

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ FRÈRES MENTOURI, CONSTANTINE 1

FACULTÉ DES SCIENCES DE LA TECHNOLOGIE

Département d'Électronique

N° d'ordre :132/D3C/2018

Série :13/Elect/2018



THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat 3^{ème} cycle

En Électronique

Option : Micro et nanotechnologie

Par :

Khaoula BENATIA

THÈME :

**ETUDE DES PROPRIETES ELECTRIQUES ET OPTIQUES DES
DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES « OLED » A
BASE DE FILMS MINCES EN POLYMERE**

Soutenue le : 29/11/2018

Devant le jury :

Président : M. BOUCHEMAT Prof. Université frères Mentouri –Constantine 1

Rapporteur : A. TELIA Prof. Université frères Mentouri –Constantine 1

Examineurs : R. MAHAMDI Prof. Université - Batna 2

M. LEDRAA M. C. A Centre Universitaire Mila

Invité : S. REBIAI Prof. Université frères Mentouri –Constantine 1

Je dédie ce travail à tous ceux que j'aime



*« Notre plus grande gloire n'est
point de tomber, mais de savoir
nous relever chaque fois que
nous tombons »*

Confucius



Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire Microsystèmes et Instrumentation (LMI) de l'université Frères Mentouri Constantine 1, sous la direction du Professeur **A.TELIA**.

Mes remerciements, avant tout, à **DIEU** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années d'études afin que je puisse arriver à ce stade.

Mon directeur de thèse, professeur **A.TELIA** à qui j'adresse mes sincères remerciements pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance pour sa gentillesse, sa bienveillance, sa patience et pour la confiance qu'il m'a accordée durant toute ces longues années de formation. Mes vifs remerciements vont également à **Mme. S. REBIAI**, professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1 pour nous avoir initiés à ce projet.

Je remercie infiniment le Docteur **LABIOD Samir**, enseignant à l'université de Skikda d'avoir pris le temps, de m'apprendre, de m'expliquer la modélisation des OLEDs en utilisant la méthode des différences finies, alors que nous étions encore novices et de répondre à mes questions. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour sa patience, sa disponibilité et pour ses précieux conseils.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur **MEZIANI Abdelhakim** et Mademoiselle **SEMRA Lemia**, enseignants à l'université Frères Mentouri Constantine 1. L'aide très précieuse qu'ils m'ont prêté, leur patience, conseils, soutiens et disponibilité m'ont été d'un appui considérable. Je les remercie également pour les discussions enrichissantes que nous avons partagées tout au long de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **M. BOUCHEMAT**, Professeur à l'université Frères Mentouri Constantine 1, pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse.

Mes remerciements vont également aux Messieurs **R. MAHAMDI**, Professeur à l'Université Batna 2 et **M. LEDRAA**, Maître de conférence (A) C.U Mila, qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de ma thèse et examiner ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement **M. BENATIA Djamel**, Professeur à l'Université de Batna 2, pour sa disponibilité, ses encouragements et ses précieux conseils.

Je ne voudrais pas oublier de remercier toutes personnes qui de près ou de loin m'ont aidé à la réalisation de ce travail.

Je voudrais finir en remerciant affectueusement ma mère, ma belle mère et mon beau père, toute ma famille, mes amis et mes proches pour leur soutien.

Enfin et surtout, merci à mon mari Didine. Sa patience, sa compréhension et son soutien inconditionnel m'ont permis de mener ce travail de thèse jusqu'au bout.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des propriétés optoélectroniques des diodes électroluminescentes organiques « OLEDs : Organic Light Emitting Diode » à base du polymère DP-PPV.

L'objectif de cette thèse est l'étude des propriétés électriques et optiques des diodes électroluminescentes organiques bipolaires ayant des structures monocouches et bicouches. Les diodes organiques monocouches sont composées d'une couche organique (P_1 , P_2 ou P_3) prise en sandwich entre une anode en **ITO/PEDOT : PSS** et une cathode métallique. Quant aux diodes organiques bicouches, elles sont constituées de deux couches organiques **TFB** et (D_1 , D_2 ou D_3) prises en sandwich entre une anode en **ITO/ PEDOT : PSS/** et une cathode métallique.

Les caractéristiques $J(V)$, le rendement de recombinaison (CBF), le rendement quantique externe (EQE), le taux de recombinaison Langevin et les densités d'excitons singulets ont été étudiées à travers la simulation et la modélisation des mécanismes d'injection, de transport et de recombinaison des charges. La modélisation a été effectuée en établissant un programme sous environnement Matlab et la simulation a été réalisée en utilisant le logiciel Atals-Silvaco.

Les caractéristiques électriques et optiques obtenues à partir de la modélisation et la simulation ont été en bon accord avec celles obtenues expérimentalement par d'autres auteurs. Les résultats indiquent que l'équilibre qui se produit entre les mécanismes d'injection et de transport assure une bonne performance des OLEDs monocouches et même bicouches. Les résultats ont montré aussi que l'insertion d'une deuxième couche organique améliore énormément les différentes propriétés électriques et optiques.

Mots clés : diode électroluminescente organique « OLED», DP-PPV, Matlab, Atlas-Silvaco, caractéristiques électriques et optiques.

Abstract

In this work, Organic Light Emitting diodes “OLEDs” optoelectronic properties are investigated. These organic diodes are made of the polymer DP-PPV.

An in-depth study of the electrical and optical characteristics of bipolar monolayer and two-layer organic light emitting diodes are presented. In the monolayer organic diodes, the organic layer (**P₁, P₂ or P₃**) is sandwiched between a semitransparent anode **ITO/PEDOT: PSS** and a metallic cathode. As regards to the bi-layer organic diodes, two organic layers **TFB** and (**D₁, D₂ or D₃**) are sandwiched between a semitransparent anode **ITO/PEDOT: PSS** and a metallic cathode.

The J-V characteristics, the charge balance factor CBF, the external quantum efficiency EQE, the Langevin recombination rates and the singlet exciton densities profiles are investigated using two different methods of simulation. The first one is based on a numerical computing in Matlab by using a device model which includes the injection, transport, and recombination mechanisms. The second one is based on the simulation of these characteristics by Atlas-Silvaco.

Electrical and optical characteristics obtained by modeling and simulation are found to be in a good agreement with data obtained experimentally from literature. These results indicate that an OLED's good performance is guaranteed by the balance between injection and transport mechanisms which is found in monolayer and bi-layer OLEDs. The results show also that adding a second organic layer to the monolayer OLEDs improves greatly the different electrical and optical properties.

Keywords: Organic light emitting diode “OLED”, DP-PPV, Matlab, Atlas-Silvaco, electrical and optical characteristics.

ملخص

هذا العمل يتعلق بدراسة الخصائص الكهروبصرية للصبغات الثنائية العضوية الباعثة للضوء OLED : Organic « Light Emitting Diode و التي تتكون من البوليمر أو المكثور DP-PPV.

يتلخص العمل المنجز في هذه الرسالة في دراسة الخصائص الكهربائية والبصرية للصبغات الثنائية العضوية الباعثة للضوء المكونة من طبقة واحدة و من طبقتين. في الصمات الثنائية العضوية المكونة من طبقة واحدة، الطبقة العضوية (P_1)، (P_2 أو P_3) محصورة بين مصعد نصف شفاف ITO/PEDOT: PSS و مهبط معدني. بالنسبة لاصمات الثنائية العضوية ذات طبقتين فهي تتكون من TFB و (D_1, D_2, D_3) و التي تنحصر بين مصعد نصف شفاف ITO/PEDOT: PSS و مهبط معدني .

تمت دراسة خصائص شدة التيار و التوتر $J(V)$ ، مردود إعادة التركيب للشحن المبعوثة CBF، المرود الكمي الخارجي (EQE)، معدل اعادة التركيب Langevin، كثافة الإكسيتونات في حالة متفردة من خلال محاكاة و برمجة بعث الشحن، تنقلها و إعادة تركيبها. برمجة هذه الخصائص تمت باستعمال Matlab أما في المحاكاة نستعمل برنامج Atlas-Silvaco.

تشير الخصائص الكهربائية والبصرية المتحصل عليها أنها متوافقة مع المتحصل عليها تجريبيا من قبل دراسات أخرى. تظهر النتائج من جهة أن هذه الأجهزة تعطي أداء أفضل عندما يكون هناك توازن بين بعث الشحن و تنقلها و هذا صالح للثنائيات ذات الطبقات الوحيدة و المكونة من طبقتين، من جهة أخرى زيادة طبقة ثنائية للثنائيات ذات الطبقات الوحيدة يحسن كثيرا من الخصائص الكهربائية والبصرية لهاته الأجهزة.

كلمات استدلالية: الصمات الثنائية العضوية الباعثة للضوء OLED ، DP-PPV، طريقة الفروق المحدودة، الخصائص الكهربائية والبصرية.

Glossaire

Notation	Description
SCO	Semi-conducteur Organique
C	Carbone
H	Hydrogène
O	Oxygène
N	Azote
PE	Polyéthylène
PTFE	Poly Tétra Fluoro Ethylène (Teflon)
BCP	BathoCuProine
MEH-PPV	Poly [2-Methoxy-5-(2-EthylHexyloxy)-1, 4-PhenyleneVinylene]
Alq3	tris (8-hydroxyquinoline) Aluminum
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée l « Highest Occupied Molecular orbital»
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse inoccupée « Lowest Unoccupied Molecular Orbital »
PPP	Poly (P-Phénylène)
PT	Poly Thiophène
PPV	Poly (P- Phénylène Vinylène)
PPE	Poly (Phénylène Ethynylène)
PA	Poly Acétylène
PPy	Poly(2,5-pyrrole)
DELO	Diode électroluminescente organique
OLED	Organic Light Emitting Diode
DP-PPV	Poly (2,3-Di-Phenyl-1,4-Phenylene vinylène)
PLED	Polymer Light Emitting Diode
Alq3	tris (8-hydroxy quinoline) d'aluminium
CuPc	Cu-phthalocyanine
C ₆₀	Fullerene
TPD	Thieno [3,4-c]pyrrole-4,6-dione
MIS	métal-isolant-semi-conducteur
t-PA	trans-polyacétylène

Notation	Description
CI	conversion interne
CIS	croisement inter-système
ITO	Indium Tin Oxide «oxyde d'indium et d'étain »
SMOLED	Small Molecules Light Emitting Diode “ OLED à base de petites molécules”
OTFT	:Organic Thin Film Transistor « Les transistors organiques à effet de champs »
OPV	Organic Photovoltaic «les cellules photovoltaïques organiques ou plastiques »
HTL	Hole Transport Layer « couche de transport de trous »
ETL	Electron Transport Layer « une couche de transport d'électrons »
	Holes Injecting Layer « une couche injectrice de trous »
HIL	Electron Injecting Layer « Une couche injectrice d'électrons »
EIL	Hole Blocking Layer « une couche bloquante des trous »
HBL	Electron Blocking Layer « une couche bloquante d'électrons »
EBL	Niveau du vide
NV	Fowler-Nordheim
F-N	Richardson-Schottky
R-S	BackFlow
BF	Densité des trous
P	Longueur ou épaisseur du matériau
L	Densité d'états
N	Thermoionique
TH	Density Of States “ Densité d'état”
DOS	Space Charge Limited Current « Courant limité par la charge
SCLC	d'espace »
	Poole-Frenkel
P-F	Trap Charge Limited Current « Courant limité par les charges
TCLC	piégées »
	Gaussian disorder model « modèle de désordre de Gauss »
GDM	Cyano-Polyphenylene vinylene
CN-PPV	

Notation	Description
P ₁	poly(2, 3- diphenyl- 5- (4- heptyloxy- 4'-oxytri methylene diphenyl)-phenylene vinylene)
P ₂	poly (2, 3- diphenyl- 5- [4- (4-pentyl cyclohexyl) phenoxy]-propyl- p-phenylene vinylene)
P ₃	poly(2,3-diphenyl-5-(2-(1,4,5-triphenyl-1H-2-imidazoloyl)-1-oxytrimethylene phenyl) phenylene vinylene)
TFB	poly [(9,9-dioctyl fluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-s-butylphenyl)) diphenylamine)]
Ca	Calcium
CsF	Fluorure de Césium
PEDOT : PSS	Poly (3,4- éthylène dioxy thiophène) : poly (styrène sulfonate) de sodium

Notations & symboles

Notation	Description
$W_{s/cathode}$	le travail de sortie de la cathode
AE	l'affinité électronique du matériau organique
ϕ_n	la barrière énergétique des électrons
E_F	le niveau de Fermi
ϕ_{sco}	le travail de sortie du matériau organique
E_g	l'énergie de gap du matériau
EI	le potentiel d'ionisation du matériau organique
ϕ_p	la barrière énergétique des trous
$W_{s/anode}$	le travail de sortie de l'anode
V (Volt)	Tension
V_{bi}	built-in potential « potentiel de diffusion »
q	la charge élémentaire de l'électron ($\approx 1.60217653 \times 10^{-19}$ C)
Δ	décalage due au dipôle interfacial
$E(V/cm)$	le champ électrique à l'interface
m^*	la masse effective du porteur de charge dans le SC
\hbar	constante de Planck réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)
h	constante de Planck ($\approx 6.62606896 \times 10^{-34}$ J.s)
Φ	la hauteur de barrière
A^*	constante effective de Richardson
T	la température
E_b	la barrière énergétique due à l'effet Schottky
k_b	la constante de Boltzmann ($\approx 1.3806504 \times 10^{-23}$ J/K)
ϵ	la permittivité
ϵ_0	la permittivité du vide ($\approx 8.854187 \times 10^{-12}$ F/m)
ϵ_r	la permittivité relative
a	la distance minimale entre l'électrode et le site où le porteur de charge peut sauter
ν_0	la fréquence de tentative de saut
γ	l'inverse du rayon de localisation du porteur de charge

Notation	Description
ω_{esc}	la probabilité pour que le porteur de charge puisse s'échapper de l'électrode
U_0	Energie potentielle électrostatique
x_0	la distance à laquelle se trouve le porteur après son premier saut (à partir de l'électrode)
g	la distribution gaussienne de la densité d'états localisés dans le SCO
E	l'énergie du site, définie par rapport au niveau de Fermi du métal
μ	la mobilité
E_0	le paramètre caractéristique de dépendance en champs électrique
μ_0	la mobilité à champ nul
$g(E)$	densité de piège
N_t	la densité totale des niveaux pièges
T_t	une constante caractéristique de la décroissance avec la profondeur E de l'énergie de piégeage
E_c	La bande de conduction
E_t	l'énergie caractéristique des pièges repérée par rapport à E_c
m	caractéristique de la distribution
J_n	la densité de courant des électrons
J_p	la densité de courant de trous
n	la densité des électrons
p	la densité des trous
R	le taux de recombinaison total
R_{SRH}	le taux de recombinaison de Shockley-Read-Hall
R_L	le taux de recombinaison de Langevin
N_c	la densité des sites chargés négativement
N_v	la densité des sites chargés positivement
E_{Fn}	le quasi-niveau de Fermi pour les électrons
E_{Fp}	le quasi-niveau de Fermi pour les trous
H_n	concentration des électrons piégés,
H_p	concentration des trous piégés
$T_{cn}(T_{cp})$	les températures caractéristiques des pièges
	niveau discret piégé

Notation	Description
N_{tj}	la densité des électrons piégés
P_{tj}	la densité des trous piégés
g	la dégénérescence des pièges
Δ	l'énergie d'activation
$C, T_0, \text{ et } B$	des constantes caractéristiques aux matériaux qui dépendent du degré de désordre
ΔE	l'énergie mesurée par rapport au centre de la fonction de distribution
σ_t	la déviation standard de la distribution
r_{ij}	distance entre les sites i et j
$\frac{1}{\alpha}$	le rayon de localisation du porteur de charge
$\Delta E_{ij} = E_j - E_i$	différence énergétique des sites
Σ	un paramètre qui rend compte du désordre de position
r_c	rayon de capture critique
τ_{n0}	le temps de recombinaison des électrons
τ_{p0}	le temps de recombinaison des trous
D	la constante de diffusion (cm^2/s)
G	taux de génération des exciton (cm^{-3}/s)
k	taux d'annihilation (perte triplet-triplet ou singulet-singulet).
$J_{h,e}$	la densité de courant des porteurs majoritaires (électrons et trous injectés)
$J'_{h,e}$	la densité de courant des porteurs minoritaires
γ	le taux de recombinaison des porteurs injectés
$\eta_{S/T}$	le taux de production des excitons singulets radiatifs
η_{eff}	rendement quantique de fluorescence
η_{opt}	rendement optique
η_{EQE}	External quantum Efficiency « Rendement quantique externe »
EQEp ou η_P ou η_e	External quantum Power Efficiency « Rendement énergétique »
ν	Fréquence
ϕ_L (lumen/nm)	Flux lumineux
ϕ_r (watt/nm)	flux spectrale de radiation
K_m	constante photopique de valeur 683 lm/W

Notation	Description
L_v	l'intensité lumineuse
L_0	la luminance mesurée en candela/m ²
J	la densité de courant
η_{pL}	rendement de photoluminescence
G	le taux de génération des porteurs de charges
h	le pas de discrétisation
γ ou CBF	Charge Balance Factor « le taux de
γ_P ou CBF _P	recombinaison des porteurs injectés »
J_r	le rendement énergétique de recombinaison
$\Delta E_L (eV)$	Courant de recombinaison
$\Delta E_H (eV)$	Barrière énergétique des électrons aux niveaux
	des deux SCO
	Barrière énergétique des trous aux niveaux des
	deux SCO

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 (a). Structure moléculaire des matériaux organiques non conjugués.....	6
Figure I.1(b). Structure moléculaire des matériaux organiques conjugués.....	7
Figure. I.2. Orbitales moléculaires « σ » à gauche et « π » à droite.....	7
Figure I.3. Les orbitales atomiques sp , sp^2 et sp^3	8
Figure I.4. Niveaux énergétique d'une molécule conjugué π	9
Figure I.5. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires.....	9
Figure I.6. Structure des classes principales des polymères conjugués.....	11
Figure I.7. Structure chimique du Poly (2,3-diphenyl-1,4-phenylenevinylene) ou DP-PPV.....	11
Figure I.8. Voie synthétique des dérivées DP-PPV: P ₁ -P ₃	12
Figure I.9. Structure chimique des principaux SCO : petites molécules.....	14
Figure I.10. Etat électronique localisé d'un soliton.....	16
Figure I.11. Etat électronique localisé d'un polaron.....	17
Figure I.12. Etat électronique localisé d'un bipolaron.....	17
Figure I.13. Les états électroniques.....	18
Figure I.14. Différents types d'excitons.....	19
Figure I.15. Mécanisme de Förster.....	20
Figure I.16. Mécanisme de Dexter.....	20
Figure I.17. Diagramme de Jablonski.....	21
Figure I.18. Processus d'électroluminescence.....	23
Figure I.19. Dispositifs d'électronique et optoélectronique organique.....	24
Figure I.20. Structures d'OLED : monocouche (a), bicouche (b) et multicouche (c).....	25

