2 glass doped with silver, cerium, and fluorine, forming a PTR glass that is suitable for high-optical quality, low-loss phase hologram recording. The refractive index change is induced by a multi-step process as described by Glebov *et al.*[27]. The first step is the exposure of the glass sample to ultraviolet radiation in the range of 280–350 nm. This exposure results in the photo-reduction of silver ions Ag^+ to the atomic state Ag^0. This stage is similar to the formation of a latent image in conventional photomaterials, and no significant changes in the optical properties of the PTR glass occur. The next step in the process is

doi:10.1038/lsa.2016.26

thermal development. A number of silver-containing clusters arise in the exposed regions of the glass after aging at elevated temperatures due to the increased mobility of Ag^0 atoms. These silver-containing clusters serve as nucleation centers for NaF nanocrystal precipitation inside of the glass matrix. Interaction of those nanocrystals with the surrounding glass matrix causes a localized decrease in the refractive index.

Photo exposure of PTR to an interference pattern results in the recording of a periodic refractive index modulation that can be used as a volume phase grating. Reflecting Bragg gratings recorded in this fashion can be designed and characterized using Kogelnik's coupled wave theory[28] and have maximum diffraction efficiency, exceeding 99%. Here, we designed a reflective VBG with a long interaction length (the VBG length is $L_{VBG} = 8.3$ mm) and a small index of modulation ($\Delta n = 63$ ppm), to obtain a very narrow stopband ($\Delta\lambda = 35$ pm full-width at half-maximum (FWHM), see inset of Figure 1) and a high diffraction efficiency (max. DE = 98% with ± 1% variations across the sample aperture). The central wavelength (633.14 nm) was chosen to fall into the emission spectrum of an efficient and stable red dye (Rhodamine 640) and slightly above the HeNe wavelength, to allow easy alignment. Given the small period of reflecting grating used in the experiments (approximately 200 nm), an active stabilization technique was necessary to keep the grating's contrast high and prevent vibrations and instabilities in the recording system from washing out the grating pattern[29]. Because the total width between the first zeros is only 42 pm, SLM lasing is secured for cavity lengths of up to 4.8 mm. Because the optical field is decaying inside the VBG, an effective length was estimated from reference[30] to be 1.5 mm: we closed the cavity by a spherical mirror set at 1.5 mm away from the VBG facet to obtain an effective cavity length of 3 mm.

Description of the laser setup

The setup (Figure 1) consists of a highly reflective dielectric spherical mirror ($R > 99.5\%$ within 600–660 nm, transparent for the pump at 532 nm, radius of curvature $R_c = 200$ mm) onto which an 18-μm-thick film of poly (methylmethacrylate) (PMMA) doped with 1 wt% of Rhodamine 640 was spin-casted. The VBG closes the cavity and acts as the flat output coupler. Two different pump lasers were used in this study. In a first step, a frequency-doubled Nd:YAG laser (PowerChip from TeemPhotonics) emitting 0.4-ns FWHM pulses (at 10 Hz rep. rate) was used, which is hereafter referred to as a "short-pulse" pump laser. The maximum pump energy was 13 μJ. In a second step, a "long-pulse" pump laser was used, which emitted 20-ns FWHM pulses with a maximum pulse energy of 140 μJ. With these two lasers, the pump beam was focused to a 200-μm-in-diameter spot onto the active layer through the spherical mirror and ensured a good selective matching between the pump mode and the fundamental cavity mode, thus enabling a spatial single-mode operation.

The optical cavity has an overall volume of a few cm^3: we note that compactness, besides the obvious practical advantage, is also a critical requirement for a thin-film vertical cavity, due to the compulsory-pulsed nature of the pump that is imposed by the triplet-state filling in organics: a short cavity enables the laser field to build up efficiently within the gain temporal window[32].

Optical characterization and linewidth measurement

Laser energy was measured with a Spectrum detector Joulemeter (Delta DPM). The beam quality (M^2 factor) was measured from a measurement of the beam profile at different positions with a DataRay WinCam D beam profiler.

The laser pulse intensity $I(t)$ was recorded with a high-speed photodiode (DET025A from Thorlabs, rise time 150 ps) that was attached to a 15-GHz (TDS6154C Tektronix) digital oscilloscope.

Laser spectra (see Figure 2) were recorded with a Jobin Yvon SPEX 270 M with a resolution of 0.08 nm.

The narrower linewidth of the VBG-VECSOL laser was then derived from a coherence length measurement performed with a Michelson interferometer, which is ideally suited for single-pulse measurements: the laser beam was collimated and split into two equally intense beams by a beam splitter and superimposed onto a charge-coupled device camera with a variable propagation time delay of τ (inset to Figure 3).