Chapitre II

Figure II.1. Diagramme énergétique d'une OLED avant la mise en contact.....	31
Figure II.2. Diagramme énergétique de l'interface métal/SCO : alignement du niveau du Fermi.....	31
Figure II.3. Diagramme énergétique de l'interface : alignement de niveau du vide avec le décalage Δ due au dipôle interfacial.....	32
Figure II.4. Diagramme énergétique de l'interface : alignement de niveau de Fermi avec le décalage Δ due au dipôle interfacial.....	32

Figure II.5. Diagramme énergétiques de l'interface organique/organique (avant contact).....36

Chapitre III

Figure III.1. Structure moléculaire de DP-PPV P₁-P₃.....53

Figure III.2. Le diagramme énergétique des dispositifs étudiés.....53

Figure III.3. Caractéristique J-V calculé comparé avec celle de l'expérimentale [12] (a), Caractéristique J-V simulé comparé avec celle de l'expérimentale [12] (b) et Caractéristique J-V calculé comparé avec celle de l'expérimentale et de la simulation (c) pour P₁, P₂ et P₃.....59

Figure III.4. Densité de courant J et densité de courant de recombinaison J_r pour P₁, P₂ et P₃.....60

Figure III.5. Profil de la mobilité des porteurs pour P₁, P₂ et P₃.....60

Figure III.6. Distribution spatiale de la densité des électrons calculée (a), simulé (b) et la distribution spatiale de la densité des trous calculée (c) et simulé (d) pour P₁, P₂ et P₃.....61

Figure III.7. Distribution spatiale des densités des électrons et des trous calculée et simulée pour P₁, P₂ et P₃.....62

Figure III.8. Distribution spatiale du champ électrique calculée pour P₁, P₂ et P₃.....63

Figure III.9. La distribution spatiale du taux de recombinaison Langevin (a) et des excitons singulets (b) pour P₁, P₂ et P₃.....64

Figure III.10. La puissance lumineuse en fonction de la tension appliquée pour P₁, P₂ et P₃....65

Figure III.11. Le rendement de recombinaison des porteurs injectés (a) et le rendement quantique externe (b) en fonction de la densité de courant J pour P₁, P₂ et P₃.....66

Figure III.12. Le taux énergétique de recombinaison (a) et le rendement énergétique (b) en fonction de la densité de courant J pour P₁, P₂ et P₃.....67

Chapitre IV

Figure IV.1. Structure de la diode électroluminescente organique bicouche dans Atlas-Silvaco de D₁, D₂ et D₃.....75

Figure IV.2. Structure moléculaire de D₁, D₂ et D₃.....75

Figure IV.3. Diagramme énergétique des structures D₁, D₂ et D₃.....76

Figure IV.4. Caractéristique J-V simulé comparé avec celle de l'expérimentale pour D₁, D₂ et D₃.....78

Figure IV.5. Distribution spatiale de la mobilité des porteurs pour D₁, D₂ et D₃.....79

Figure IV.6. Distribution spatiale de la densité des électrons simulée pour D₁, D₂ et D₃.....80

Figure IV.7. Distribution spatiale de la densité des trous simulée pour D₁, D₂ et D₃.....80

Figure IV.8. La distribution spatiale du champ électrique pour D_1 , D_2 et D_381
Figure IV.9. La distribution spatiale du taux de recombinaison Langevin pour D_1 , D_2 et D_3 ...82
Figure IV.10. La distribution spatiale de la densité des singulets exciton pour D_1 , D_2 et D_3 ...82
Figure IV.11. Puissance lumineuse en fonction de la tension appliquée pour D_1 , D_2 et D_383

Liste des tableaux

Table III.1. Paramètres utilisés dans les calculs (paramètres ajustables en gras).....54
Table IV.1. Paramètres utilisés dans les calculs (paramètres ajustables en gras).....77

Table des matières

Remerciements	-i-
Abréviations, acronymes et notations	-iii-
Table des figures	-x-
Liste des tableaux	-xiv-

Introduction générale	-1-
------------------------------------	-----

CHAPITRE I : Notions sur les semi-conducteurs organiques et diodes électroluminescente organique

I.1 Introduction	-6-
I.2 Semi-conducteurs organiques (SCO)	-6-
I.2.1 Structure électronique des SCO	-7-
I.3 Les familles des matériaux conjugués	-10-
I.3.1 Les polymères	-10-
I.3.2. Les petites molécules	-13-
I.4 Le dopage des SCO	-14-
I.5 Notion de polaron, bipolaron et soliton	-16-
I.6 Fluorescence et phosphorescence.....	-17-
I.6.1 Notion de spin	-17-
I.6.2 Les excitons dans les SCO	-18-
I.6.3 Le rocessus d’extinction « quenching ».....	-20-
I.6.4 Le diagramme de Jablonski.....	-21-
I.7 L’électroluminescence dans les SCO	-22-
I.8 Electronique et optoélectronique organique	-23-
I.8.1 Les diodes électroluminescentes organiques OLED	-24-
I.9 Conclusion.....	-26-
Référence bibliographiques du chapitre I	-27-

CHAPITRE II : Mécanisme de conduction dans les OLEDs

II.1 Introduction	-30-
II.2 Injection des chargs	-30-
II.2.1 Interface métal/ SC organique.....	-30-
II.2.2 Modèle de Fowler-Nordheim : injection par effet tunnel	-33-
II.2.3 Modèle de Richardson-Schottky (R-S)	-34-
II.2.4 Modèle de Davids et al.....	-34-
II.2.5 Injection thermiquement activée dans les SCdésordonnés	-35-
II.2.6. Interface organique/organique.....	-36-
II.3 Transport des charges.....	-36-
II.3.1 Courant limité par le volume.....	-37-
II.3.1.1 Courant limité par la charge d'espace (SCLC)	-37-
II.3.1.2. Courant limité par les charges piégées (TCLC)	-38-
II.3.2 Modélisation des caractéristiques électriques et optiques des OLEDs	-39-
II.3.3 Conduction par piégeage multiples	-41-
II.3.4 Conduction par saut.....	-42-
II.4 Recombinaison	- 44-
II.4.1 Recombinaison Langevin.....	- 44-
II.4.2 Recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH)	- 45-
II.5 Emission et rendement.....	- 45-
II.5.1 Rendement d'électroluminescence	- 46-
II.5.2 Rendement énergétique	- 47-
II.6 Conclusion	- 48-
Référence bibliographiques du chapitre II	- 49-

CHAPITRE III : Etude des propriétés électriques et optiques d'une OLED monocouche

III.1 Introduction	- 52-
III.2 Paramètres et diagramme énergétique de la structure.....	-52-
III.3 Modélisation physique	- 54-
III.3.1 Les conditions aux limites	-56-

III.3.2	Discrétisation numérique	-56-
III.3.3	Le rendement du dispositif.....	-57-
III.4	Résultats et discussion.....	-58-
III.4.1	Les caractéristiques électriques des dispositifs.....	-58-
III.4.1.1	Les courbes courants –tension.....	-58-
III.4.1.2	Les profils des densités de porteurs et de champ électrique	-61-
III.4.2	Les caractéristiques optiques des dispositifs	- 63-
III.4.2.1	Les profils des densités de recombinaison et des excitons singulet	-63-
III.4.2.2	La puissance lumineuse	-64-
III.4.3	Le rendement des dispositifs	- 65-
III.4.3.1	Le EQE et le rendement et de recombinaison des porteurs injectés	-65-
III.4.3.2	Le rendement énergétique et le taux énergétique de recombinaison	-66-
III.5	Limites du modèle	-67-
III.6	Conclusion.....	-68-
	Référence bibliographiques du chapitre III	- 70-

CHAPITRE IV : Etude des propriétés électriques et optiques d'une OLED bicouche

IV.1	Introduction.....	-74-
IV.2	Simulation.....	-74-
IV.3	Paramètres et diagramme énergétique de la structure	-74-
IV.4	Résultats et discussion.....	-77-
IV.4.1	Les caractéristiques électriques des dispositifs.....	-77-
IV.4.1.1	Les courbes courants –tension	-77-
IV.4.1.2	Les profils des densités de porteurs et de champ électrique	-79-
IV.4.2	Les caractéristiques optiques des dispositifs	- 81-
IV.4.2.1	Les profils des densités de recombinaison et des excitons singulet	-81-
IV.4.2.2	La puissance lumineuse	-83-
IV.4.	Conclusion	-83-
	Référence bibliographiques du chapitre IV	-85-
	Conclusion générale	-88-

Introduction générale

L'électronique organique est une branche de l'électronique utilisant des composés carboniques qui possèdent des propriétés semi-conductrices. Cette thématique pluridisciplinaire comprend d'autres domaines : chimiques, physico-chimiques, physique des semi-conducteurs et des composants électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs : Organic Light Emitting Diodes), les transistors à effet de champ (OFET : Organic Field Effect Transistors), les cellules solaires organiques et les capteurs organiques.

Les premières études sur la conductivité des matériaux organiques ont été réalisées par Koenigsberger et Schilling en 1900 [1], où des propriétés semi-conductrices ont été observées dans des cristaux d'anthracènes. C'est en 1960 que le phénomène d'électroluminescence (une émission lumineuse lors de l'application d'un champ électrique intense) a été démontré dans des cristaux d'anthracène par Pope et al. [2], pour une tension de fonctionnement de plusieurs centaines de volts et une faible efficacité lumineuse. En 1967, lors des recherches sur le mécanisme de polymérisation du poly-acétylène, le Pr. Hideki Shirakawa remarquait la formation de ce polymère mais avec un aspect métallique ce qui a intéressé Allan McDiarmid lorsqu'il a visité Tokyo tech en 1975. En dopant ce matériau avec du brome à l'université de Pennsylvanie, avec les Pr. McDiarmid et Heeger [3], on a découvert que la conductivité de ce polymère dopé a augmenté d'un facteur de 10^7 . Cette découverte leur a valu le prix Nobel en 2000 pour la découverte et le développement des polymères conducteurs. Ensuite la première OLED a été fabriquée en 1987 par C. W. Tang et S. A. Van Slyke [4] de la société Kodak en utilisant la petite molécule Alq₃ dans une hétérostructure p-n. En 1990, Burroughes et al [5] réalisent la première diode électroluminescente organique à base d'un polymère conjugué.

La conductivité des matériaux organiques est due au phénomène de conjugaison qui se caractérise par la présence de simple C-C et double liaisons C=C et une faible énergie de gap de 2-3 eV, d'où le caractère semi-conducteur organique. On en distingue deux types de composés, à chaînes carbonées selon leurs poids moléculaires et la taille de la molécule qui sont : les petites molécules et les polymères macromoléculaires.

De nos jours, la technologie OLED a pour vocation de remplacer les technologies à cristaux liquides (LCD : Liquid Cristal Display) ou à plasma utilisées dans l'affichage. En fait, une diode électroluminescente organique produit de la lumière lorsqu'un courant électrique traverse la couche organique, ce qui veut dire qu'en utilisant cette technologie, nous n'aurons pas besoin

d'utiliser un rétro-éclairage puisque chaque OLED produit sa propre lumière contrairement aux autres technologies.

Une diode électroluminescente organique est composée d'une couche organique prise en sandwich entre une anode semi-transparente injectrice de trous et une cathode injectrice d'électrons. En appliquant une tension entre ces deux électrodes, un champ électrique se crée favorisant le transport des porteurs de charges qui traversent la couche organique et se recombinent pour émettre de la lumière à travers un substrat transparent.

Dans le but d'améliorer la tension de fonctionnement et le rendement d'électroluminescence des OLEDs, plusieurs travaux théoriques et expérimentaux ont été rapportés sur les OLEDs à base de polymères et surtout à base petites molécules [6-11] car les procédés de fabrication de ces dernières sont plus avantageux qu'à ceux utilisées pour les polymères. Pour cela, des couches organiques ont été introduites afin de bloquer les porteurs de charges minoritaires, favoriser le transport de porteurs de charges majoritaires, favoriser le phénomène de phosphorescence ou pour obtenir tout simplement certaines couleurs désirées comme le rouge, le vert, le bleu et le blanc utilisées dans l'affichage. Tout cela a conduit à avoir des structures monocouches, bicouches et multicouches.

L'électronique organique ou plastique est à base du carbone et dans le but de développer cette nouvelle thématique au département d'électronique, ce sujet de thèse a été attribué. L'objectif de cette thèse est d'étudier les propriétés optoélectroniques des OLEDs à base de polymères « PLED: Polymer Light Emitting diode » à structure monocouche et bicouche en utilisant le polymère : poly (2,3-diphenyl-1,4-phenylene vinylene) DP-PPV comme matériau organique. Afin de comprendre les phénomènes physiques observés, le premier volet de cette étude consiste à modéliser les caractéristiques électriques et optiques en établissant un programme sous environnement Matlab tout en se basant sur un modèle théorique. Quant au deuxième volet, nous utiliserons le logiciel Atlas-Silvaco pour la simulation de ces caractéristiques.

Cette thèse est organisée en quatre chapitres.

Le premier chapitre présente des généralités sur les semi-conducteurs organiques et leurs applications. Ainsi, nous allons nous intéresser à leurs structures électroniques pour pouvoir comprendre leur caractère semi-conducteur. Les familles des matériaux organiques sont

également présentées avec les polymères et les petites molécules les plus utilisés et les techniques de dépôts les plus appropriées. Nous allons donner un aperçu sur le dopage de ces matériaux qui consiste à l'introduction de nouveaux états électroniques appelés polarons, bipolarons et solitons. Ensuite, nous allons citer les différents mécanismes de recombinaisons radiatives et non-radiatives. A la fin, nous allons essayer de comprendre le phénomène d'électroluminescence et les différentes applications électroniques et optoélectroniques issues de ces matériaux.

Le deuxième chapitre expose les différents mécanismes de conduction d'une OLED. Dans le mécanisme d'injection, nous allons traiter les différentes théories de densité de courant injecté, l'interface métal-organique et organique-organique. Le transport de charge dans ces dispositifs sera aussi discuté tout en mettant l'accent sur les courants limités par la charge d'espace ou par les pièges et sur la conduction par piégeage multiple ou par saut. Ensuite, nous allons aborder la recombinaison Langevin et Shockley-Read-Hall en présence de piège, l'émission, le rendement d'électroluminescence et le rendement énergétique.

Le troisième chapitre aborde les caractéristiques électriques et optiques de trois PLED monocouche à base de DP-PPV dont la configuration est **ITO/PEDOT : PSS/ (P₁, P₂ ou P₃)/Ca** via la modélisation et la simulation de ces dispositifs. Le formalisme théorique est basé sur le modèle de bande, le courant de conduction/diffusion, les équations de continuité et de Poisson. Nous allons modéliser les caractéristiques en établissant un programme sous environnement Matlab et la simulation se réalisera en utilisant le logiciel Atals-Silvaco. Dans ce chapitre, nous allons d'abord comparer les densités de courants obtenues par simulation et modélisation avec celles obtenues expérimentalement par d'autres auteurs [12] [13]. Ensuite, nous étudierons les différentes distributions spatiales : de la mobilité, des porteurs de charges, du champ électrique, du taux de recombinaison Langevin et des excitons singulets et déterminer la puissance lumineuse. Enfin, le rendement de recombinaisons des porteurs injectés, le rendement quantique externe, le rendement énergétique et le taux énergétique de recombinaison sont étudiés.

Le quatrième chapitre expose les caractéristiques électriques et optiques des trois OLEDs mais cette fois ci avec une structure bicouche, avec la configuration : **ITO/ PEDOT : PSS/ TFB/ (D₁, D₂ ou D₃)/Ca ou CsF**. Nous allons réaliser cette étude en utilisant le simulateur Atlas-Silvaco. Ainsi, les propriétés électriques et optiques comme les caractéristiques J-V, la puissance lumineuse et les distributions spatiales : des porteurs de charges, du champ électrique, de la mobilité, du taux de recombinaison Langevin et des excitons singulets seront présentées.

Bibliographie

- [1] J. Koenigsberger et K. Schilling, « On the conduction of electricity in solid elements and compounds », *Ann. Physik*, 32, 179, (1910).
- [2] M. Pope, H. P. Kallmann et P. Magnante, « Electroluminescence in organic crystals », *J. Chem. Phys.*, 38, (1963), 2042–2043.
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau et al., « Electrical conductivity in doped polyacetylene », *Phys. Rev. Lett.*, 39, 17, (1977), 1098–1101.
- [4] C. W. Tang et S. A. V. Slyke, « Organic electroluminescent diodes », *Appl. Phys. Lett.*, 51, 12, (1987).
- [5] J. Burroughes, D. Bradley, A. Brown et al., « Light-emitting diodes based on conjugated polymers », *Nature*, 347, 11, (1990), 539–541.
- [6] P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, “Device model for single carrier organic diodes” *J. Appl. Phys.*, vol.82, no. 12, pp. 6319-6325, 15 December 1997.
- [7] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, “Device model investigation of single layer organic light emitting diodes” , *J. Appl. Phys.*, vol.84, no. 2, pp. 833-82, 15 July 1998.
- [8] B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, and D. L. Smith, “Charge injection and transport in single-layer organic light-emitting diodes” , *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 21, pp. 3162-3164, 23 November 1998.
- [9] B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, C. J. Neef et al., “Device physics of single layer organic light-emitting diodes”, *J. Appl. Phys.* vol. 86, no. 10, pp. 5767- 5774, 15 November 1999.
- [10] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, “Device model investigation of bilayer organic light emitting diodes”, *J. Appl. Phys.* vol. 87, no. 4, pp. 1974-1982, 15 February 2000.
- [11] P. S. Davids, Sh. M. Kogan, I. D. Parker, and D. L. Smith, “Charge injection in organic light-emitting diodes: Tunneling into low mobility materials”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 15, pp. 2270-2272, 7 October 1996.
- [12] Yung-Ming Liao, Hung-Min Shih, Kuang-Hui Hsu, Chain-Shu Hsu, Yu-Chiang Chao, Sheng-Chia Lin, Chun-Yao Chen, Hsin-Fei Meng, “High-performance poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylene vinylene)-based polymer light-emitting diodes by blade coating method”, *Polymer*, vol. 52, pp. 3717-3724, 2011.

- [13] Sheng-Hsiung Yang, Jiun-Tai Chen, An-Kuo Li, Chun-Hao Huang, Kuei-Bai Chen, Bing-R. Hsieh, Chain-Shu Hsu, "New soluble poly(2,3-diphenylphenylene vinylene) derivatives for light-emitting diodes", *Thin Solid Films*, vol. 477, pp. 73 – 80., 2005.

**Chapitre I : Notions sur les semi-conducteurs
organiques et diodes électroluminescente
organique**

I.1. Introduction

Les matériaux organiques ont souvent été considérés comme étant des matériaux isolants comme le nylon ou en général les polymères. Jusqu'en 1977, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa [1], lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000 pour « la découverte et le développement des polymères conducteurs », ont montré qu'en dopant le poly-acétylène avec du brome, la conductivité du polymère augmente d'un facteur de 10^7 , donnant ainsi naissance à l'électronique organique communément appelé « Electronique plastique » ou « Electronique souple ».

Cette branche d'électronique, qui est différente en fait de l'électronique traditionnelle (utilisant les matériaux semi-conducteurs de la colonne IV, III-V ou II-VI...etc), utilise des composés carbonés possédant des propriétés semi-conductrices connu sous le nom de Semi-Conducteurs Organiques « SCO ».

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser d'abord au caractère semi-conducteur des matériaux organiques et les différentes théories qui les régissent, et nous aborderons ensuite les différentes applications qui en découlent.

I.2. Semi-conducteurs organiques (SCO)

Les matériaux organiques sont composés essentiellement de carbone C, d'hydrogène H, d'oxygène O et d'azote N. ils sont souvent connus comme étant des matériaux isolants, cependant, on en distingue deux types:

- Les matériaux organiques isolants : appelés non conjugués, se caractérisent par une énergie de gap très large et souvent la présence des liaisons (C-C) simples (liaisons σ) (Figure I.1(a)).

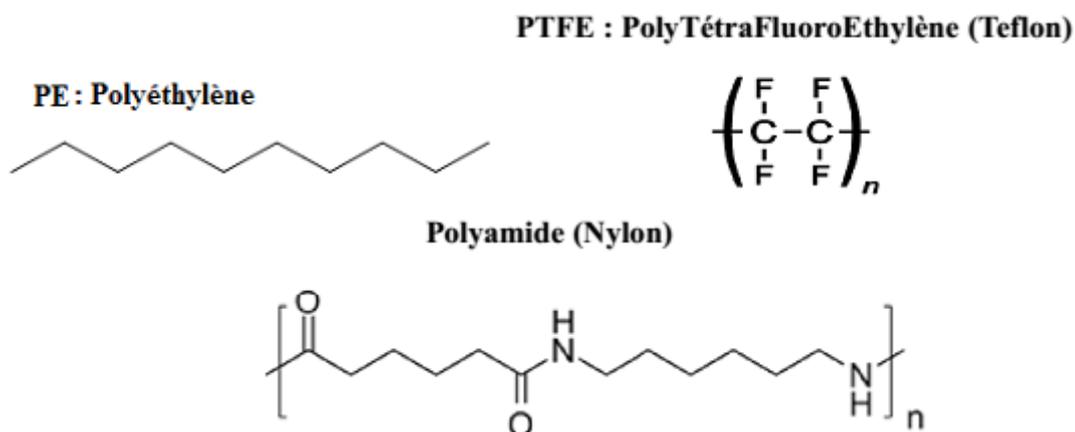
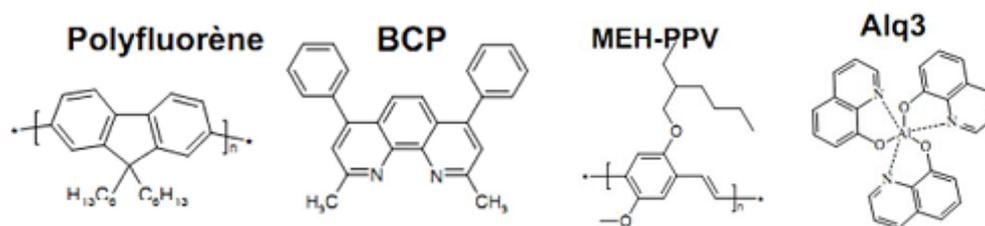


Figure I.1 (a). Structure moléculaire des matériaux organiques non conjugués

- Les matériaux organiques conjugués sont des composés carbonés possédant des propriétés semi-conductrices, ils se caractérisent par une énergie de gap assez faible (2-3 eV) et l'alternance de simple (C-C) et double (C=C) liaison d'où le caractère semi-conducteur organique « SCO » (Figure I.1(b)). Dans les SCO, on distingue deux types selon leur poids moléculaire et la taille de la molécule: les petites molécules (Small Molecules: SM) et les polymères macromoléculaires.



BCP: BathoCuProine

MEH-PPV: Poly [2-Methoxy-5-(2-EthylHexyloxy)-1, 4-PhenyleneVinylene]

Alq3: tris (8-hydroxyquinoline) Aluminum

Figure I.1(b). Structure moléculaire des matériaux organiques conjugués [2-3]

I.2.1. Structure électronique des SCO

Dans les matériaux organiques conjugués, on distingue généralement deux types de liaisons : l'une dénommée « σ » et l'autre désigné par « π ». On parle de liaison ou orbitales « σ » quand les électrons se situent autour des axes d'atomes, se joignant comme un cylindre, ou bien c'est une liaison qui unit deux atomes voisins l'un à côté de l'autre (Figure. I.2(a)). Alors que la liaison « π » se forme quand les deux atomes voisins se trouvent l'un au dessus de l'autre [4] (Figure. I.2(b)).

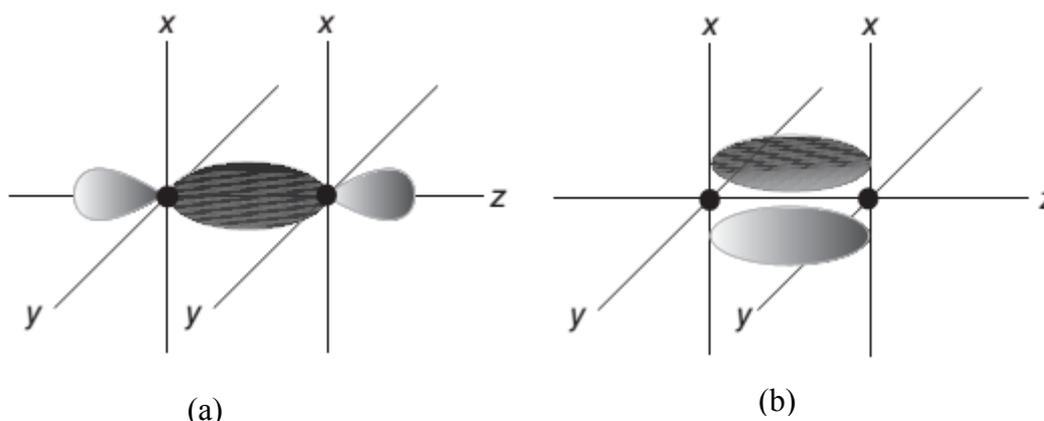


Figure. I.2. Orbitales moléculaires « σ » à gauche et « π » à droite [4]

En 1920, la mécanique quantique a mis en évidence la structure électronique de l'atome de carbone, pris dans son état fondamental : $1s^2 2s^2 2p^2$. La présence de deux électrons non appariés dans la sous couche 2p de l'atome de carbone ne permet pas de comprendre la tétravalence du carbone dans le méthane par exemple. En 1930, Le chimiste américain Linus PAULING (prix Nobel de chimie en 1954) a pu alors développer une théorie : comme les orbitales atomiques 2s et 2p de l'atome de carbone sont très proches en énergie, on peut les « hybrider » ou « mélanger », pour créer de « nouvelles espèces » et qu'on appellera : « orbitales atomiques hybrides de l'atome central », ainsi, Pauling écrira :

1 orbitale atomique 2s + 3 orbitales atomiques 2p → 4 orbitales atomiques hybrides « sp³ »
Ces orbitales atomiques forment une symétrie tétraédrique avec un angle de 109.5°. Quand une orbitale atomique 2s se mélange avec deux orbitales atomiques 2p, trois orbitales atomiques hybrides « sp² » se forment avec un angle de 120°, et le mélange d'une orbitale atomique 2s avec une seule orbitale 2p, une orbitale atomique hybride « sp » se forme avec un angle de 180° [3] (figure I.3).

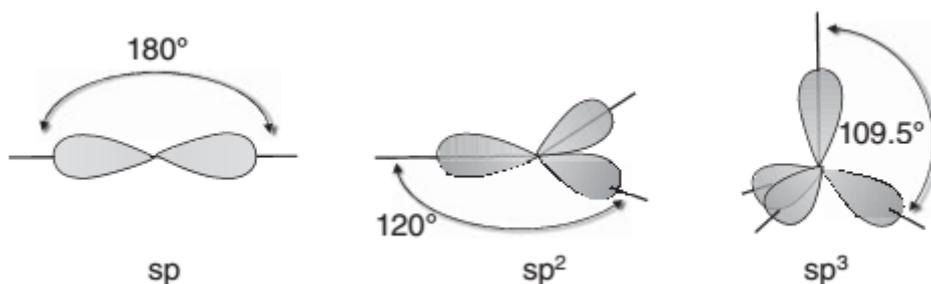


Figure I.3. Les orbitales atomiques sp, sp² et sp³

Quand plusieurs orbitales atomiques se combinent, il se forme forcément des liaisons chimiques entre les atomes, nous pouvons considérer cela comme une paire d'électrons liés et partagés entre les deux atomes. Ces électrons n'appartiennent plus à un seul atome, mais ils appartiennent aux deux atomes. Comme ces électrons gravitent autour l'atome numéro 1 et l'atome numéro 2 en même temps, ils ne seront plus attribués aux orbitales atomiques, mais ils seront plutôt associés aux orbitales moléculaire.

Le recouvrement des orbitales hybrides sp² permet d'avoir une liaison forte de type σ . Quant aux combinaisons linéaires d'orbitales 2p_z (recouvrement latérale des orbitales non hybridées p_z), elles donnent les orbitales moléculaires π (orbitale liante occupée) et π^* (orbitale anti-liante inoccupée) comme le montre la «Figure I.4» créant ainsi une liaison π . Le doublet d'électrons partagés (électrons π) est placé dans l'orbitale moléculaire liante puisqu'elle est de plus basse énergie.

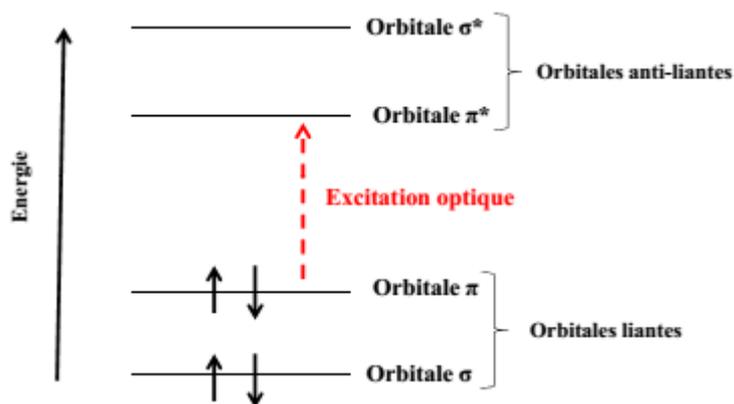


Figure I.4. Niveaux énergétique d'une molécule conjugué π

Les électrons π correspondants au recouvrement symétrique des orbitales p_z , ne sont plus assignés à un atome particulier, on dit qu'ils sont délocalisés d'où le phénomène de conjugaison [5].

Le recouvrement de plusieurs orbitale de $2p_z$ produit plusieurs orbitales liantes π et plusieurs orbitales anti-liantes π^* . Ces orbitales moléculaires seront plus proches les unes des autres au point de devenir indiscernables constituant ainsi une bande d'énergie. Nous aurons ainsi une bande de valence qui correspond à l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO : Highest Occupied Molecular orbital), où sa position par rapport au niveau du vide est appelée « Potentiel d'ionisation PI » ou « Energie d'oxydation », et une bande de conduction qui correspond à l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital), sa position par rapport au niveau du vide qui correspond à l'énergie nécessaire d'attirer un électron s'appelle « Affinité Electronique AE » [5].

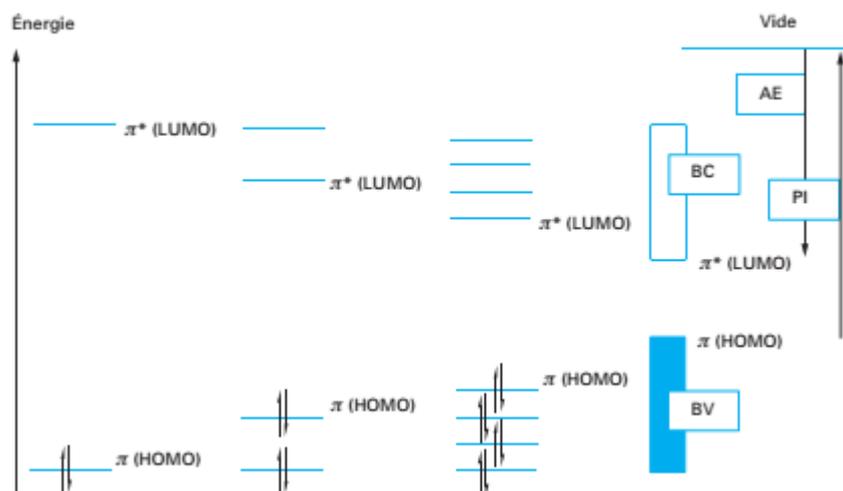


Figure I.5. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires [5]

I.3. Les familles des matériaux conjugués

Dans les matériaux organiques conjugués, on distingue deux familles de molécules, les polymères et les petites molécules, qui sont différents par leur poids moléculaire. Pour un poids moléculaire supérieur à 10 000 g/mol [14] le matériau organique est un polymère, si ce dernier est situé entre 1000-10 000 g/mol on ne parle plus de polymère mais d'oligomère (enchaînement d'un petit nombre de monomères). Cependant si ce poids moléculaire est inférieur à 1000 g/mol, le matériau organique est une petite molécule. Par conséquent, les techniques de dépôt utilisées sont par voie humide ou sous vide. La technique sol-gel est généralement utilisée pour le dépôt des couches en polymères et les méthodes sous vides utilisées pour le dépôt des couches en petites molécules comme le dépôt par évaporation thermique.

I.3.1. Les polymères

Le polymère, dérivé du mot grec « polus =poly, plusieurs » et « meros= mère, parties », est une macromolécule obtenue à partir de la répétition d'une unité constitutive appelée : « monomère ». Dans les polymères en général, les atomes de carbone sont hybridés sp^3 , ne pouvant donc former que des liaisons σ avec les atomes voisins, les transitions électroniques ne peuvent se produire qu'entre les niveaux σ et σ^* , produisant ainsi une énergie de l'ordre de 6eV d'où le caractère isolant [5]. Tandis que dans les polymères conjugués, chaque atome est hybridé sp^2 , ce qui laisse une orbitale non- hybridée sp_z formant ainsi une liaison π avec les atomes voisins où les électrons de cette liaison sont délocalisés.

Les propriétés électroniques dépendent de la longueur du système conjugué, quand la molécule est allongée, l'écart entre les orbitales liantes π et anti-liantes π^* diminue, et par conséquent, la différence d'énergie entre LUMO et HOMO diminue aussi.

La découverte du poly acétylène par A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa en 1977 [1] a tracé le chemin pour la création et le développement des matériaux organiques poly-conjugués, comme le **poly (p-phénylène) (PPP)**, le **poly thiophène (PT)**, le **poly (p- phénylène vinylène) (PPV)** et le **poly (phénylène éthynylène) (PPE)**.

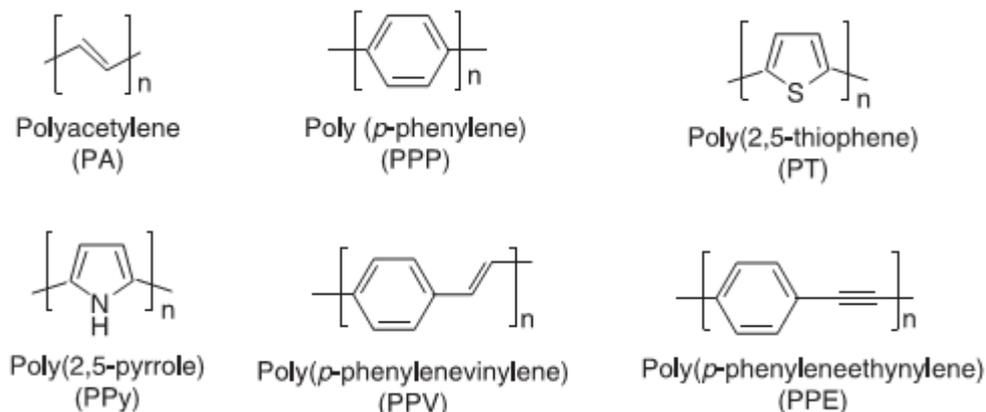


Figure I.6. Structures des classes principales des polymères conjugués [6].

Le PPV a effectivement attiré plus d'attention dans ces deux dernières décennies, et ce à cause de ses propriétés physiques comme la conductivité, l'électroluminescence et la solubilité de ses dérivatives d'où des applications intéressantes sont réalisées surtout dans les diodes électroluminescentes organiques « OLED ».

Prenons l'exemple du **Poly (2,3-diphenyl-1,4-phenylenevinylene) DP-PPV** (Figure I.7). Ce matériau est un polymère semi-conducteur dérivé du PPV qui a présenté des propriétés intéressantes : un rendement d'électroluminescence élevé [7], amélioration de solubilité, une luminescence thermique, un rendement de photoluminescence [8] et une luminance et brillance élevés [9]. Des chaînes alkyles ont été introduites pour améliorer la solubilité, des groupes latéraux de dendritique volumineux ont été incorporés au groupe de phényle, le rendement quantique a été considérablement augmenté avec l'accroissement des générations de dendrons. En introduisant des chaînes d'alcoxy dans le DP-PPV, une luminance de 78050 cd/m² avec une tension de fonctionnement de 4V ont été obtenues à travers la fabrication d'un dispositif électroluminescent ayant une structure multicouche [10].