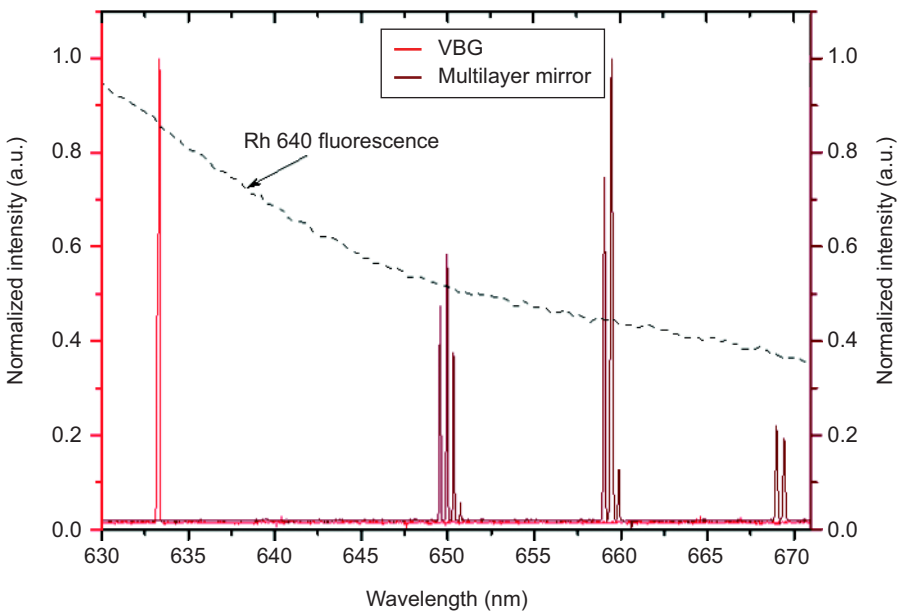


Figure 2 Laser spectra (recorded with 0.08-nm resolution spectrometer): VBG-VECSOL (left) with a 3-mm-long effective length and standard VECSOL (right) with a 0.5-mm cavity length, to resolve the cavity peaks (see text). The dashed curve represents the Rhodamine 640 PL spectrum. The standard (free-running) VECSOL spectrum is red-shifted with respect to the PL maximum due to the overlap of the absorption and emission spectra at lower wavelengths.

A fringe pattern (Supplementary Fig. S1) was obtained by making the two beams interfere with a small angle, which enabled the measurement of the visibility $V=\frac{I_{max}-I_{min}}{I_{max}-I_{min}}$ from the central fringes in one single image for a given optical path difference. Hence, the measured linewidth reflects the single-pulse linewidth, which is found to be stable from pulse to pulse (see Supplementary Fig. S1); however, because the cavity length is not stabilized, some of the spectral jitter arises from pulse to pulse. From the measured data, the numerical integration yields a coherence time that is defined by[31]:

$$\tau_c = \int_{-\infty}^{+\infty} \left|V^2(\tau)\right| d\tau \qquad (2)$$

RESULTS AND DISCUSSION

We first studied the laser characteristics under pumping by the "short-pulse" laser. The lasing spectrum recorded with the low-resolution grating spectrometer is shown in Figure 2. VBG lasing occurs as a single peak at the expected design wavelength of 633.14 nm, with a measured linewidth that is equal to the spectrometer resolution (0.08 nm). To emphasize the ineffective mode competition in organic films, we reported in Figure 2 the emission spectrum that is obtained when the VBG is replaced by a dielectric mirror, which is set close to the spherical mirror (L_{cav} = 0.5 mm), to enable the cavity modes to be resolved. Lasing is observed simultaneously with identical thresholds from three groups of peaks, in which each group corresponds to the transmission peaks of the etalon formed by the 18-μm-thick active layer.

The linewidth was inferred from a coherence time measurement that was performed with a Michelson interferometer, and the results are shown in Figure 3 (dots). From the variation in the visibility V vs. the time delay, we found upon numerical integration (using Equation (2)) a coherence time of τ_c = 0.7 (± 0.05) ns, or a corresponding coherence length of $c\tau_c$ = 20 cm. Assuming a Gaussian's shape for the power density, the FWHM spectral width is $\Delta\nu = 0.66/\tau_c$ = 930 MHz ($\Delta\lambda$ = 1.25 pm) To infer whether the laser pulse is FT limited, $V(\tau)$ must be compared with the autocorrelation function of the field envelope[31]:

$$g(\tau) = \frac{\int \sqrt{I(t)}\sqrt{I(t+\tau)}dt}{\int I(t)dt} \qquad (3)$$

where $I(t)$ is the measured laser pulse intensity profile (see Supplementary Fig. S2), which has a width of 0.8 ns (FWHM). The function $g(\tau)$ is computed from $I(t)$, which neglects the instrumental response function. A good match between $V(\tau)$ (measured with a ± 10% uncertainty) and $g(\tau)$ is apparent in Figure 3: the reduced χ^2 factor that tests the goodness of curve matching[33] is approximately 4, which shows that the pulse is, within experimental uncertainty, FT limited.