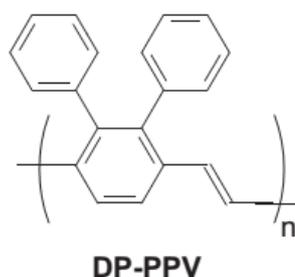


Figure I.7. Structure chimique du Poly (2,3-diphenyl-1,4-phenylenevinylene) ou DP-PPV

On peut obtenir d'autres polymères semi-conducteurs dérivés du DP-PPV en les synthétisant via une polymérisation Gilch [11], où on a obtenu une photoluminescence supérieurs à 80% (Figure I.8), en fait, on peut obtenir plusieurs dérivées du DP-PPV et ce en introduisant des monomères au squelette principale du DP-PPV comme :

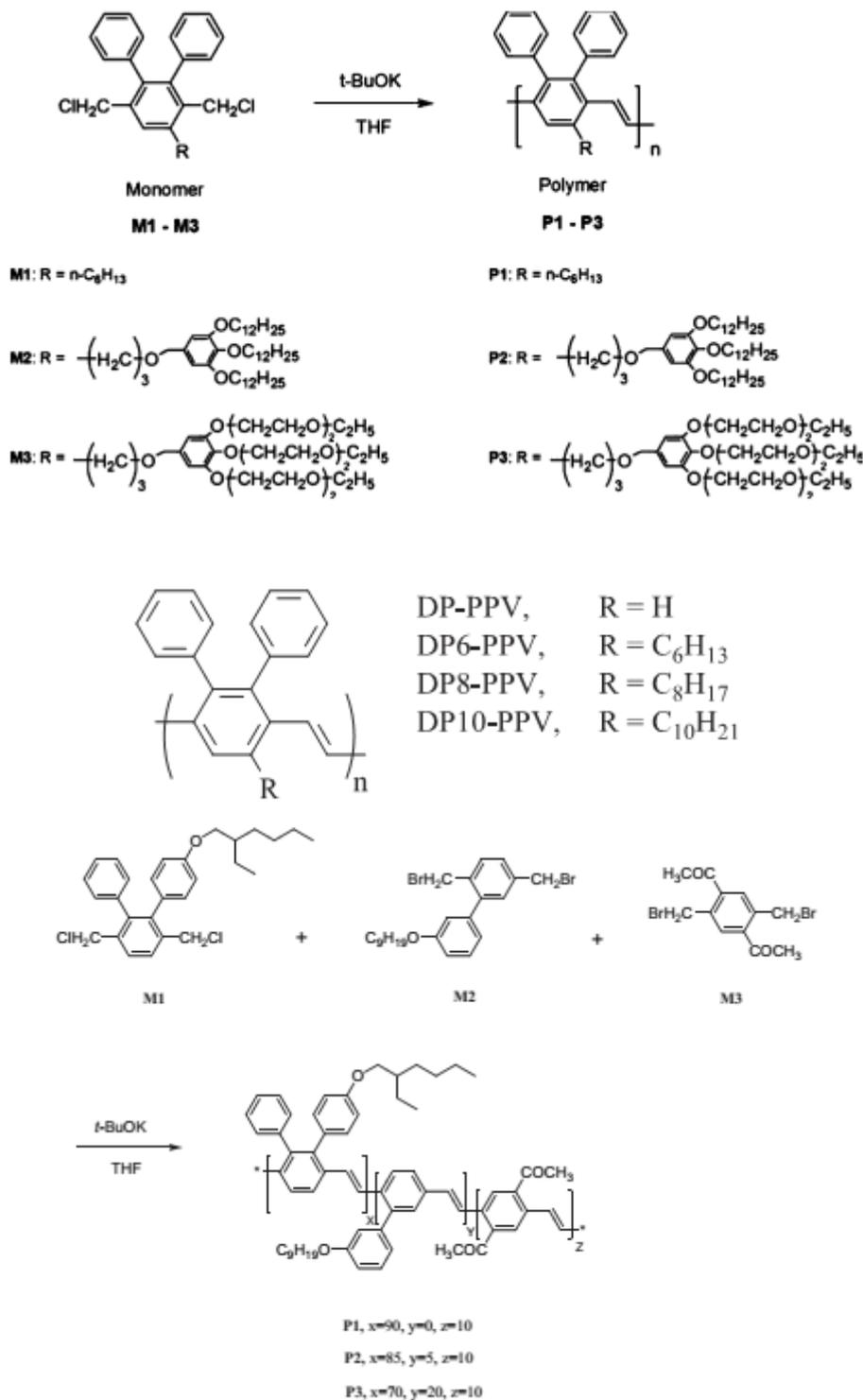


Figure I.8. Voie synthétique des dérivées DP-PPV: P1-P3 [11-13]

Le dépôt des couches minces en polymères se fait par voie humide : méthode sol-gel (spin coating et dip coating) et blade coating [12]. Cependant, ces dépôts se font uniquement sur des structures monocouches car dans les dispositifs ayant une structure multicouche, le solvant utilisé pour le second polymère est susceptible de re-dissoudre le premier. D'un autre côté, les dépôts par voie humide ne permettent pas le contrôle de l'épaisseur de la couche mince.

Les polymères conjugués sont utilisés comme couche active dans les diodes électroluminescentes organiques ayant une structure monocouche, on les nomme « Polymer Light Emitting Diode : PLED ». L'inconvénient réside dans le fait qu'on ne peut pas déposer plus d'une seule couche, ce qui limite le rendement de ses dispositifs, vu que le taux de recombinaison des paires électrons-trous est faible d'une part et sont proches des électrodes d'une autre part, ce phénomène est appelé « quenching » où les paires électrons-trous se désexcitent d'une manière non radiative d'où l'intérêt des structures multicouches.

I.3.2. Les petites molécules

Contrairement aux polymères, Les entités moléculaires dans les petites molécules sont liées entre elles par des liaisons faibles (type Van der waals) ce qui signifie que les distances intermoléculaires sont grandes. Par conséquent, plus les électrons de valence interagissent faiblement, moins le déplacement des états énergétiques dégénérés de ces électrons. Ainsi, des bandes étroites dans le solide moléculaire se créent.

Dans la littérature, on utilise essentiellement l'Alq₃ « tris (8-hydroxyquinoline) d'aluminium », le CuPc « Cu-phthalocyanine », le Pentacène, le Fullerene C₆₀ et le TPD « Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione » [15-19] (Figure I.9).

Effectivement, la première diode électroluminescente organique « OLED : Organic Light Emitting Diode » a été fabriquée par C. W. Tang et S. A. VanSlyke en 1987 [15] par l'entreprise Kodak, en déposant par évaporation l'Alq₃. Un rendement quantique externe élevé (1% photon/électron), une efficacité lumineuse de 1.5 lm/W et une luminance supérieure à 1000 cd/m² ont été obtenues à une tension inférieure à 10 V.

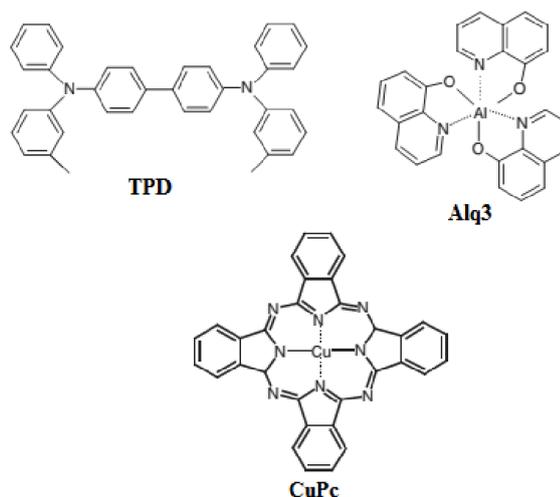


Figure I.9. Structure chimique des principaux SCO : petites molécules

Les petites molécules sont essentiellement déposées par évaporation sous vide, cette méthode permet de contrôler l'épaisseur de la couche mince obtenue avec une précision de l'ordre du nanomètre et de réaliser des structures multicouches, améliorant ainsi leur rendement. Par conséquent, ces petites molécules sont beaucoup plus utilisées dans la fabrication industrielle des dispositifs organiques par rapport aux polymères.

I.4. Le dopage des SCO

En électronique classique, le premier dopage du Silicium par voie interstitielle avec le Lithium a produit un dopage « n » instable. C'est qu'après le dopage d'une façon substitutionnelle avec les éléments de la colonne V (dopage n) ou de la colonne III (dopage p), que le semi-conducteur est devenu stable. Dans les matériaux organiques, les chercheurs ont essayé au départ de reproduire les mêmes propriétés semi-conductrices obtenues dans les semi-conducteurs inorganiques. Cependant, le dopage interstitiel ne peut être effectué puisque les dopants « fuient » dans le réseau organique ce qui produit une instabilité de la conductivité résultante. Le dopage substitutionnel ne peut être mis en œuvre qu'en rompant les liaisons chimiques ce qui induit à une perte de l'identité chimique du matériau. Il est connu que le silicium et le carbone sont des éléments de la même colonne IV, l'atome du silicium peut se relier exclusivement à un autre atome de silicium [20] mais l'atome de carbone ne peut être lié exclusivement à un autre atome de carbone.

En fait, les méthodes de dopage des SCO sont très différentes de celles des semi-conducteurs inorganiques. En effet, le processus est différent puisqu'il s'agit de mélanger les

matériaux organiques avec d'autres composés en faible pourcentage massique. Il existe effectivement plusieurs méthodes de dopages :

- **Dopage électrochimique** : le plus étudié actuellement, il consiste à utiliser des électrodes recouvertes de polymères baignés dans une solution électrolytique (solution contenant des ions, elle conduit le courant et elle est électriquement neutre). On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité. On obtient ainsi un excès d'électrons (dopage n) ou un défaut (dopage p) au niveau de la bande de conduction du polymère. Cependant, le dopage **n** est moins courant que le dopage **p** bien qu'il soit facile à effectuer. En effet, le dopage **n** ne peut se produire en présence d'oxygène sinon le matériau perd les électrons en excès redevenant neutre. Ainsi, le dopage **n** implique que le polymère soit maintenu dans un gaz inerte (Argon). En plus, les matériaux dopés **n** ont une durée de vie trop courte pour une utilisation quelconque, c'est pour cela qu'on préfère utiliser les matériaux type **p**.
- **Dopage chimique** : il consiste à introduire des impuretés (contre-ions¹) par transfert de charge (oxydation ou réduction), en exposant le SCO à un oxydant (iode ou brome) (type **p**) ou un réducteur (matériaux alcalins) (type **n**) via l'interaction des chaînes de polymères avec des molécules ou des atomes donneurs ou accepteurs. La conductivité électrique dans les deux méthodes de dopage qui sont réversibles est permanente, ne peut être supprimé que par dédopage.
- **Dopage par effet de champs** : utilisé surtout dans les structures métal-isolant-semi-conducteur (MIS), il consiste à polariser le semi-conducteur organique positivement ou négativement conduisant à avoir un dopage de type **n** ou **p** respectivement par influence électrique [20]
- **Introduction unipolaire ou bipolaire des charges** : dans l'injection unipolaire, il s'agit d'introduire un seul type de porteur dans le matériau organique (sois injection des électrons dans la bande LUMO, sois injection de trous dans la bande HOMO). Tandis que dans l'injection bipolaire, on introduit les deux porteurs de charges, c'est-à-dire les électrons à la cathode et les trous à l'anode, qui se transportent dans le matériau organique produisant une quasi-particule appelé exciton.
- **Dopage photochimique** : l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à celle de gap génère des excitons qui sont des paires électrons-trous, lorsqu'elles se relaxent, ces deux

¹ Contre-ion : un ion qui accompagne un autre ion de charge opposée de manière à assurer l'électroneutralité

charges peuvent être séparées et conduite jusqu'aux électrodes sous l'effet d'un champ électrique interne approprié.

I.5. Notion de polaron, bipolaron et soliton

A l'introduction d'une charge positive ou négative, les simples et doubles liaisons sont permutées sous l'effet d'un champ électrique ce qui va nous créer « un défaut » qui s'associe à une déformation locale. Cette permutation conduit à avoir deux structures géométriques d'énergies différentes « système non dégénéré » comme dans les polymères conducteurs sauf le trans-polyacétylène (t-PA) (chaque atome de carbone contient un électron dans l'orbitale p_z et deux autres formant une liaison π) et un système avec toujours les deux différentes structures ayant une même énergie « système dégénéré ».

Dans un système dégénéré comme le t-PA qui peut contenir un nombre impair d'atomes de carbone [4], un électron non apparié ne pouvant pas être lié à un autre, restera impair en créant un radical dans la chaîne polymérique, par réaction d'oxydoréduction, ce radical peut se transformer en une charge positive ou négative, qui agit comme une frontière entre les deux structures, cette association de radical-frontière s'appelle « Soliton », possédant des propriétés d'une onde solitaire qui peut se propager sans déformation ou dissipation (Figure I.10).

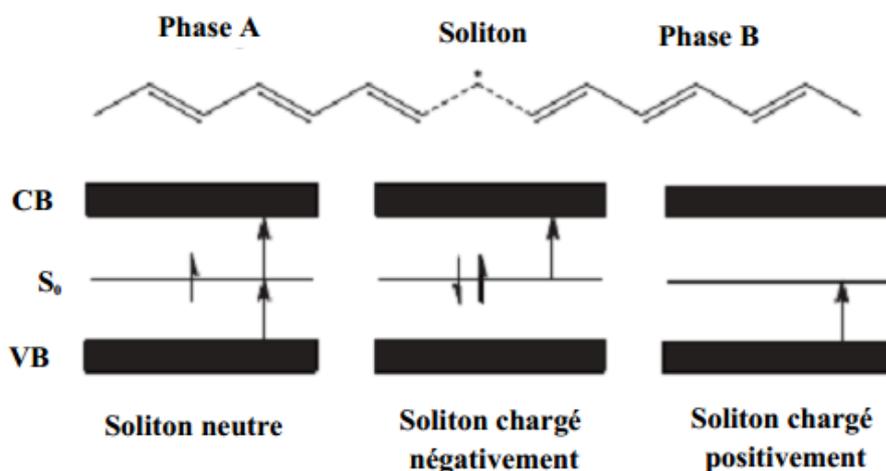


Figure I.10. Etat électronique localisé d'un soliton [4]

La présence du soliton induit l'apparition d'état électronique localisé au milieu du gap, qui est semi-occupé dans le cas d'un soliton neutre, et vide (doublement occupé) pour un soliton chargé positivement ou négativement.

Dans un système non-dégénéré, la déformation localisée provoque l'apparition de niveaux énergétiques localisés, où un niveau de la bande LUMO descend dans la bande interdite et un niveau de la bande HOMO passe dans la même bande conduisant à un gain d'énergie. Si ce

gain est supérieur à l'énergie mécanique (due à cette déformation localisée), il ya formation d'un « Polaron » qui possède une charge et un spin ($s=1/2$) (Figure I.11).

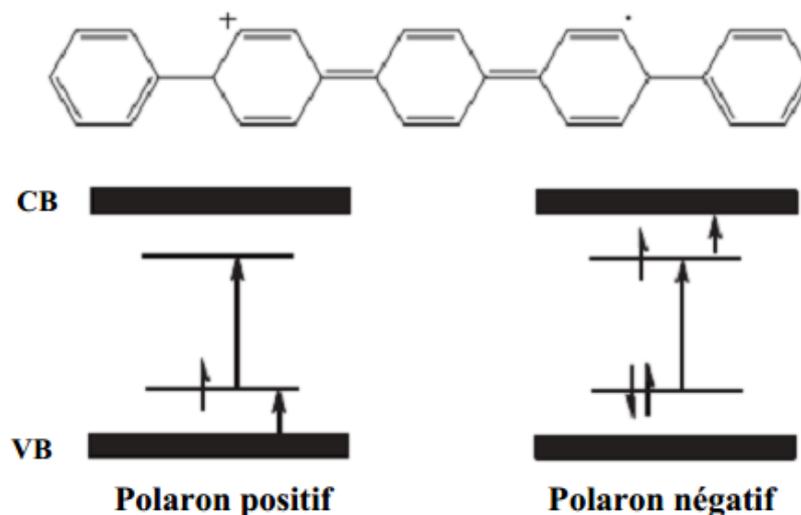


Figure I.11. Etat électronique localisé d'un polaron [4]

Toujours dans un système non-dégénéré, l'introduction d'une nouvelle charge conduit à la présence de deux charges sur la chaîne. Quand elles s'associent, profitant de la déformation déjà introduite, une nouvelle espèce formée s'appelle « Bipolaron », il a une charge double et ne possède pas de spin car les deux spin initiaux s'apparient [4] (Figure I.12).

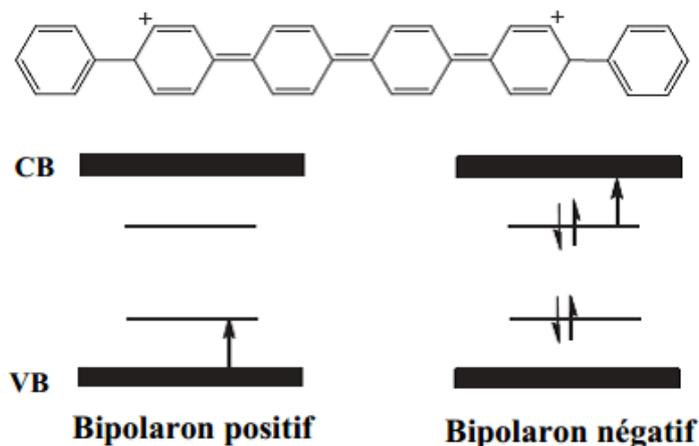


Figure I.12. Etat électronique localisé d'un bipolaron [4]

I.6. Fluorescence et phosphorescence

I.6.1 Notion de spin

Selon le principe d'exclusion de Pauli [21], deux électrons dans la même orbitale doivent avoir des spins antiparallèles (moment cinétique interne, i.e. la rotation de la particule sur elle-même), dans ce cas là, l'état est appelé : état fondamental SINGULET, noté par " S_0 ".

Une fois que la molécule absorbe de l'énergie (lumière), les deux électrons auront quand même des spins antiparallèles mais dans des états électroniques différents, ce qu'on appelle par « l'état SINGULET excité » noté " S_1 " et le principe d'exclusion de Pauli n'est plus appliqué comme il y aura une inversion de spin à l'état excité c'est à dire les deux électrons auront le même spin et on dit qu'ils ont dans un état TRIPLET noté par " T_1 " (Figure I.13).

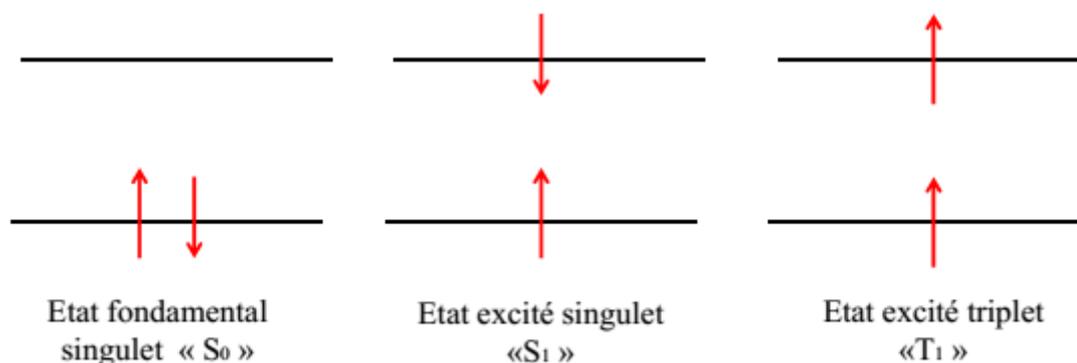


Figure 1.13. Les états électroniques

L'énergie à l'état singulet est supérieure à celle de l'état triplet, ce qui veut dire de préférence, que le transfert d'énergie se fait du S_1 vers T_1 qui est un état excité, avec une inversion de spin. Ce processus est appelé : «**Conversion ou croisement inter-système** ».

Ainsi, l'électron se trouvant à l'état T_1 ne peut pas se désexciter vers S_0 sans avoir une inversion de spin. Autrement dit, selon le principe de Frank-Condon [14], la désexcitation de T_1 vers S_0 est "interdite" puisque le recouvrement des deux fonctions d'onde est impossible. Le nombre des états triplets est trois fois plus supérieur aux états singulets lorsque la molécule est excitée. Si l'émission se produit seulement à partir des états singulets, le rendement quantique interne (nombre de photons / les paires électrons-trous injectés) peut atteindre seulement 25%. A partir de là, on peut dire que les excitons singulets seulement peuvent contribuer à l'émission de la lumière. La recombinaison radiative des états excités triplets et singulets vers l'état fondamental singulet est appelée respectivement phosphorescence et fluorescence. Etant donné que la durée de vie des porteurs est plus longue qui est dû à l'inversion de spin produisant une diminution dans le rendement quantique.

I.6.2 Les excitons dans les SCO

L'absorption d'un photon ou la recombinaison d'un électron (polaron négatif) et d'un trou (polaron positif) génère une excitation ou une quasi-particule neutre appelée « exciton », qui peut être considéré comme une paire d'électron-trou liée à une déformation du réseau. On distingue

trois types d'exciton : l'exciton de Frenkel, l'exciton de Wannier-Mott et l'exciton de transfert de charge, qui se différencient par l'énergie de liaison entre l'électron et le trou (Figure I.14).

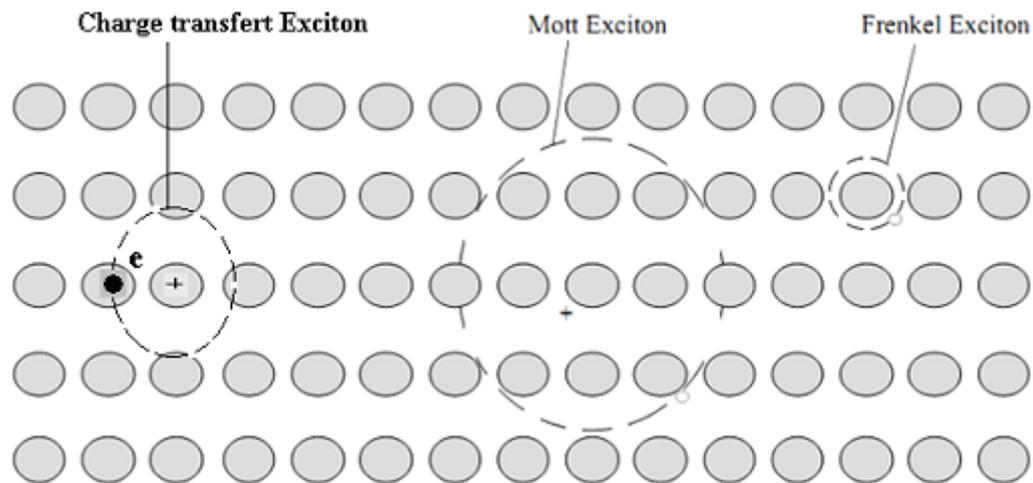


Figure I.14. Différents types d'excitons

- **L'exciton de Frenkel** [22], qui s'étend sur un petit rayon de l'ordre du nanomètre, fortement lié (1 eV) et intervient dans les matériaux à faible constante diélectrique, comme les matériaux organiques ($\epsilon_r = 3-4$). Les excitons de Frenkel possèdent des états de spin (singulet et triplet) bien défini et leur transport dans les solides est généralement interprété par les modèles de transfert de charges de Förster et Dexter.
- **L'exciton de Wannier-Mott** [22] possède une faible énergie de liaison (inférieure à 0.1 eV). Par conséquent, l'électron et le trou sont faiblement liés, en fait, l'électron et le trou peuvent être considérés comme des quasi-particules individuelles (polaron négatif et positif) qui sont liés par la même déformation du réseau. L'exciton de *Wannier-Mott* est appelé dans ce sens « un bipolaron neutre », qui s'étend sur un rayon de 100 nm, quand l'électron et le trou sont délocalisé et peuvent être facilement séparé à cause de la faible énergie de liaison. L'état du spin ne peut plus être bien défini à cause de l'échange rapide entre l'état singulet et triplet comme dans les semi-conducteurs inorganiques.
- **L'exciton de transfert de charge CT**, un cas intermédiaire entre les deux systèmes. Dans cet exciton, l'électron et le trou sont séparés mais restent fortement liés, ces charges séparées peuvent être localisés ou délocalisés et on distingue deux mécanismes :
 - ✓ Le mécanisme de Förster : une interaction de longue portée (1 à 10 nm) entre le dipôle de la molécule qui donne l'exciton (Donneur: D) et celui qui l'accepte (Accepteur : A). Ce mécanisme appelé transfert d'énergie coulombienne ou par résonance (Figure I.15).



Figure I.15. Mécanisme de Förster

- ✓ Le mécanisme de Dexter : si les molécules donneuses et accepteuses d'excitons sont voisines, le transfert de l'excitation se fait préférentiellement par transfert de charges, cela nécessite un bon recouvrement entre les orbitales HOMO et LUMO du donneur et de l'accepteur (Figure I.16).

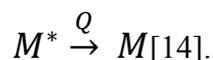


Figure I.16. Mécanisme de Dexter

I.6.3 Le processus d'extinction « quenching »

Par définition, lorsque deux molécules excitées sont très proches les unes des autres, elles peuvent interagir entre elles et se désexciter de façon non radiative, on appelle ce type de phénomène « quenching » ou « extinction ».

L'extinction de fluorescence est un processus photo physique intermoléculaire décrit par :



Où Q est le coefficient d'extinction ; une entité moléculaire ou espèce chimique introduite dans une substance luminescente afin de supprimer l'émission lumineuse ou d'en diminuer la durée.

Le quenching est un processus dans lequel la molécule se désexcite à travers ce coefficient qui peut être identique ou différent de M, ce qu'on appelle par l'auto extinction et l'extinction par concentration.

Les processus d'extinction font diminuer la durée de vie des états excités, résultant ainsi à l'atténuation du rendement quantique. Des sources potentielles d'extinction sont notamment la diffusion d'impuretés des électrodes vers les organiques ainsi que l'interaction [14]

métal/organique. Si l'exciton est formé au voisinage de l'électrode métallique, l'énergie excitonique sera transférée aux électrons injectés par le métal, constituant ainsi une source importante d'extinction.

I.6.4 Le diagramme de Jablonski

Ce diagramme [14] décrit les transitions énergétiques dans les différents états électroniques. La Figure I.17 (ci-dessous) montre l'état fondamental singulet S_0 , les deux états excités singulets S_1 et S_2 et deux états triplets excités T_1 et T_2 .

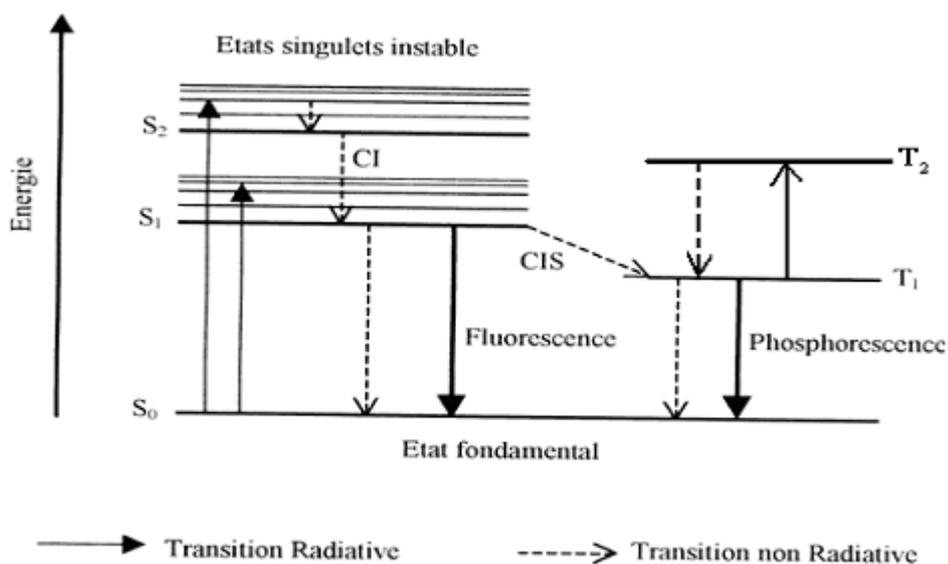


Figure I.17. Diagramme de Jablonski

- L'électron subit une transition verticale sans que le noyau change de configuration étant donné sa rapidité et sa petite masse. L'absorption se produit de l'état fondamental (singulet) S_0 vers les états singulet excités S_1 et S_2 .
- L'énergie du photon détermine l'état vibrationnel final à l'état excité, alors que dans les états singulets excités, les électrons se dés excitent avec émission de chaleur durant la rotation et la vibration. Il est possible aussi de sauter du mode vibrationnel S_2 vers S_1 . Généralement, la dés excitation (surtout par dissipation thermique et sans inversion de spin) est appelée : **une conversion interne (CI)**.
- Lorsque les électrons retournent vers les niveaux rotationnel et vibrationnel fondamentaux S_1 , une **fluorescence** se produit alors du S_1 vers S_0 , évidemment, la longueur d'onde d'émission est plus longue que celle de l'absorption, ce qu'on appelle par déplacement de Stokes.

- Il est possible aussi qu'il y aura une désexcitation du (S_1 et S_2) vers S_0 aux états vibrationnel et rotationnel, cela contribue à la recombinaison radiative. Les électrons qui se trouvent dans un état excité singulet peuvent passer vers les états triplet (T_1 et T_2) ce qu'on appelle: **un croisement inter-système CIS (inter-system crossing)** et une conversion interne peut se produire de T_2 vers T_1 .
- L'absorption est possible entre T_1 et T_2 comme les deux états ont le même moment angulaire du spin, ce qu'on appelle par **absorption triplet-triplet**.
- La désexcitation du T_1 et T_2 peut être radiative ou non radiative, l'émission du T_1 vers S_0 est appelée **phosphorescence** dont la longueur d'onde est plus longue que celle de la **fluorescence**.

I.7. L'électroluminescence dans les SCO

L'électroluminescence dans les matériaux organiques « petites molécules » a été découverte en 1987 par Tang et VanSlyke [15] dans un dispositif possédant deux couches de matériaux organiques. Dans ce dispositif, on a utilisé le « Diamine » comme une couche de transport de trous et « l' Alq_3 » comme une couche émissive. Ces deux couches sont prises en sandwich entre deux électrodes. L'anode est formée par l'oxyde d'indium et d'étain (ITO: Indium Tin Oxide) qui est utilisé comme une électrode transparente injectrice de trous, à travers laquelle l'électroluminescence est récoltée. La cathode est une électrode injectrice d'électrons qui est constituée d'un alliage de magnésium et de cuivre.

L'électroluminescence dans les polymères a été découverte en 1990 [23], en utilisant le PPV comme couche active. Les polymères présentent un grand intérêt par rapport aux petites molécules, pour leur bas coût et pour une production industrielle, puisque les techniques de dépôts utilisées permettent de recouvrir de grandes surfaces.

Le processus d'électroluminescence s'effectue en quatre étapes (Figure I.18) :

- 1) les électrons et les trous sont injectés respectivement de la cathode et de l'anode à travers l'interface électrode-matériau organique vers la couche organique et ce qu'on appelle respectivement : polaron négatif et polaron positif.
- 2) Les porteurs de charge se déplacent à travers la couche organique.
- 3) Formation des excitons singulet ou triplet neutres et liés,
- 4) Certains de ces excitons se recombinaient par émission radiative.

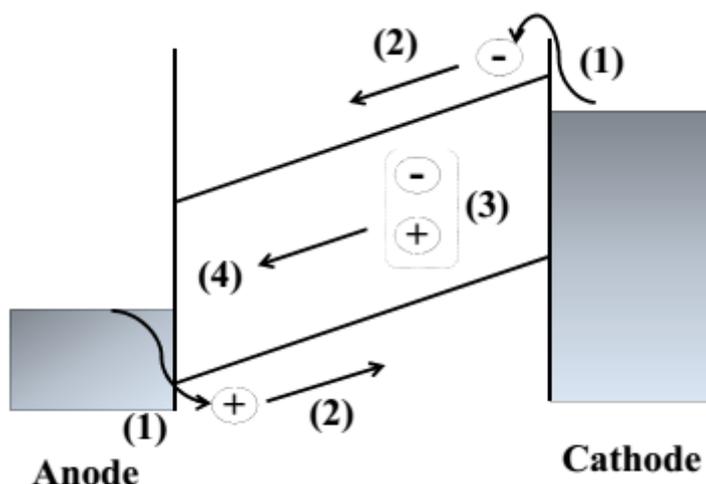


Figure I.18. Processus d'électroluminescence

Dans les matériaux organique, seuls les excitons singulets se désexcitent d'une manière radiative, tandis que les excitons triplets se désexcitent d'une manière non-radiative. Un rendement maximal peut être obtenu pour les OLEDs à base de matériaux organiques fluorescents. Il est déterminé par la fraction d'électrons et de trous injectés qui se recombinent pour former des excitons singulet émissifs au lieu d'excitons triplet non-émissifs. La collecte des excitons triplet peut s'effectuer à travers l'utilisation des matériaux phosphorescent directement ou le transfert de Förster de l'état triplet d'un « sensibilisateur phosphorescent » à l'état singulet d'un complexe fluorescent hôte.

I.8. Electronique et optoélectronique organique

L'avènement de l'électronique organique a permis d'introduire de nouveaux dispositifs (figure I.19) issus de l'électronique inorganique : les diodes électroluminescentes organiques « OLED » à base de polymères « PLED : Polymer Light Emitting Diode » ou de petites molécules « SMOLED : Small Molecules LED » ; Les transistors organiques à effet de champs (OTFT : Organic Thin Film Transistor) et les cellules photovoltaïques organiques ou plastiques (OPV :Organic Photovoltaic) et les laser organiques à film mince. Dans notre étude, nous nous intéressons aux diodes électroluminescentes organiques.

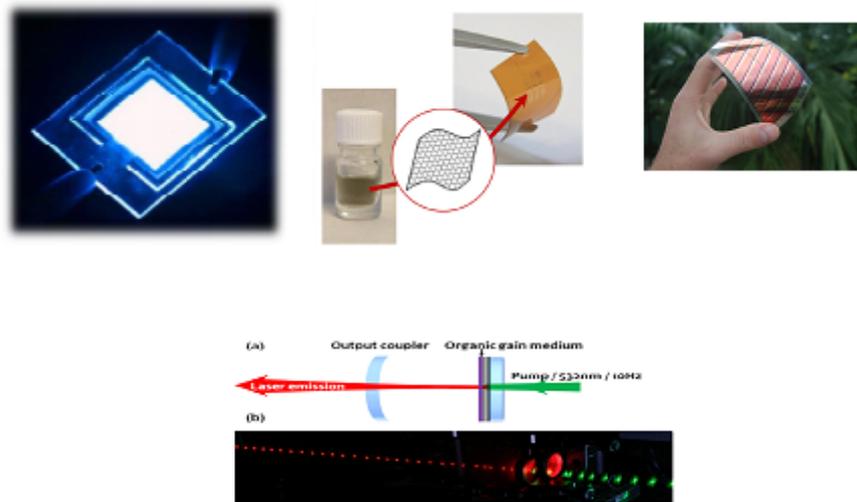


Figure I.19. Dispositifs d'électronique et optoélectronique organique

I.8.1. Les diodes électroluminescentes organiques

Une diode électroluminescente organique est un dispositif électronique qui consiste à un semi-conducteur organique (polymère ou petites molécules) prise en sandwich entre une électrode injectrice de trous (anode) et une électrode injectrice d'électrons (cathode). La première OLED, à base de petites molécules, était élaborée par le groupe Kodak en 1987 et la première OLED à base de polymères était fabriquée par le groupe de Cambridge en 1990.

- **Anode** : typiquement, on utilise l'ITO déposé généralement sur un substrat en verre ou en plastique. Les matériaux utilisés doivent avoir: une bonne conductivité qui permet de diminuer la résistance du contact, un travail de sortie élevé (> 4.1 eV) pour avoir une injection de trous efficace, de bonnes propriétés de surface qui permettent d'avoir un bon contact avec les couches organiques adjacentes, une bonne stabilité thermique et chimique et ces matériaux doivent être transparent ou très réfléchissant. Ces matériaux sont généralement déposés par évaporation, pulvérisation cathodique ou des dépôts chimiques en phase vapeur et d'autres méthodes ont été aussi utilisées comme l'impression à jet d'encre, l'ablation laser ou des dépôts électrochimiques [20].
- **Cathode** : n'ayant pas les mêmes caractéristiques étant donné que les matériaux constituant la cathode n'ont pas besoin d'être transparent comme l'anode. En général, les matériaux de la cathode sont des métaux purs ou des alliages. Les caractéristiques de la cathode sont : une conductivité élevée, un faible travail de sortie pour faciliter l'injection des électrons, de bonnes propriétés de surface qui permettent d'avoir un bon contact avec les couches organiques adjacentes et une bonne stabilité [20].

En général, une OLED consiste à confiner une couche organique en polymère entre une anode et une cathode, dans ce genre de structure appelé « monocouche » (figure I.20 (a)), les travaux de sorties des deux électrodes doivent être adaptés aux bandes HOMO et LUMO du matériau organique, pour faciliter l'injection des deux porteurs de charges.

En fait, ce n'est pas toujours possible de trouver un matériau organique bipolaire possédant un rendement d'électroluminescence élevé. En admettant que ce matériau possède de telles caractéristiques, le contrôle de la zone de recombinaison ne semble pas évident. Si la recombinaison prend place à coté des électrodes, le rendement du dispositif diminue à cause de l'extinction des centres recombinants d'où la nécessité des OLEDs « bicouches et multicouches » (figure I.20(b) et (c)).

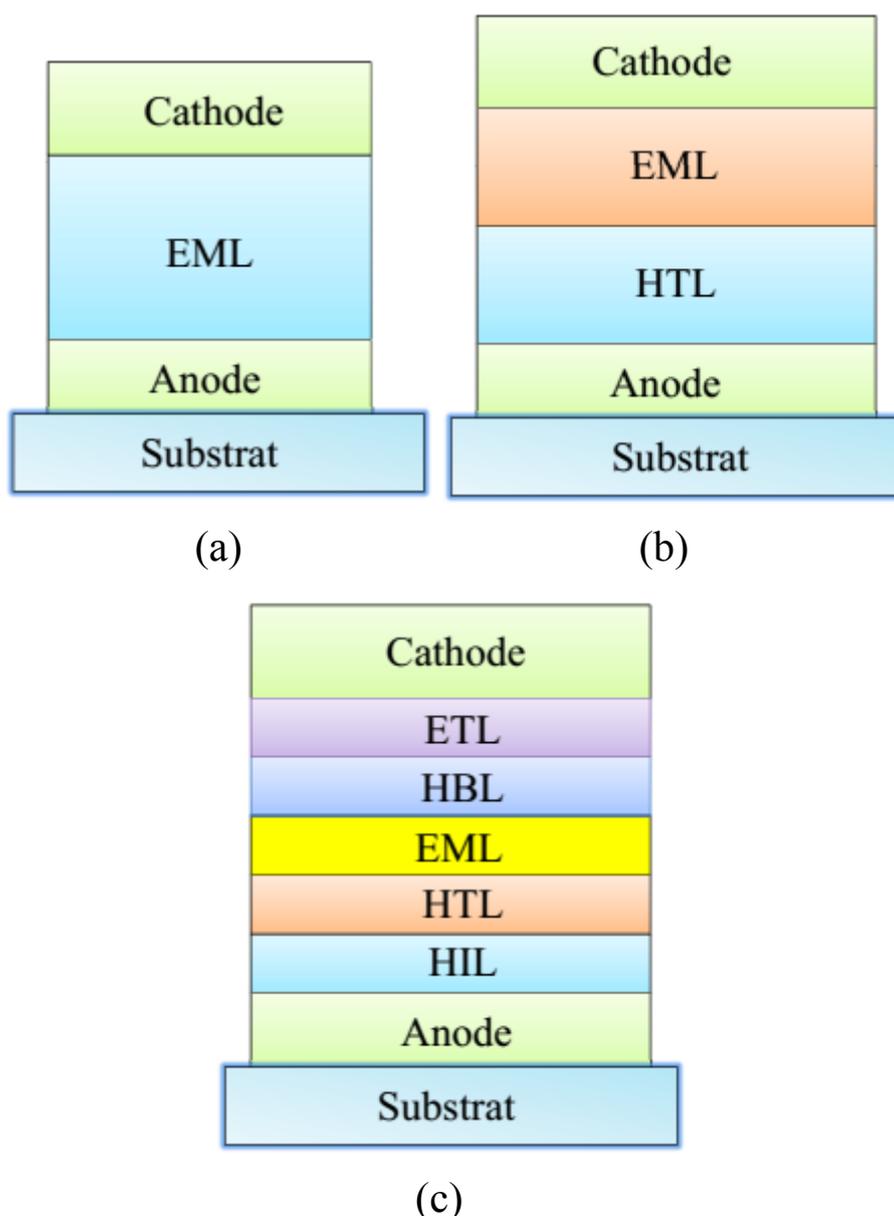


Figure I.20. Structures d'OLED : monocouche (a), bicouche (b) et multicouche (c)

Dans les OLEDs bicouches, on a introduit une couche de transport de trous (HTL: Hole Transport Layer) et une couche de transport d'électrons (ETL: Electron Transport Layer). Cette structure aide à mieux confiner les porteurs de charges de manière à avoir une recombinaison proche de l'interface HTL- ETL. En fait, une OLED bicouche est similaire à une LED à hétérojonction puisque ces couches sont constituées de différents matériaux organiques.