To obtain a longer coherence length, we replaced the pump source by a "long-pulse" pump laser that emits 20-ns pulses. Under this regime, the laser pulse lasts approximately 15 ns (see inset of Figure 4). We extract from the measured visibility curve a coherence time τ_c = 3.3 ns, i.e., a coherence length of 1 m.

Assuming a Gaussian shape for the power density, the FWHM spectral width is $\Delta\nu$ = 200 MHz ($\Delta\lambda$ = 0.26 pm). From the measured pulse shape (shown in the inset of Figure 4), the autocorrelation of the field envelope can be computed (Figure 4), and a decay time of $\tau_d = \int_{-\infty}^{+\infty} [g(\tau)]^2 d\tau$ = 13.5 ns is obtained, which means that the obtained spectrum is approximately four times broader than the Fourier Limit. Because the mechanical and acoustical noise are negligible in this range of frequencies, one possible reason for spectral broadening could originate in the small ripples that are apparent on the pulse laser shape, which reflect almost exactly the parasitic intensity modulations that are observed on the pump beam, in spite of an undetectable effect on the autocorrelation due to the low temporal resolution of the detection system. The laser performance is reported in Figure 5, with the 20-ns-long pump laser. The laser has a threshold of 3.2 μJ absorbed energy (2.46 mJ cm^{-2}, 128 W peak-power) and a slope efficiency of 11%. A comparable efficiency was obtained in a standard VECSOL in which the VBG was replaced by a dielectric coupler with 98% reflectivity. The output is linearly polarized, parallel to the pump polarization. A maximum pulse energy of 2.2 μJ was obtained, which corresponds to the peak power of approximately 140 W. The Gaussian beam profile is shown in the inset of Figure 5 as well as the evolution of the beam radius at $1/e^2$ $w(z)$ with a propagation distance, from which we derive a beam quality factor of M^2 = 1.09, which proves that lasing occurs on a single-transverse mode. The laser efficiency and linewidth is stable up to repetition rates of a few

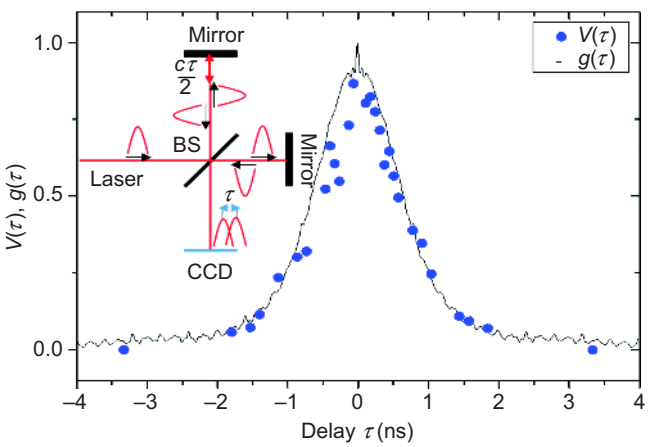


Figure 3 Comparison of the measured fringe visibility $V(\tau)$ with a Michelson interferometer (*dots, simplified setup in inset*) with the autocorrelation function $g(\tau)$ of the square root of the laser pulse intensity (*solid line*), for a VBG-VECSOL pumped with a 0.4-ns FWHM pump source.

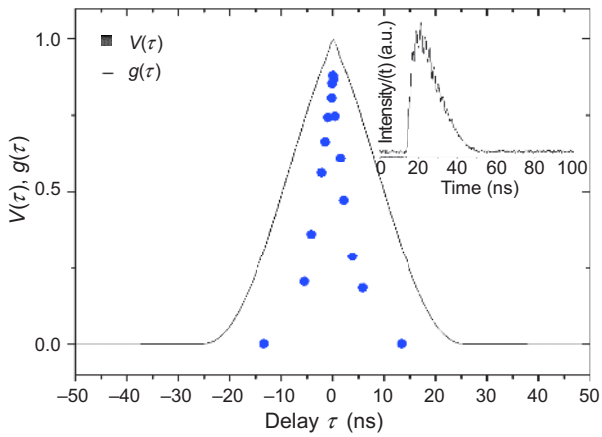


Figure 4 Long-pulse (20 ns) pump laser. Visibility $V(\tau)$ (*dots*) vs. time delay, measured from the central fringes of the interferograms (see Supplementary Fig. S1); calculated autocorrelation function $g(\tau)$ of the square root of $I(t)$ (*solid line*). The measured shape of $I(t)$ is shown in the inset. The coherence time deduced from $V(\tau)$ is 3.3 ns, while the decay time of $g(\tau)$ is 13.5 ns.