Afin d'améliorer l'injection des porteurs de charges de leurs électrodes respectives aux différentes couches organiques de nouvelles couches ont été introduites. Cette structure « multicouche » est formée par une couche injectrice de trous (HIL : Holes Injecting Layer) et une autre injectrice d'électrons (EIL : Electron Injecting Layer). La couche HIL prévient l'introduction de l'oxygène de l'ITO d'attaquer la couche organique ce qui prolonge la durée de vie de l'OLED améliorant ainsi son rendement quantique. Pour avoir une meilleure efficacité et afin d'améliorer la recombinaison et le rendement de la diode, d'autres couches peuvent être ajoutées. Des couches qui bloquent les porteurs minoritaires : une couche bloquante des trous (HBL : Hole Blocking Layer) sous l'ETL et une couche bloquante d'électrons (EBL : Electron Blocking Layer).

I.9.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur les semi-conducteurs organiques qui diffèrent des SC classiques par leurs structures moléculaires. Ainsi nous avons constaté deux familles des SCO, les polymères et les petites molécules qui se distinguent par leur poids moléculaires et leurs propres méthodes de dépôts. Ensuite, nous avons constaté que le dopage des SCO ne peut s'effectuer comme dans les SC inorganiques à cause de leur structure moléculaire ce qui a permis d'avoir des matériaux organiques dégénéré et non-dégénéré et d'introduire de nouveaux états électroniques appelé polaron, bipolaron et soliton. Nous avons ainsi expliqué la notion d'exciton qui est une quasi-particule électrons-trous neutre, la notion du spin et nous avons montré que la désexcitation radiative appelée « fluorescence » s'effectue de l'état singulet vers l'état fondamental et la désexcitation non-radiative appelée « phosphorescence » se fait de l'état triplet vers l'état fondamental. Le phénomène d'électroluminescence dans les SCO et les différents mécanismes : injection, transport, recombinaison et émission ont été présentés. La découverte des SCO a permis d'introduire de nouveaux dispositifs électroniques et optoélectroniques organiques comme les OLEDs, les OTFTs, les cellules solaires organiques et les lasers à films minces organiques.

Références bibliographique

- [1] Ideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. Macdiarmid, Chwan K. Chiang, and Alan J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ ", J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 578-580, 1977.
- [2] Wolfgang Brütting (Ed.), Physics of organic semiconductors, Germany, -VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005, p.26
- [3] Christof Wöll (Ed.), Organic Electronics: Structural and Electronic Properties of OFETs, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009.
- [4] Anna Köhler and Heinz Bässler, Electronic Processes in Organic Semiconductors, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr, 2015.
- [5] André-Jean ATTIAS, Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, France, Dossier Techniques De L'ingénieur, l'expertise technique et scientifique de référence, 2012.
- [6] WeinheimProf. Wenping Hu, Organic Electronics, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr, 2013, p. 294-296.
- [7] H. Razafitrimo a, Y. Gao a, W.A. Feld b, B.R. Hsieh, "A layer-wise topographic study of a polymeric light-emitting diode: indium-tin oxide / poly (2,3-diphenyl-p-phenylene vinylene) / Ag", Synthetic Metals, vol. 79, pp. 103-106, 1996.
- [8] Wen-Liang Yeh, Hsin-Lung Chen, Show-An Chen, "Synthesis and spectral characterizations of electroluminescent poly (2,3-di-[p-(2-ethylhexoxy)phenyl]-1,4-phenylenevinylene)", Synthetic Metals, vol. 157, pp. 407-413, 2007.
- [9] Yung-Ming Liao, Hung-Min Shih, Kuang-Hui Hsu, Chain-Shu Hsu, Yu-Chiang Chao, Sheng-Chia Lin, Chun-Yao Chen, Hsin-Fei Meng, "High-performance poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylene vinylene)-based polymer light-emitting diodes by blade coating method", Polymer, vol. 52, pp. 3717-3724, 2011.

- [10] Jiun-Tai Chen, Chain-Shu Hsu, "Poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylenevinylene) (DP-PPV) derivatives: Synthesis, properties, and their applications in polymer light-emitting diodes", *Polymer*, vol. 54, pp. 4045-4058, 2013.
- [11] Yu-Chun Wu, Xiang-Kui Ren, Er-Qiang Chen, Hsun-Mei Lee, Jean-Luc Duvail, Chien-Lung Wang, and Chain-Shu Hsu, "Preservation of Photoluminescence Efficiency in the Ordered phases of Poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylenevinylene) via Disturbing the Intermolecular π - π Interactions with Dendritic Aliphatic Side Chains", *Macromolecules*, vol. 45, pp. 4540-4549, 2012.
- [12] Shin-Rong Tseng, Hsin-Fei Meng, Kuan-Chen Lee, and Sheng-Fu Horng, "Multilayer polymer light-emitting diodes by blade coating method", *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol.93, pp.153308-(1-4), 17 October 2008.
- [13] Sheng-Hsiung Yang, Jiun-Tai Chen, An-Kuo Li, Chun-Hao Huang, Kuei-Bai Chen, Bing-R. Hsieh, Chain-Shu Hsu, "New soluble poly(2,3-diphenylphenylene vinylene) derivatives for light-emitting diodes", *Thin Solid Films*, vol. 477, pp. 73 - 80., 2005.
- [14] Jiun-Haw Lee, David N. Liu, and Shin-Tson Wu, *Introduction to Flat Panel Displays*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom, 2008.
- [15] W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.* vol.51, no. 12, pp. 913-915, 21 September 1987.
- [16] S. T. Lee, Z. Q. Gao, and L. S. Hung, "Metal diffusion from electrodes in organic light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, No. 10, pp. 1403-1406, 6 September 1999.
- [17] Mason A. Wolak, Jared Delcamp, Chad A. Landis, Paul A. Lane, John Anthony, and Zakya Kafafi, "High-Performance Organic Light-Emitting Diodes Based on Dioxolane-Substituted Pentacene Derivatives", *Adv. Funct. Mater*, Vol.16, pp. 1943-1949, 2006.
- [18] Sijin Han, Changjun Huang, and Zheng-Hong Lu, "Color tunable metal-cavity organic light-emitting diodes with fullerene layer", *J. Appl. Phys.*, Vol.97, pp.093102 (1-5), 2005.

- [19] G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong, and N. Peyghambarian, "Aluminum based cathode structure for enhanced electron injection in electroluminescent organic devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 73, No. 9, pp. 1185-1187, 31 August 1998.
- [20] André Moliton, Electronique et optoélectronique organiques, Springer-Verlag France, 2011
- [21] Stéphane DIRING, « synthèse de complexes luminescents de platine (II) appliquée à la construction d'édifices multichromophoriques », thèse de doctorat, U. Strasbourg, 16, 2009
- [22] Hakim Choukri, « Contrôle de la couleur d'émission d'une OLED multicouche via la diffusion des excitons », thèse de doctorat, Paris 13, 41, 2008
- [23] JH Burroughes, DDC Bradley, AR Brown, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers", Nature. Vol.347, pp. 539-541, 11 October 1990.

**CHAPITRE II : Mécanisme de conduction dans
les OLEDs**

II.1. Introduction

La découverte de l'électronique organique a permis d'introduire de différents dispositifs existant encore dans l'électronique traditionnel comme les diodes électroluminescente LED, les transistors à effet de champs TFT, les cellules photovoltaïques et les lasers. La différence réside, comme nous l'avons vu précédemment, dans les matériaux organiques utilisés (polymères ou petites molécules) en tant que matériaux de base pour ces dispositifs.

Dans cette étude, nous nous intéresserons aux diodes électroluminescentes organiques « OLEDs », qui se composent d'une couche organique prise entre une anode et une cathode. Quand on applique une tension, les électrons et les trous s'injectent de leurs électrodes respectives vers le SCO et migrent à travers cette couche. Certains d'entre eux se relient et forment des excitons neutres qui se recombinent en émettant ou non de la lumière et d'autres traverse la couche sans se recombiner en dégageant juste de la chaleur.

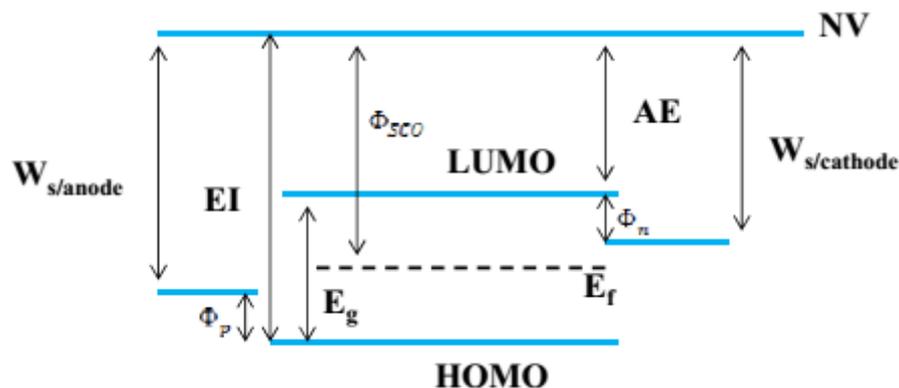
Dans ce chapitre, nous allons étudier les différents processus photo-physiques impliqués dans le fonctionnement des OLEDs comme l'injection, le transport des charges, la recombinaison, l'émission et le rendement de ces dispositifs.

II.2. Injection des charges

Dans les OLEDs, les SCO intrinsèques sont en fait des isolants sauf si les porteurs de charges sont injectés des électrodes ou générés dans le volume du matériau par excitation optique. En effet, pour avoir un bon fonctionnement d'OLED, les porteurs de charges nécessaires doivent être injectés. Ceci est effectué, vu que l'énergie de gap, entre les bandes de transport des électrons et de trous, est généralement moins de 2 eV où l'attraction coulombienne entre les charges en excès positives et négatives est faible et la concentration intrinsèque des porteurs libres est négligeable dans le matériau. La barrière formée par la différence d'énergie entre le travail de sortie des électrodes et les bandes énergétiques constitue un paramètre déterminant pour l'efficacité de ce mécanisme. Cette barrière peut être surmontée soit par effet tunnel soit par activation thermique [1].

II.2.1. Interface métal/ SC organique

L'estimation des barrières énergétiques à l'interface métal/SCO a été d'abord supposée par Schottky-Mott [2]. D'après cette théorie, lorsque le métal et le SCO sont isolés, les diagrammes énergétiques sont alignés avec le niveau du vide NV à l'interface (figure II.1).



- $W_{s/cathode}$: le travail de sortie de la cathode.
- AE : l'affinité électronique du matériau organique.
- ϕ_n : la barrière énergétique des électrons.
- E_F : le niveau de Fermi.
- ϕ_{sco} : le travail de sortie du matériau organique.
- E_g : l'énergie de gap du matériau.
- EI : le potentiel d'ionisation du matériau organique.
- ϕ_p : la barrière énergétique des trous.
- $W_{s/anode}$: le travail de sortie de l'anode.

Figure II.1. Diagramme énergétique d'une OLED avant la mise en contact

Après le dépôt de la couche organique sur le métal [2,3], c'est-à-dire lorsque le métal et le SCO sont en contact, les niveaux du vide et de Fermi E_F du SCO et du métal sont alignés à cause de la courbure des bandes énergétiques dans la couche de charge d'espace (figure II.2). Ce niveau de Fermi est supposé être constant dans le système.

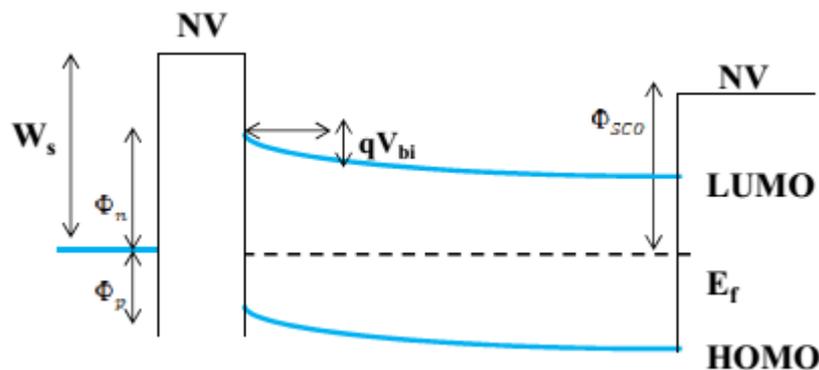


Figure II.2. Diagramme énergétique de l'interface métal/SCO : alignement du niveau du Fermi

Le potentiel de diffusion V_{bi} (*built-in potential*), créé par la redistribution des charges dans la couche organique, est défini par la différence entre les travaux de sortie du métal et du SCO :

$$V_{bi} = \frac{(W_s - \Phi_{sco})}{q} \tag{II.1}$$

Les barrières d'injection pour les porteurs de charges négatives Φ_n et positives Φ_p sont égales à :

$$\Phi_n = W_s - AE \tag{II.2}$$

$$\Phi_p = EI - W_s = E_g - \Phi_n \tag{II.3}$$

Où :

- W_s : le travail de sortie du métal,
- AE : l'affinité électronique du matériau organique,
- EI : l'énergie d'ionisation,
- E_g : l'énergie de la bande interdite.

Une interface peut être formée entre les deux matériaux soit par le contact des deux solides, soit par le dépôt du matériau sur la surface de l'autre. Cette formation est due : au transfert de charges à travers l'interface, à la redistribution du nuage électronique, aux réactions chimiques interfaciales et aux autres types de réarrangement de la charge électronique.

Avec la formation de ce dipôle interfacial (figure II.3) et (figure II.4), il y aura un décalage brusque du potentiel à travers le dipôle conduisant à un décalage virtuel Δ du niveau du vide à l'interface.

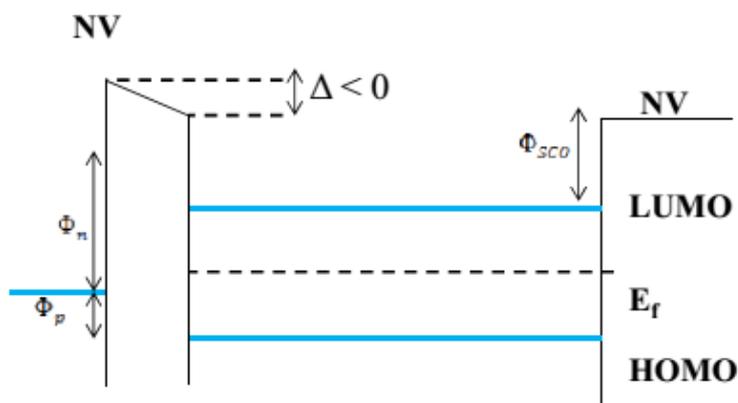


Figure II.3. Diagramme énergétique de l'interface : alignement de niveau du vide avec le décalage Δ due au dipôle interfacial

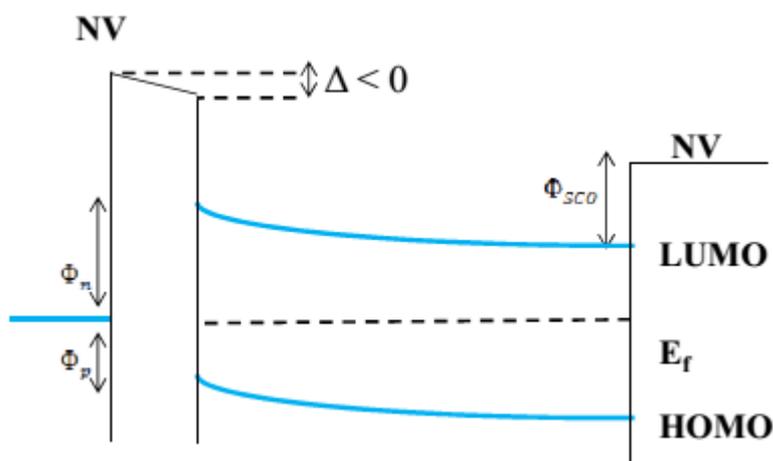


Figure II.4. Diagramme énergétique de l'interface : alignement de niveau de Fermi avec le décalage Δ due au dipôle interfacial

Par conséquent, la tension de diffusion est exprimée par :

$$V_{bi} = \frac{(W_s + \Delta - \Phi_{SCO})}{q} \quad (II. 4)$$

Et les barrières d'injection pour les porteurs de charges négatives Φ_n et positives Φ_p sont:

$$\Phi_n = W_s - AE + \Delta \quad (II. 5)$$

$$\Phi_p = EI - W_s - \Delta = E_g - \Phi_n \quad (II. 6)$$

II.2.2. Modèle de Fowler-Nordheim : injection par effet tunnel

Ce formalisme a été d'abord introduit pour expliquer l'émission d'un électron à partir d'un métal dans le vide. Lorsqu'un champ électrique fort est appliqué, les électrons traversent une barrière rectangulaire par effet tunnel [4]. Cette barrière est déterminée par la superposition de la barrière rectangulaire due à l'interface métal-niveau du vide et le potentiel appliqué. D'après Fowler et Nordheim [5], l'injection du courant dépend du champ électrique appliqué comme suit :

$$J_{F-N}(E) = \frac{q^3}{16\pi^2\hbar\Phi} E^2 \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m^*}\Phi^{3/2}}{3\hbar qE}\right] \quad (II. 7)$$

Où :

- E : le champ électrique à l'interface,
- m^* : la masse effective du porteur de charge dans le SC,
- q : la charge élémentaire de l'électron,
- \hbar : la constante de Planck réduite,
- Φ : la hauteur de barrière.

L'injection par effet tunnel devient surtout importante et applicable dans les diodes avec des électrodes ayant des surfaces rugueuses où on trouve un champ électrique élevé. Cependant, ce concept ne peut être appliqué dans les diodes organiques pour deux raisons. D'un côté, le potentiel image est négligé ce qui est possible dans le cas où l'injection s'effectue dans le niveau du vide et la barrière énergétique d'injection sera très élevée par rapport à la charge image. Néanmoins, dans les OLEDs, la barrière énergétique d'injection est abaissée par l'affinité électronique du matériau organique. Par conséquent, le potentiel image ne peut plus être négligé. D'un autre côté, pour une épaisseur de 100 nm et en appliquant une tension de 5V, le champ électrique est de l'ordre de 5×10^5 V/cm et en supposant avoir une barrière de 0.5 eV, la distance parcourue par un électron par effet tunnel est 10 nm, ce qui représente 10 fois l'espace

intermoléculaire, ce qui est irréaliste pour les SC désordonnés et même pour les SC cristallins [1].

II.2.3. Modèle de Richardson-Schottky (R-S) : injection par émission thermoïonique

Le concept R-S [6] est fondé sur le fait que l'électron traverse la barrière de potentiel dans la direction du champ électrique, une fois qu'il acquiert une énergie thermique suffisante, en induisant une charge positive à l'intérieur du métal que l'on appelle charge image. Autrement, cet électron va se recombiner avec la charge image et sera perdu pour le processus d'injection. L'émission R-S dépend effectivement du champ électrique et la longueur de diffusion des porteurs de charges.

D'autre part, l'influence de l'effet Schottky et le champ électrique sur l'émission thermoïonique ont été considérées [7]. En appliquant un champ électrique, une charge image est créée d'où apparition de la force image, ce qui résulte une diminution de la hauteur de la barrière, ce phénomène est connu par « effet Schottky ». Le courant d'injection a donc la forme suivante :

$$J_{th} = A^* T^2 \exp \left[-\frac{E_b}{k_b T} \right] \quad (\text{II. 8})$$

$$\text{avec: } A^* = \frac{q m^* k_b^2}{2\pi^2 \hbar^3} \text{ et } E_b = \Phi - q \sqrt{\frac{qE(x)}{\epsilon}}$$

Où :

- A^* : la constante effective de Richardson,
- T : la température,
- E_b : la barrière énergétique due à l'effet Schottky,
- k_b : la constante de Boltzmann,
- $\Phi = W_s - AE$: barrière Schottky,
- m^* : la masse effective de l'électron,
- \hbar : la constante de Planck réduite,
- q : la charge électronique,
- $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$: la permittivité.

II.2.4. Modèle de Davids et al.

D'après ce modèle [8], la faible mobilité des matériaux organiques conduit au refoulement des porteurs de charge injectés du SCO vers le métal. A l'état stationnaire, le courant émis

possède trois composantes : le courant par effet tunnel J_{F-N} , le courant par émission thermoïonique J_{th} et le courant de recombinaison J_{BF} (BF : BackFlow), dont il s'écrit sous la forme suivante en prenant le cas des trous :

$$J_{BF} = \frac{A^*T^2}{N} P(L) \quad (II.8)$$

Où :

- $P(L)$: la densité des trous à $x=L$ (longueur ou épaisseur du matériau),
- N : la densité d'états.

Le courant total s'écrit donc :

$$J = J_{th} + J_{F-N} - J_{BF} \quad (II.9)$$

II.2.5. Injection thermiquement activée dans les SCO désordonnés

Ce modèle prend en considération l'existence de la charge image dans le métal, le type du saut de transport de charge et la présence du désordre dans ce système non-cristallin. Le principe est le suivant : dans un milieu diélectrique, un saut activé thermiquement excite l'électron et le soulève du niveau de Fermi du métal aux queues d'états de la distribution de la densité d'état (DOS : Density Of States) des sites de transport et cela à condition que ce site a un autre site sautillant voisin ayant la même énergie [9-10]. Cette condition assure à l'électron injecté de continuer son mouvement sans se recombiner avec la charge image, ceci dit, ce porteur se diffuse d'une manière aléatoire.

Dans les diodes ayant une barrière supérieure à 0.6 eV, la densité de charge injectée thermiquement est négligeable [11]. Dans ce cas, la diode est considérée avoir comme structure : métal-isolant-métal, ainsi le potentiel de diffusion peut être défini par la différence des travaux de sortie de l'électrode, ce qui n'est pas applicable pour les faibles barrières. Le courant émis s'exprime comme suit :

$$J_{inj} = qv_0 \int_a^\infty \exp(-2\gamma x_0) \omega_{esc}(x_0) dx_0 \times \int_{-\infty}^\infty \text{Bol}(E) g[U_0(x_0) - E] dE \quad (II.10)$$

$$\text{Avec: Bol}(E) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), & E > 0, \\ 1, & E < 0, \end{cases} \quad (II.11)$$

$$\text{Et : } U_0(x) = \Delta - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon x} - qE_0x \quad (II.12)$$

Où :

- a : la distance minimale entre l'électrode et le site où le porteur de charge peut sauter,

- ν_0 : la fréquence de tentative de saut,
- γ : l'inverse du rayon de localisation du porteur de charge,
- ω_{esc} : la probabilité pour que le porteur de charge puisse s'échapper de l'électrode [12],
- U_0 : l'énergie potentielle électrostatique,
- x_0 : la distance à laquelle se trouve le porteur après son premier saut (à partir de l'électrode),
- g : la distribution gaussienne de la densité d'états localisés dans le SCO,
- E : est l'énergie du site, définie par rapport au niveau de Fermi du métal.

II.2.6. Interface organique/organique

A la différence des interfaces métal/organique où le dipôle interfacial varie entre 0.5-1 eV, la plupart des hétérojonctions de SCO sont caractérisées par un Δ inférieur à 0.1 eV car les interactions Van der Waals sont faibles entre les matériaux organiques. Lors de la mise en contact de deux semi-conducteurs, il y aura alignement des niveaux de vide et pas de courbure de bandes (figure II.5) [13]

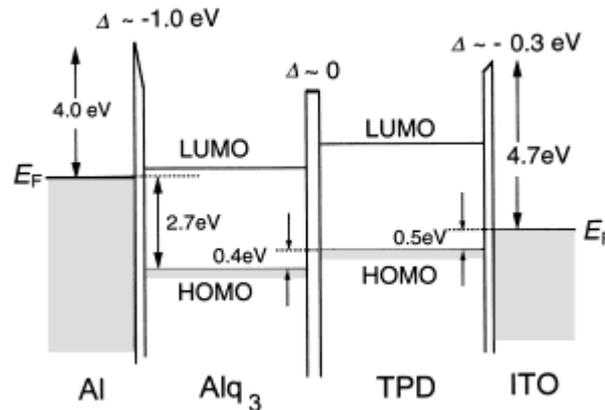


Figure II.5. Diagramme énergétique de l'interface organique/organique (avant contact) [2]

Les barrières énergétiques des trous et des électrons à l'interface organique/organique sont égales à la différence énergétique des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques des deux semi-conducteurs organiques respectivement.

II.3. Transport des charges

La conduction dans les SCO dépend fortement de la mobilité et la barrière d'injection des porteurs de charges entre l'électrode et la couche organique. En effet, la hauteur de la barrière détermine le mode de conduction qu'il soit limité par l'injection ou le volume.

II.3.1. Courant limité par le volume

Lorsque le contact est ohmique, l'électrode se comporte comme un réservoir infini de charge et par conséquent la résistance du contact est négligeable devant celle du volume du matériau. La densité des porteurs libres au voisinage du contact est donc plus grande que celle du volume et la conduction électronique et en conséquence le courant sont contrôlés par l'impédance du volume du matériau.

II.3.1.1. Courant limité par la charge d'espace (Space Charge Limited Current SCLC)

Dans la théorie du modèle de bande continu [14-15], le courant est supposé unipolaire et le contact doit être ohmique parfait, la mobilité des porteurs est indépendante du champ électrique, la permittivité diélectrique n'est pas modifiée par l'injection de charges, l'intensité du champ électrique est très élevée afin de négliger les composantes du courant dues aux porteurs générés thermiquement et les composantes dues à la diffusion et enfin la cathode injectrice correspond à $x=0$ et l'anode collectrice correspond à $x=d$.

Il est montré que dans ces conditions et dans le cas d'un isolant parfait, c'est-à-dire sans pièges, la densité de courant SCL suit la loi de Child [16], aussi connu sous l'équation de Mott-Gurney [17] :

$$J_{SCL} = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{V_a^2}{d^3} = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{E_a^2}{d} \quad (\text{II. 13})$$

Où :

- ε_0 : la permittivité du vide,
- ε_r : la permittivité relative du matériau organique,
- μ : la mobilité,
- d : l'épaisseur du matériau organique,
- V_a : la tension appliquée,
- E_a : le champ électrique appliqué.

Dans ce régime, cette loi est applicable seulement pour des tensions suffisamment faibles inférieures à 9V [18], et dans ce cas, la concentration des porteurs injectés n reste assez inférieure à la concentration des porteurs intrinsèques n_0 . La tension seuil V_{seuil} à partir de laquelle la densité de courant J suit la loi SCL est :

$$V_{seuil} = \frac{8 q n_0 d^2}{9 \epsilon_0 \epsilon_r} \quad (II. 14)$$

La mobilité considérée constante dans les matériaux cristallins, mais dans les matériaux moléculaires amorphes elle dépend du champ électrique. Une solution analytique de la densité de courant a été approximée [19] (équation II.16) par le produit de la densité de courant J_{SCL} (équation II.13) et la mobilité de type Poole-Frenkel (P-F) [20] (équation II.15):

$$\mu(E) = \mu_0 \exp\left(\sqrt{\frac{E}{E_0}}\right) \quad (II. 15)$$

$$J_{SCL} \approx \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \frac{V_a^2}{d^3} \exp\left(0.89 \sqrt{\frac{V_a}{d E_0}}\right) \quad (II. 16)$$

Où :

- E est le champ électrique appliqué dans la couche,
- E_0 est le paramètre caractéristique de dépendance en champs électrique,
- μ_0 est la mobilité à champ nul.

Dans le cas d'un contact redresseur et à faible tension, la densité du courant suit la loi d'émission thermoïonique. En volume, le courant injecté, qui tend vers J_{SCL} , peut créer une charge d'espace, si ce courant est inférieur au courant d'émission thermoïonique, c'est la loi SCL qui limite le courant à travers la structure, sinon, c'est l'émission thermoïonique qui représente ce courant. Dans la condition où le champ électrique appliqué devient plus grand, l'émission thermoïonique est négligeable et par conséquent, l'émission par effet de champ ou effet tunnel devient prépondérante.

Dans le cas d'un contact ohmique, le courant suit en principe la loi SCL. Cependant, en champ très élevé, le courant SCL devient très intense et supérieure aux courants d'injection, ce qui résulte une transition de la loi SCL vers une loi gouvernée par l'électrode.

II.3.1.2. Courant limité par les charges piégées (TCLC: Trap Charge Limited Current)

Dans la loi SCL, il a été supposé que le matériau doit être parfait, cette hypothèse va être modifiée en admettant la présence des pièges distribués exponentiellement, la densité de piège suit la forme suivante [15] :

$$g(E) = \frac{N_t}{kT_t} \exp\left(\frac{-(E_c - E)}{kT_t}\right) \quad (II. 17)$$

Et on pose:

$$T_t = \frac{E_t}{k} = m T \quad (II.18)$$

Où :

- N_t : la densité totale des niveaux pièges,
- T_t : une constante caractéristique de la décroissance avec la profondeur E de l'énergie de piégeage,
- E_t : l'énergie caractéristique des pièges repérée par rapport à E_c ,
- m : caractéristique de la distribution.

La concentration de porteurs en niveaux pièges remplis est :

$$n_t = N_t \exp\left(\frac{-(E_c - E_{Fn})}{kT_t}\right) \quad (II.19)$$

Avec :

$$n = N_c \exp\left(\frac{-(E_c - E_{Fn})}{kT}\right) \quad (II.20)$$

On obtient :

$$n_t = N_t \left(\frac{n}{N_c}\right)^{\frac{T}{T_t}} = N_t \left(\frac{n}{N_c}\right)^{1/m} \quad (II.21)$$

Par conséquent, la densité de courant obtenue dans cette distribution exponentielle de pièges est :

$$J_{TCL} = q^{(1-m)} \mu_n N_c \left(\frac{2m+1}{m+1}\right)^{m+1} \left(\frac{m \varepsilon}{(m+1)N_t}\right)^m \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (II.22)$$

Au fur et à mesure que la tension augmente, les pièges se remplissent et les nouvelles charges injectées se répartissent vers les états libres. Une transition du courant TCL vers un courant SCL avec des porteurs non piégés se produit, avec une tension de transition de :

$$V_{TFLL} = \frac{qd^2}{\varepsilon} \left[\frac{9}{8} \frac{N_t^m}{N_c} \left(\frac{m+1}{m}\right)^m \left(\frac{m+1}{2m+1}\right)^{l+1} \right]^{\frac{1}{m-1}} \quad (II.23)$$

II.3.2. Modélisation des caractéristiques électriques et optiques des OLEDs

Le formalisme utilisé pour étudier les caractéristiques optoélectroniques des OLEDs est issue de la modélisation des SC cristallins où le transport des porteurs de charges est représenté par les équations de conduction/diffusion couplées à l'équation de poisson comme suit :

$$J_n = q \mu_n \left(nE + \frac{k_B T}{q} \frac{\partial n}{\partial x} \right); \quad (\text{II. 24})$$

$$J_p = q \mu_p \left(pE - \frac{k_B T}{q} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (\text{II. 25})$$

Où:

- J_n (J_p) est la densité de courant des électrons et de trous respectivement,
- q est la charge électrique,
- E est le champ électrique,
- k_B est la constante de Boltzmann,
- T est la température,
- $n(p)$ est la densité des électrons (trous),
- $\mu_n(\mu_p)$ est la mobilité des électrons (de trous) de type Poole-Frenckel (P-F).

L'équation de Poisson est exprimée comme suit :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{q}{\epsilon} (p - n) \quad (\text{II. 26})$$

Le potentiel électrostatique V est relié à E par la relation :

$$E = - \frac{dV}{dx} \quad (\text{II. 27})$$

L'équation de continuité s'exprime par:

$$\frac{\partial J_n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} - R, \quad (\text{II. 28})$$

$$\frac{\partial J_p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} - R \quad (\text{II. 29})$$

Où:

$$R = R_{SRH} + R_L \quad (\text{II. 30})$$

- R : le taux de recombinaison total,
- R_{SRH} : le taux de recombinaison de Shockley-Read-Hall,
- R_L : le taux de recombinaison de Langevin.

Le système est supposé, dans la plupart des travaux de modélisation, non-dégénéré [21-24]. La statistique de Maxwell-Boltzmann est utilisée dans le calcul de la densité de charge :

$$n = N_c \exp\left(\frac{qV - qE_{Fn} + AE}{k_B T}\right) \quad (\text{II. 31})$$

$$p = N_v \exp\left(\frac{-qV + qE_{Fn} - AE - E_g}{k_B T}\right) \quad (\text{II. 32})$$

Où :

- $N_c(N_v)$: la densité d'états dans la bande de conduction (valence) dans les SC inorganiques. Dans les matériaux organiques, ces paramètres correspondent à la densité des sites chargés négativement (positivement). N_c est supposé égal à N_v et ils sont déterminés à partir des densités moléculaires ou polymériques.
- $E_{Fn}(E_{Fp})$: est le quasi-niveau de Fermi pour les électrons (les trous) respectivement.

II.3.3. Conduction par piégeage multiples

L'origine des pièges est souvent associée à la présence des défauts dans le polymère ou des impuretés dues à la contamination environnementale. Des études de spectroscopie ont montré que les électrons piégés dans les polymères conjugués ne proviennent pas de défauts structuraux étant donné que les polymères se différencient par leur raideur, leur cristallinité et leur nature amorphe. La nature des pièges provient des défauts chimiques dus à l'oxygène ou l'eau.

Un piège électronique peut être défini comme un état localisé vide situé dans la bande interdite du SC, se distinguant des bandes délocalisées tout en ayant une énergie inférieure à celle des états de transport. Le transport de charges est souvent accompagné par leur capture plus ou moins fréquente dans des états localisés. Ces charges piégées peuvent être libérées après une certaine période ou se recombinées avec les porteurs de charge opposée. Si le taux de libération est supérieur au taux de recombinaison, l'état localisé est appelé « piège » sinon cet état forme un « centre de recombinaison ». Dans les SCO, le transport de charge est principalement déterminé par les processus du saut entre des états moléculaires très localisés, ce qui rend difficile la distinction entre un état piège et un état de transport ordinaire. Toutefois, une solution a été trouvée par « le concept d'énergie de transport » stipulant que chaque état qui se trouve en dessous de l'énergie de transport E_t , appelée aussi énergie de fuite, est un état piège alors que les états de transport qui se trouvent au dessus de E_t , on dit qu'ils sont des états de transport ordinaires. Cependant, un état piège à température ambiante peut être un état de transport ordinaire à des températures inférieures puisque l'énergie de transport dépend de la température [3].

La densité des pièges diminue exponentiellement de la bordure des bandes à la bande interdite et la concentration des charges piégées est définie par [25]:

$$n_t = H_n \exp\left(\frac{qV + qE_{Fn} - \Delta_c}{k_b T_{cn}}\right) \quad (II.33)$$

$$p_t = H_p \exp\left(\frac{-qV - qE_{Fn} + \Delta_v}{k_b T_{cp}}\right) \quad (II.34)$$

Où :

- $H_n(H_p)$: la concentration des électrons (trous) piégés,
- $T_{cn}(T_{cp})$: les températures caractéristiques des pièges.

Dans un niveau discret « j » piégé, la densité des porteurs piégés est :

$$n_t = \frac{N_{tj}}{1 + \left(\frac{1}{g}\right) \exp\left(\frac{E_{tj} - E_{Fn}}{k_b T}\right)} \quad (II.35)$$

$$p_t = \frac{P_{tj}}{1 + \left(\frac{1}{g}\right) \exp\left(\frac{E_{Fp} - E_{tj}}{k_b T}\right)} \quad (II.36)$$

Où :

- $N_{tj}(P_{tj})$: la densité des électrons (trous) piégés,
- g : la dégénérescence des pièges.

II.3.4. Conduction par saut

Dans les matériaux organiques, le transport de charges se représente souvent par des mécanismes de saut entre divers états localisés. Plusieurs recherches ont montré que la mobilité dépendant du champ électrique est de type Poole-Frenkel (équation II.15). La dépendance de la mobilité μ_0 et du champ E_0 de la température a été montrée [25-26] qu'elle suit la forme suivante :

$$\mu_0 = C \exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (II.37)$$

$$\frac{1}{E_0} = B \left[\frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T_0} \right] \quad (II.38)$$

Où:

- Δ : l'énergie d'activation,
- C , T_0 , et B sont des constantes caractéristiques aux matériaux qui dépendent du degré de désordre.
- Le transport dispersif [25]: le terme « dispersif » peut être interprété par : premièrement, un transport dans lequel la vitesse moyenne diminue avec le temps. Deuxièmement, ce terme est

utilisé dans les modèles qui décrivent le transport dans les systèmes amorphes. Dans ces modèles, chaque charge demeure pour un certain temps, appelé « temps d'attente », avant de sauter vers un site voisin. Le temps de transit entre les sites est supposé être petit par rapport au temps du saut. Finalement, ce transport se caractérise par les courbes du courant I en fonction du temps (t) qui se superposent les unes sur les autres sans tenir compte de l'épaisseur du matériau et du champ électrique.