doi:10.1038/lsa.2016.26

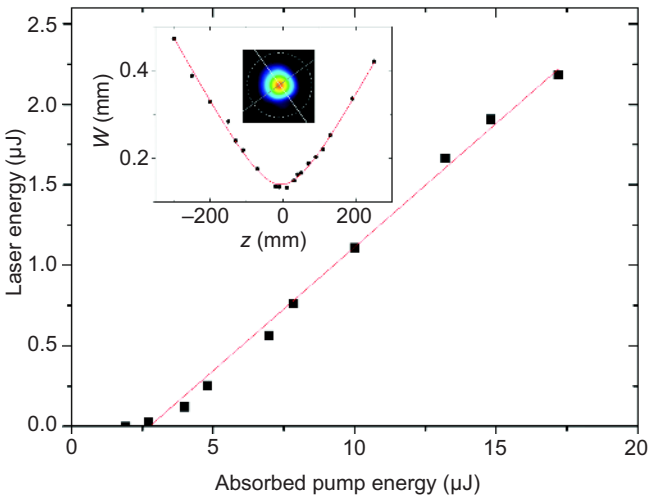


Figure 5 VBG-VECSOL efficiency under 20-ns-long pump pulses. The solid line is a guide for the eye. *Inset*: beam radius vs. propagation distance after a 400-mm focal-length lens, used to derive a beam quality factor of $M^2 = 1.09$; *photo*: laser beam profile.

tens of kHz, up to a point where photodegradation issues make the laser lifetime too short (a few seconds) to be practically operable.

The laser is similar to a standard multimode He-Ne laser (wavelength, coherence length, pure Gaussian mode, average power in the mW range when operated at kHz repetition rate) except that it emits bursts of hundreds of Watts, making it potentially useful in, e.g., dynamic holography.

CONCLUSIONS

In conclusion, we have shown that the spectral purity of a thin-film organic solution-processed solid-state laser can be enhanced by several orders of magnitude, down to 0.26 pm, due to the combination of a VBG with a vertical external cavity architecture. This association is a key enabler for photon cavity lifetimes that are in the nanosecond range, together with SLM operation, in contrast with the other more typical resonator structures that are used for organic thin-film lasers. Because continuous tunability is also possible using a chirped VBG[34], this work opens new perspectives for developing compact, ultra-narrow linewidth, low-cost, and ultimately broadly tunable laser sources.

ACKNOWLEDGMENTS

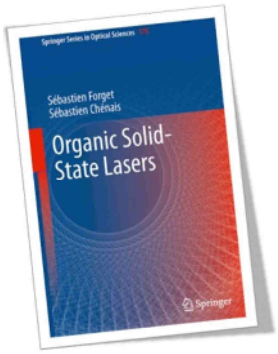
The authors acknowledge the Agence Nationale de la Recherche (grant ANR-12-EMMA-0040 "Vecspresso" project), the Region Ile de France (DIM Nano'K), and the LABEX SEAM for funding this work.

1 Chénais S, Forget S. Recent advances in solid-state organic lasers. *Polym Int* 2012; **61**: 390–406.
2 Coles H, Morris S. Liquid-crystal lasers. *Nat Photonics* 2010; **4**: 676–685.
3 Samuel IDW, Turnbull GA. Organic semiconductor lasers. *Chem Rev* 2007; **107**: 1272–1295.
4 Xing GC, Mathews N, Lim SS, Yantara N, Liu XF *et al*. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nat Mater* 2014; **13**: 476–480.
5 Deschler F, Price M, Pathak S, Klintberg LE, Jarausch DD *et al*. High photoluminescence efficiency and optically pumped lasing in solution-processed mixed halide perovskite semiconductors. *J Phys Chem Lett* 2014; **5**: 1421–1426.
6 Sakata H, Takeuchi H. Diode-pumped polymeric dye lasers operating at a pump power level of 10 mW. *Appl Phys Lett* 2008; **92**: 113310.
7 Zhao Z, Mhibik O, Nafa M, Chénais S, Forget S. High brightness diode-pumped organic solid-state laser. *Appl Phys Lett* 2015; **106**: 051112.
8 Yang Y, Turnbull GA, Samuel IDW. Hybrid optoelectronics: a polymer laser pumped by a nitride light-emitting diode. *Appl Phys Lett* 2008; **92**: 163306.
9 Rabbani-Haghighi H, Forget S, Chénais S, Siove A. Highly efficient, diffraction-limited laser emission from a vertical external-cavity surface-emitting organic laser. *Opt Lett* 2010; **35**: 1968–1970.
10 Efimov OM, Glebov LB, Glebova LN, Richardson KC, Smirnov VI. High-efficiency Bragg gratings in photothermorefractive glass. *Appl Opt* 1999; **38**: 619–627.
11 Hänsch TW. Repetitively pulsed tunable dye laser for high resolution spectroscopy. *Appl Opt* 1972; **11**: 895–898.
12 Costela A, García-Moreno I, Sastre R. Solid-state dye lasers. In: Duarte FJ, editor. *Tunable Laser Applications*. 2nd ed. New York: CRC Press; 2009.
13 Duarte FJ. Tunable organic dye lasers: physics and technology of high-performance liquid and solid-state narrow-linewidth oscillators. *Prog Quantum Electron* 2012; **36**: 29–50.
14 Voss T, Scheel D, Schade W. A microchip-laser-pumped DFB-polymer-dye laser. *Appl Phys B* 2001; **73**: 105–109.
15 Baumann K, Stöferle T, Moll N, Raino G, Mahrt RF *et al*. Design and optical characterization of photonic crystal lasers with organic gain material. *J Opt* 2010; **12**: 065003.
16 Deotare PB, Mahony TS, Bulović V. Ultracompact low-threshold organic laser. *ACS Nano* 2014; **8**: 11080–11085.
17 Sudzius M, Langner M, Hintschich SI, Lyssenko VG, Fröb H *et al*. Multimode laser emission from laterally confined organic microcavities. *Appl Phys Lett* 2009; **94**: 061102.
18 Yamashita K, Nakahata T, Hayakawa T, Sakurai Y, Yamao T *et al*. Vertical cavity surface emitting lasing from cyano-substituted thiophene/phenylene co-oligomer single crystals. *Appl Phys Lett* 2014; **104**: 253301.
19 Bulović V, Kozlov VG, Khalfin VB, Forrest SR. Transform-limited, narrow-linewidth lasing action in organic semiconductor microcavities. *Science* 1998; **279**: 553–555.
20 Zavelani-Rossi M, Perissinotto S, Lanzani G, Salerno M, Gigli G. Laser dynamics in organic distributed feedback lasers. *Appl Phys Lett* 2006; **89**: 181105.
21 Vardeny ZV. *Ultrafast Dynamics and Laser Action of Organic Semiconductors*. New York: CRC Press; 2009.
22 Forget S, Chénais S. *Organic Solid-State Lasers*. Berlin: Springer-Verlag; 2013.
23 Schneider D, Rabe T, Riedl T, Dobbertin T, Kröger M *et al*. Laser threshold reduction in an all-spiro guest-host system. *Appl Phys Lett* 2004; **85**: 1659–1661.
24 Zhang YF, Forrest SR. Existence of continuous-wave threshold for organic semiconductor lasers. *Phys Rev B* 2011; **84**: 241301.
25 Jacquemet M, Domenech M, Lucas-Leclin G, Georges P, Dion J *et al*. Single-frequency cw vertical external cavity surface emitting semiconductor laser at 1003 nm and 501 nm by intracavity frequency doubling. *Appl Phys B* 2007; **86**: 503–510.
26 Glebov L. High-performance solid-state and fiber lasers controlled by volume Bragg gratings. *Rev Laser Eng* 2013; **41**: 684–690.
27 Glebov L. Photosensitive glass for phase hologram recording. *Glastech Ber Sci Technol* 1998; **71C**: 85–90.
28 Kogelnik H. Coupled wave theory for thick hologram gratings. *Bell Syst Tech J* 1969; **48**: 2909–2947.
29 Ott DB, Divliansky IB, Segall MA, Glebov LB. Stabilization system for holographic recording of volume Bragg gratings using a corner cube retroreflector. *Appl Opt* 2014; **53**: 1039–1046.
30 Barmenkov YO, Dobryna Z, Salvador TP, Cruz JL, and Andrés MV. Effective length of short Fabry-Perot cavity formed by uniform fiber Bragg gratings *Opt Express*, 2006; **14**: 6394–6399.
31 Saleh BEA, Teich MC. *Fundamentals of Photonics*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
32 Rabbani-Haghighi H, Forget S, Siove A, Chénais S. Analytical study of vertical external-cavity surface-emitting organic lasers. *Eur Phys J Appl Phys* 2011; **56**: 34108.
33 Taylor JR. An Introduction to Error Analysis: *The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. Sausalito: University Science Books; 1997.
34 Seger K, Jacobsson B, Pasiskevicius V, Laurell F. Tunable Yb: KYW laser using a transversely chirped volume Bragg grating. *Opt Express* 2009; **17**: 2341–2347.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0 Unported License. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in the credit line; if the material is not included under the Creative Commons license, users will need to obtain permission from the license holder to reproduce the material. To view a copy of this license, visit http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

Supplementary information for this article can be found on the *Light: Science & Applications*' website (http://www.nature.com/lsa)

S. Forget, S. Chenais
Organic Solid-State Lasers
(2013) Springer series in optical science, vol. 175
169 pages, 88 illustrations.



A la suite de notre article de revue, nous avons décidé, de façon assez inconsciente[29], de franchir un pas supplémentaire et d'écrire un livre complet sur le sujet. En effet, aucun ouvrage à notre connaissance ne traitait des lasers à semi-conducteurs organiques solides, notamment en couches minces. Cela a également été l'occasion d'essayer de faire preuve de pédagogie en consacrant plusieurs chapitres (au final presque la moitié du livre) à des aspects fondamentaux sur un mode « back to basics », dans le but d'être utile aux personnes découvrant le domaine.

La maison Springer faisant très bien les choses (voir http://www.springer.com/us/book/9783642367045, puis section « downloads »), nous disposons de quelques statistiques permettant d'évaluer la diffusion du livre. Depuis sa publication en 2013, 5921 chapitres (le livre en comporte 6) ont été téléchargés (décompte arrêté en janvier 2017), ce qui est un chiffre assez impressionnant comparé à la grosse centaine d'exemplaires « papiers » vendus à ce jour.

Je ne reproduis ici que la table des matières et la préface.

[29] La quantité de travail nécessaire pour accoucher d'un livre de ce type est assez considérable et souvent sous-évaluée *a priori* (par moi en tout cas !). Le nombre d'heures consacrées à ce projet (que je n'ai pas comptées précisément pour conserver une santé mentale minimale) au cours des derniers mois de 2012 peut sembler déraisonnable, mais c'est au final une expérience intéressante et enrichissante que je conseille à tous (fin du mode « j'ai souffert, il n'y a pas de raison que les autres ne souffrent pas »)

Preface

People working in the world of organic photonics and organic electronics are used to hearing the following statement: a prerequisite to success in this field is to acquire interdisciplinary knowledge "at the crossroads" between at least two or three domains: chemistry, material science, electronics, and photonics. Working on organic lasers is no exception to this rule, and requires at the same time solid foundations in laser physics and photonics, mixed with a good knowledge of photophysics of organic pi-conjugated systems. This is probably what makes this field so exciting and collaborations so fruitful. However, this also raises some difficulties in transmitting knowledge and know-how to students or newcomers in the field having totally different backgrounds.

The authors have experienced this challenge, as they started in the field a few years ago, coming with a previous knowledge in laser physics and photonics, but no experience with organics. They wrote this book with the following guideline in mind: gathering in the same place introductory material, designed to give to a reader with no particular background in organic photophysics the keys to understand the challenges in the field, together with a state of the art, at the time of writing, of the recent advances and trends in organic lasers.

Why Organic Solid-State Lasers?

The story of organic lasers is almost as long as the history of lasers themselves: while the very first laser came to birth in 1960 [1], the first organic laser followed soon after, in 1966 [2, 3]. Organic lasers were at that time known as liquid "dye" lasers, a term inherited from the textile industry, and based on solutions of π-conjugated highly luminescent molecules. This kind of sources marked a true revolution in laser science, as the first widely tunable laser sources [4], leading to impressive progresses in spectroscopy in the following years. Additionally, the unique broad spectrum of organic dyes, coupled to the possibility of continuous-wave operation demonstrated in 1970 [5] opened the door to the first ultrashort (femtosecond) laser [6, 7]. Although often considered now far from being "user-friendly", liquid dye laser are still today popular in laboratories as sources of

tunable visible radiation. However, their cumbersome designs, their liquid state, and the inconvenience linked to toxic solvents and dyes prevent them from being used for "real life" applications. Very early (as soon as 1967) it was then proposed to incorporate dyes in solid-state polymeric matrices [4] which appeared to be a promising route to build broadly tunable sources that would have the benefit to be compact, convenient, and manufactured at low costs. However, organic solid-state lasers did not manage, from then and up to now, to enter the marketplace: the main reason is probably that there is a fundamental economic contradiction between the inherent bad photostability of organic molecules and the high cost of the pump source, in general a pulsed laser. Subsequent efforts then naturally went in the direction of improving the dye and host matrix photostability, and/or decreasing the required pump threshold intensity so that alternatives to pulsed lasers may be found.

The field of organic solid-state lasers experienced a second birth at the end of the 1990s, following the discovery of organic semiconductors (mainly driven by the potentially huge market foreseen for Organic Light-Emitting Diodes [8]), and progresses came both from material science and deposition process technology. Very low thresholds could be demonstrated in thin-film based organic semiconductor lasers; furthermore, the devices turned out to be easy-to-handle and compact, while keeping all the advantages of organic materials [9, 10]. The question was then whether an *organic laser diode* would be ever realized, that is a device pumped with an injected current rather than with an optical source, in the same way as inorganic semiconductor lasers work. This issue drove considerable efforts and is still now a major inspiration railroad for organic laser research, although no demonstration of such a device has been reported yet.

The first two chapters are written in a "back-to-basics" spirit, with in-depth (although non exhaustive) description of the physics useful for entering the pluridisciplinary field of organic lasers. The next chapters deal with very recent research, reviewing state of the art and last trends in the field (for the interested reader, complementary information can also be found in some recently published review papers [11–13]). The book is organized as follows:

Chapter 1 is dedicated to the reader not familiar with lasers physics. It proposes a quick and simple picture of the main laser principles, but is not intended to explain laser physics in depth, as this task is performed in an impressive number of excellent teaching books [14, 15].

In Chap. 2, we introduce the specificities linked to organic materials as lasing media. To this aim, we first remind some photophysics basics that are useful to understand the following, before detailing the various aspects important for organic lasers and specific to them, and which are therefore not usually treated in classical textbooks on lasers. A first question that we may try to answer in this chapter is the following: what are the key features that make organic solid-state lasers (OSSL) different from other types of lasers, like those based on inorganic semiconductors, rare-earth doped crystals, or gas mixtures, to name a few? This chapter has been written with the intention to present organic laser physics and relevant photophysics at a basic introductory level, hoping that it will be accessible

for a reader with a background in general physics and laser physics but with no specific knowledge in photophysics.

Chapter 3 is devoted to organic materials, both dyes and organic semiconductors, from the description of their chemical structure and emission properties (and the way to measure them, especially optical gain) until the description of the fabrication techniques mainly used to make devices out of them.

In Chap. 4, the focus is set on the lasing architectures. Organic materials can be shaped and processed in such various ways that almost every resonator configuration can be adapted to them. Recent results for each cavity type are reviewed, with special emphasis on periodically structured resonators and vertical external cavity surface-emitting lasers.

Chapter 5 is a review of the last advances in the field of organic solid-state lasers, including the quest for electrically driven organic lasers, indirect pumping solution featuring inorganic diodes, as well as promising results in the field of nanoplasmonics where organic materials have an interesting role to play.

Finally, Chap. 6, the last chapter deals with the rapidly growing applications of organic lasers. The natural playground associated to organic lasers is spectroscopy, where the modest output power is not problematic and broad wavelength agility is a strong advantage. The simplicity of the fabrication process now makes organic sources attractive for integration onto miniature spectroscopic systems. More recently, organic lasers have been also used for chemical sensing, for example to detect trinitrotoluene (TNT) using conjugated polymer films [16]. The easy integration of organic solid-state lasers makes then ideal sources for lab-on-a chip sensors for biophotonics, coupled to microfluidic devices [17]. Organic semiconductor lasers may also find their place in data communications, for short-haul data transfer or optical amplifiers for example.

We are very grateful to people—students, post-doctorants, and technical staff—who contributed to the development of the organic laser research activity in the Lasers Physics Laboratory at Paris 13 University, and hence contributed to make this book possible. We would like to express special thanks to Hadi Rabbani-Haghighi as our first Ph.D. student on the topic, and also to Mélanie Lebental, Oussama Mhibik, Iryna Gozhyk, and Tatiana Leang. We finally gratefully thank Marie-Claude Castex, Elena Ishow, Alain Siove, Dominique Adès, and Laurent Vernac for fruitful discussions and support which helped in writing this book.

Villetaneuse

Sébastien Forget
Sébastien Chénais

References

1. T.H. Maiman, Nature. **187**, 493 (1960)
2. P.P. Sorokin, R. Lankard, Stimulated emission observed from an organic dye, chloroaluminium phtalocyanine. IBM J. Res. Develop. **10**, 162–163 (1966)

3. F.P. Schafer, W. Schmidt, J. Volze, Organic dye solution laser. Appl. Phys. Lett. **9**(8), 306–309 (1966)
4. B.H. Soffer, B.B. McFarland, Continuously tunable, narrow-band organic dye lasers. Appl. Phys. Lett. **10**(10), 266 (1967)
5. O.G. Peterson, S.A. Tuccio, B.B. Snavely, {CW} operation of an organic dye solution laser. Appl. Phys. Lett. **17**(6), 245–7 (1970)
6. E.P. Ippen, C.V. Shank, A. Dienes, Passive mode locking of the cw dye laser. Appl. Phys. Lett. **21**(8), 348–350 (1972)
7. R.L. Fork, B.I. Greene, C.V. Shank, Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode locking. Appl. Phys. Lett. **38**(9), 671–672 (1981)
8. C.W. Tang, S.A. Vanslyke, Organic electroluminescent diodes. Appl. Phys. Lett. **51**(12), 913–915 (1987)
9. N. Tessler, G.J. Denton, R.H. Friend, Lasing from conjugated-polymer microcavities. Nature. **382**(6593), 695–697 (1996)
10. F. Hide et al., Semiconducting polymers: A new class of solid-state laser materials. Science. **273**(5283), 1833–1836 (1996)
11. I.D.W. Samuel, G.A. Turnbull, Organic semiconductor lasers. Chem. Rev. **107**(4), 1272–1295 (2007)
12. S. Chénais, S. Forget, Recent advances in solid-state organic lasers. Polym. Int. **61**(3), 390–406 (2012)
13. C. Givras, M. Pollnau, Organic solid-state integrated amplifiers and lasers. Laser and Photonics Revi. **6**(4), 419–462 (2012)
14. A.E. Siegman, Lasers. (1986)
15. O. Svelto, *Principles of Lasers*. (Macmillan Publishers Limited, New York, 1998)
16. J.S. Yang, T.M. Swager, Fluorescent porous polymer films as TNT chemosensors: Electronic and structural effects. J. Am. Chem. Soc. **120**(46), 11864–11873 (1998)
17. C. Vannahme et al., Plastic lab-on-a-chip for fluorescence excitation with integrated organic semiconductor lasers. Opt. Express. **19**(9), 8179 (2011)

Contents

1 Laser Basics 1
1.1 What is a Laser? 1
1.2 Light–Matter Interaction 2
1.3 Population Inversion 3
1.4 From an Amplifier to an Oscillator 5
1.4.1 Role of the Resonator 5
1.4.2 Spatial Characteristics of the Emitted Laser Beam 6
1.4.3 The Spectrum of a Laser Oscillator 8
1.5 Oscillation Condition 9
1.6 How to Recognize Lasing? 11
References 12

2 Fundamentals of Organic Lasers 13
2.1 PI-Conjugated Molecular Systems 14
2.1.1 General Properties 14
2.1.2 Organic Semiconductors 16
2.2 Photophysical Properties of Pi-Conjugated Systems 20
2.2.1 Absorption of Light by Pi-Conjugated Systems 20
2.2.2 Emission of Light by Pi-Conjugated Systems 29
2.2.3 Jablonski Diagrams 32
2.2.4 Photophysical Parameters Relevant for Organic Lasing 36
2.2.5 Short and Long Wavelength Limits for Organic Lasers 38
2.3 Triplet States and Their Influence on Lasing 41
2.3.1 Nature of Triplet States 42
2.3.2 The Exchange Energy 44
2.3.3 Optical Generation of Triplet States by Intersystem Crossing 45
2.3.4 Triplet Absorption 46
2.3.5 Phosphorescence: Are Triplet Emitters Suitable for Lasing? 47

2.4 Intermolecular Phenomena: Quenching and Energy Transfer. . . . 48
2.4.1 Physical Origin of Quenching/Energy Transfer 49
2.4.2 Different Mechanisms of Bimolecular Interactions 52
2.5 Equations for Organic Solid-State Lasers 56
2.5.1 An Equation for the Evolution of the Photon Density . . . 56
2.5.2 Rate Equations: A Set of Equations Governing the Flow between Different States. 59
2.6 Temporal Dynamics of Organic Solid State Lasers 62
2.6.1 The CW Lasing Condition 62
2.6.2 Maximum Pulsewidth for Organic Lasers 64
2.6.3 Temporal Dynamics Simulations. 65
2.6.4 Is It Better to Characterize Organic Lasers with Fluence (J/cm^2) or Intensity (W/cm^2)? 68
References 69

3 Organic Materials for Solid-State Lasers 75
3.1 Molecular Materials Suitable for Laser Action 75
3.1.1 Overview of the Different Families of Materials Used in Lasers 75
3.1.2 Towards a Classification of Organic Laser Materials? . . . 77
3.1.3 Small-Molecular Dyes 79
3.1.4 Host Materials for Small-Molecular Dyes 83
3.1.5 Organic Semiconductors 85
3.1.6 What is a Good Laser Material? 87
3.2 Materials Characterization 88
3.2.1 Measuring Stimulated Emission: Optical Gain Measurements 88
3.2.2 Loss Measurements 93
3.3 Fabrication of Organic Lasing Gain Chips: Bulk Rods and Thin Films 96
3.3.1 Bulk Rods 96
3.3.2 Thin-Films 97
3.4 Photodegradation Issues in Organic Lasers 101
References 103

4 Organic Lasers Resonators 107
4.1 Cavities Made with Bulk Rods 107
4.2 Cavities Based on Thin-Films 110
4.2.1 Waveguide Lasers 111
4.2.2 Microcavities 118
4.2.3 Vertical External Cavity Surface-Emitting Organic Lasers 121
References 127

5 Novel Concepts for Organic Lasers 131
5.1 The Organic Laser Diode 132
5.1.1 History of a Long Quest 132
5.1.2 Evidence of Extra-Losses Compared to Optical Excitation 132
5.1.3 The Electrode Issue 134
5.1.4 The Polaron Issue 135
5.1.5 The Triplet Exciton Issue 135
5.2 The "Indirect Electrical Pumping" Strategy 137
5.2.1 Laser Diode Pumping 138
5.2.2 Light-Emitting Diode (LED) Pumping 139
5.3 Towards True Organic CW Lasers: Managing Triplet States 140
5.4 Organic Lasers at the Nanoscale 142
5.4.1 The "Spaser" and the Advent of Nanoplasmonics 142
5.4.2 Strong Coupling and the Organic Polariton Laser 145
5.4.3 The Photon Bose–Einstein Condensate 146
References 146

6 Towards Applications of Organic Solid-State Lasers 151
6.1 Toward Real-Life Applications: The Major Issues 151
6.1.1 Lowering the Threshold 151
6.1.2 Extending the Wavelength Coverage 152
6.1.3 Strategies for Advanced Wavelength Tunability 153
6.1.4 Improving the Conversion Efficiency and Output Power 155
6.1.5 What About Beam Quality? 156
6.1.6 Enhancing the Lifetime of the Devices 157
6.2 Spectroscopy 158
6.3 Sensing 161
6.4 Telecommunications 162
References 164

Index 167