- Le modèle de désordre de Gauss (Gaussian disorder model : GDM) : le transport de charge dans les systèmes désordonnés peut être représenté à partir du mécanisme de sauts entre divers états localisés et dans ce cas, la fonction densité des états qui présente un profil Gaussien où le transport par saut est supposé s'effectuer entre les niveaux localisés des bandes est défini par :

$$g(E) = \frac{N_t}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}\sigma_t} \exp\left(-\frac{\Delta E^2}{2\sigma_t^2}\right) \quad (\text{II.40})$$

Où :

- N_t : la densité totale d'états,
- ΔE : l'énergie mesurée par rapport au centre de la fonction de distribution,
- σ_t : la déviation standard de la distribution (de valeur typique 0,1 eV).

D'après le modèle de Miller-Abrahams (M-A), les probabilités de saut entre les sites i et j :

$$P_{ij} = \begin{cases} v_{ph} \exp\left(-2\alpha\Delta r_{ij} - \frac{\Delta E_{ij}}{kT}\right), & E_j > E_i \\ v_{ph} \exp(-2\alpha\Delta r_{ij}), & E_j < E_i \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

Où :

- r_{ij} : est la distance entre les sites i et j ,
- $\frac{1}{\alpha}$: est le rayon de localisation du porteur de charge,
- $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$: différence énergétique des sites.

Lorsqu'un champ électrique E est appliqué, les énergies des sites incluent également l'énergie électrostatique.

L'équation de transport de charge dans ce modèle GDM ne peut pas être résolu analytiquement, des simulations de type Monte-Carlo ont alors été utilisées [27], conduisant à une mobilité qui dépend de la température et d'un champ électrique fort ($>10^8$ V/m) sous la forme :

$$\mu_{GDM} = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma_t^2}{3kT} \right) \right] \exp \left\{ C \left[\left(\frac{\sigma_t}{kT} \right)^2 - \Sigma^2 \right] \sqrt{E} \right\} \quad (\text{II. 42})$$

Où :

- μ_0 : la mobilité du système sans désordre (avec des valeurs comprises entre 10^{-5} et 10^{-6} $\text{m}^2/\text{V.s}$),
- C : un paramètre d'ajustage qui dépend de l'espacement des sites,
- Σ : un paramètre qui rend compte du désordre de position (non diagonal) doit être >1.5 .

Pour des champs électriques inférieurs à 10^8 V/m, une distribution tenant compte des corrélations avec les sites adjacents a été développée et prenant en compte les interactions à long rayon d'action de type dipôle-dipôle (modèle dit CDM, pour « Correlated Disordered Model », avec une forme empirique de la mobilité encore plus compliquée que celle du modèle GDM) :

$$\mu(T, E) = \mu_0 \exp \left[- \frac{\Delta_0}{kT} \right] \exp \left\{ G \frac{\sqrt{E}}{kT_{eff}} \right\} \quad (\text{II. 43})$$

$$\frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \quad (\text{II. 44})$$

Où :

- Δ_0 : l'énergie d'activation en champ nul,
- G : une constante,
- T_0 : la température à laquelle les droites représentant $\ln\mu = f(1/T)$, paramétrées avec le champ électrique, présentent une intersection (expérimentalement, ces droites convergent en $1/T_0$).

II.4. Recombinaison

Lorsque l'électron et le trou se recombinent dans la couche émissive, il se forme une quasi-particule neutre appelée « exciton ». Trois types d'excitons existent : exciton de Frenkel fortement lié et s'étend sur un petit rayon, exciton de Wannier possède une faible énergie de liaison qui s'étend sur un grand rayon et l'exciton de transfert d'énergie qui est un cas intermédiaire entre les deux. Dans les semi-conducteurs organiques, les excitons sont supposés être de type Frenkel car les charges constituant l'exciton sont fortement liées.

II.4.1. Recombinaison Langevin

La condition pour que la recombinaison soit de type Langevin, est que le libre parcours l d'une des charges doit être inférieur au rayon de capture critique r_c d'un type de porteur par

rapport à l'autre : $l < r_c$, ce qui est le cas pour les semi-conducteurs où la mobilité est inférieure à $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$. Le rayon de capture critique de Langevin r_c est défini par :

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_b T} \quad (\text{II. 45})$$

A température ambiante ($T=300 \text{ K}$) et pour un matériau SCO avec $\epsilon_r=3$, on trouvera que $r_c = 18 \text{ nm}$. Dans le cas des SCO, le libre parcours moyen l est de l'ordre de 1 nm [28], donc la condition $l < r_c$ est vérifiée. Par conséquent, le mécanisme de recombinaison est régi par la formule de Langevin :

$$R_L = \frac{q}{\epsilon_0\epsilon_r} (\mu_n + \mu_p) n.p \quad (\text{II. 46})$$

II.4.1. Recombinaison de Shockley-Read-Hall (SRH)

Afin de tenir compte des effets des charges piégées dans la couche émissive, le taux de recombinaison des porteurs de charges piégées est calculé en utilisant le modèle suivant :

$$R_{\text{SRH}} = \frac{(np - n_i^2)}{\tau_{p0} \left[n + N_c \exp\left(\frac{-(E_c - E_T)}{k_b T}\right) \right] + \tau_{n0} \left[p + N_v \exp\left(\frac{-(E_T - E_v)}{k_b T}\right) \right]} \quad (\text{II. 47})$$

Où :

- $\tau_{n0}(\tau_{p0})$: le temps de recombinaison des électrons (resp. trous).

Le terme du taux de recombinaison, inclus dans les équations de continuité, consistera donc à la somme des taux de recombinaisons Langevin et SRH. Les porteurs de charges piégés doivent être inclus dans l'équation de poisson.

II.5. Emission et rendement

Avant d'émettre de la lumière, un exciton peut transférer son énergie à une molécule voisine semblable qui peut à son tour transférer à une autre molécule voisine semblable. On dit alors qu'il s'agit d'une diffusion de l'exciton. L'équation de diffusion régissant la densité des excitons $N(x, t)$ est donnée par:

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2} - \frac{N(x, t)}{\tau} + G - k N^2(x, t) \quad (\text{II. 48})$$

Où :

- N : densité des excitons (singulets ou triplet) (cm^{-3}),
- D : la constante de diffusion (cm^2/s),

- G : taux de génération des exciton (cm^{-3}/s),
- τ : durée de vie d'un exciton (ns),
- k : taux d'annihilation (perte triplet-triplet ou singulet-singulet).

II.5.1. Rendement d'électroluminescence

La performance d'une diode électroluminescente organique est déterminée surtout par son rendement quantique externe, encore connu sous le nom de rendement d'électroluminescence. Ce rendement η_{EQE} (pour External Quantum Efficiency) est défini par le rapport du nombre de photons émis à l'extérieur de la structure et le nombre de paires électron-trou injectées comme suit [3] :

$$\eta_{\text{EQE}} = \eta_{\text{int}} \cdot \eta_{\text{opt}} = \gamma \cdot \eta_{\text{S/T}} \cdot q_{\text{eff}} \cdot \eta_{\text{opt}} \tag{II. 49}$$

Avec :

$$\gamma = \frac{J_r}{J_T} \tag{II. 50}$$

Et :

$$J_{\text{tot}} = J_h + J_e = J'_h + J_e \tag{II. 51}$$

$$J_r = J_h - J'_h = J_e - J'_e \tag{II. 52}$$

Où:

- $J_{h,e}$: la densité de courant des porteurs majoritaires (électrons et trous injectés),
- $J'_{h,e}$: la densité de courant des porteurs minoritaires,
- γ : le taux de recombinaison des porteurs injectés,
- $\eta_{\text{S/T}}$: le taux de production des excitons singulets radiatifs, due à la statistique de spin pour la production en électroluminescence des états singulets ($S = 0, M_s = 0$) et triplets ($S = 0, M_s = -1, 0, 1$) ; aussi, ce taux est estimé à la valeur de 25 % soit 0.25
- q_{eff} ou ϕ_f : le rendement quantique de fluorescence, inférieur à 1(0.7 dans le meilleur des cas) à cause des recombinaisons non-radiatives où les excitons singulets se recombinent en général près des interfaces qui contiennent beaucoup de centres d'extinction (impuretés, pièges non radiatifs). De plus, les recombinaisons bimoléculaires ne se font pas à 100 % malgré la faible mobilité des porteurs dans le solide organique. Ce taux présente une valeur de 0.27 dans le PPV, 0.35 dans le CN-PPV, 0.25 dans l'Alq₃ et 0.9 dans les couche dopées.

- $\eta_{opt} \approx \frac{1}{2n^2}$: généralement de l'ordre de 0.2-0.3 où n est l'indice du matériau organique (n=1.6 -1.7). Le rendement externe vaut entre 20 et 30% du rendement optique pour des rendements internes entre 20 et 30% [15].

II.5.2. Rendement énergétique

Ce rendement est défini par le rapport de l'énergie lumineuse émise et l'énergie électrique fournie, soit [15] :

$$\eta_e = \frac{n_{photons} h\nu}{n_{charges} qV} = \eta_{EQE} \frac{h\nu}{qV} \quad (II. 52)$$

Pour une longueur d'onde d'émission donnée, le rendement énergétique η_e peut en effet être amélioré en diminuant la tension de fonctionnement V.

Pour évaluer la quantité de lumière visible qui arrive à l'observateur, on doit d'abord considérer la sensibilité de l'œil humain. Le flux lumineux ϕ_L (mesuré en lumen (lm)/nanomètre (nm)) est obtenu en multipliant le flux spectrale de radiation ϕ_r ((mesuré en watt/nm) par la réponse photopique de l'œil ($V(\lambda)$) en l'intégrant sur tout le spectre visible :

$$\phi_L = K_m \int_{400nm}^{800nm} V(\lambda) \cdot \phi_r(\lambda) d\lambda \quad (II. 53)$$

Où :

- K_m : constante photopique de valeur 683 lm/W.

On peut calculer le rendement énergétique d'une source de lumière par la relation :

$$\eta_p = \frac{\phi_L}{V \cdot I} \quad (II. 54)$$

Pour une source de lumière Lambertien, où l'intensité lumineuse $L_v(\theta)$ à un angle θ avec la surface normale qui suit le relation : $L_v(\theta) = L_0 \cdot \cos \theta$

Avec L_0 : la luminance mesurée en candela/m², on peut obtenir :

$$\eta_p = \frac{\pi L_0}{V \cdot J} \quad (II. 55)$$

Où :

- J : la densité de courant.

II.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé d'expliquer les différents mécanismes physiques et optiques d'une diode électroluminescente organique. Ainsi, nous avons remarqué que le mécanisme d'injection des porteurs est régi spécialement par les hauteurs de barrières énergétiques à l'interface métal-semi-conducteur organique. Ces dernières déterminent la densité de courant injecté qui se compose de la densité de courant de recombinaison, thermoïonique et par effet tunnel. Ensuite, nous avons traité le transport des porteurs de charges qui est assuré par les mobilités de type Poole-Frenkel à cause de la nature amorphe des matériaux organiques. La densité de courant est soit limité par la charge d'espace si ce dernier est inférieure à la densité de courant injecté soit limité par l'injection dans le cas contraire. Nous avons constaté que la présence des pièges limite la densité de courant du dispositif et la conduction se fait par saut.

Le mécanisme de recombinaison est régi par la somme de deux types : Recombinaison de type Langevin qui se produit lorsque l'électron et le trou se trouvent à une distance inférieure à un rayon de capture critique et la recombinaison de type Shockley-Read-Hall (SRH) afin de tenir compte des effets des charges piégées dans la couche émissive par les dopants.

Enfin, nous avons déterminé le rendement d'électroluminescence et le rendement énergétique qui sont assez faibles surtout pour les polymères, mais peuvent être améliorés par exemple en utilisant des couches de confinement de porteurs pour favoriser le courant des porteurs minoritaires.

Références bibliographiques

- [1] Anna Köhler and Heinz Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors*, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr, 2015.
- [2] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito et al., « Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic-metal and organic-organic interfaces », *Adv. Mater.*, Vol.11, No 8, pp. 605–625, 1999.
- [3] Wolfgang Brütting and Chihaya Adachi, *Physics of Organic Semiconductors*, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, , Boschstr. 12, 69469 Weinheim, 2012
- [4] I.D. Parker, “Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes”, *J. Appl. Phys.* Vol.75, no. 3, pp. 1656-1666, 1 February 1994.
- [5] R. H. Fowler and L. Nordheim, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 119, 173 (1928).
- [6] O. W. Richardson *Philos. Mag.*, 28, 633, (1914)
- [7] Wolfgang Brütting, Stefan Berleb, and Anton G.Muckl, “Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials”, *Organic Electronics*, Vol.2, pp.1-36, March 2001
- [8] P. S. Davids, Sh. M. Kogan, I. D. Parker, and D. L. Smith, “Charge injection in organic light-emitting diodes: Tunneling into low mobility materials”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 15, pp. 2270-2272, 7 October 1996
- [9] Yu.N. Gartstein a,u, E.M. Conwell, “Field-dependent thermal injection into a disordered molecular insulator”, *Chemical Physics Letters*, Vol.255, pp.93-98, 7 June 1996.
- [10] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, and H. Bässler, “Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, No. 2, pp. 848-856, 15 July 1998.
- [11] James C. Blakesley, and Neil C. Greenham, “Charge transfer at polymer-electrode interfaces: The effect of energetic disorder and thermal injection on band bending and open-circuit voltage”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 106, pp.034507 (1-7), 2009.

- [12] D. F. Blossey, « One-dimensional Onsager theory for carrier injection in metal insulator systems », *Phys. Rev. B*, Vol. 9, pp. 5183–5187, 1974.
- [13] Christophe PINOT, « Modélisation électrique des diodes électroluminescentes organiques multicouches dopées. Application à de nouvelles architectures », thèse de doctorat, école polytechnique, 37, 2008
- [14] M. A. Lampert, and P. Mark, “Current injection in solids. New York: Academic Press”, Vol.6, pp.1-96, 1970
- [15] André Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*, Springer-Verlag France, 2011
- [16] Heinz Bassler, “Injection, Transport and Recombination of Charge Carriers in Organic Lightemitting Diodes”, *Polym. Adv. Technol.*, Vol.9, pp. 402-418, 1998.
- [17] Dinesh Kabra, Li Ping Lu, Myoung Hoon Song, Henry J. Snaith, and Richard H. Friend, “Efficient Single-Layer Polymer Light-Emitting Diodes”, *Adv. Mater.*, vol.22, pp. 3194–3198, 2010.
- [18] P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong, C.T.H.F. Liedenbaum, “Device Physics of Polymer Light-emitting Diodes”, *Polym. Adv. Technol.* Vol. 9, pp.390-401, 1998
- [19] P. N. Murgatroyd, “On the theory of high-field conductivity”, *Thin Solid Films*, Vol.11, pp. 125-133, 1972
- [20] P. N. Murgatroyd, « Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect », *J. Phys. D : Appl. Phys.*, Vol. 3, pp. 151–156, 1970.
- [21] Christophe Pinot, Hélène Cloarec, and Jean-Claude Martinez, “Electrical Modeling and Numerical Simulation of Doped Multilayer Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)”, *SID 07 DIGEST*, pp.792-795.
- [22] B. Di, Y. Meng, Y. D. Wang, X. J. Liu, and Z. An, “Formation and Evolution Dynamics of Bipolarons in Conjugated Polymers”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 115, pp. 964–971, 2011.
- [23] B. Di, Y. Meng, Y. D. Wang, X. J. Liu, and Z. An, “Electroluminescence Enhancement in Polymer Light-Emitting Diodes through Inelastic Scattering of Oppositely Charged Bipolarons”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 115, pp. 9339–9344, 2011.
- [24] F. Neumann, Y. A. Genenko, C. Melzer, S. V. Yampolskii, and H. von Seggern, “Self-consistent analytical solution of a problem of charge-carrier injection at a conductor/insulator interface”, *Phys. Rev.*, Vol. 75, pp.205322(1-10), 14 May 2007
- [25] ABWalker1, AKambili and S J Martin, “Electrical transport modelling in organic electroluminescent devices”, *J.Phys. Condens. Matter*, Vol.14, pp.9825–9876, 2002.

- [26] W. D. Gill, « Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorene and poly-n-vinylcarbazole », J. Appl. Phys., 43, 12, (1972), 5033–5040.
- [27] H. Bässler, « Charge transport in disordered organic photoconductors, a Monte Carlo simulation study », Phys. Stat. Sol. Vol. 175, pp.15-56, 1993.
- [28] M. A. Baldo, Z. G. Soos et S. R. Forrest, « Local order in amorphous organic molecular thin films », Chem. Phys. Lett., Vol.347, pp. 297–303, 2001.

**CHAPITRE III: Etude des propriétés électriques
et optiques d'une OLED monocouche**

III.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons constaté que depuis la découverte des OLEDs, des études théoriques et expérimentales ont été menées sur les mécanismes physiques et optiques de ces dispositifs [1-7]. Ces études ont été consacrées à l'analyse des mécanismes d'injection, de transport et de recombinaison sur des structures différentes : monocouche, bicouche et multicouche. Les différents travaux théoriques [1-7] réalisés sur les SCO découlent des modèles des semi-conducteurs classiques dont le formalisme théorique est le modèle de bande, le courant de conduction/diffusion, les équations de continuité et de Poisson.

En fait, des recherches approfondies ont été réalisées sur les PLEDs [1-7], c'est à dire sur des structures monocouches, en particulier, les LEDs polymères à base de PPV [Poly (Phenylene Vinylene)] et MEH-PPV [Poly 2-Methoxy, 5-(2'-Ethyl-Hexyloxy) -1, 4 Phenylene Vinylene]. Cependant, il existe en réalité un autre polymère dérivé du PPV appelé le DP-PPV [Poly (2, 3-Diphenyl-1, 4-Phenylene Vinylene)] qui n'a pas été très étudié. Les nombreuses recherches expérimentales qui ont été faites étaient basées sur des voies chimiques c'est à dire le design et les différentes méthodes de synthèses utilisées pour obtenir un tel matériau [8-16]. De ce fait, les propriétés électriques et optiques des PLEDs à base de DP-PPV comme l'électroluminescence, la photoluminescence, la thermoluminescence et la luminance ont été énormément améliorées.

L'objectif de ce chapitre est de faire une étude approfondie à travers l'analyse des propriétés électriques et optiques des PLEDs à base de DP-PPV. D'abord, ces caractéristiques seront modélisées en établissant un programme sous environnement Matlab tout en se basant sur un modèle dont le formalisme théorique a été cité auparavant. Ensuite, nous simulerons les caractéristiques J-V et les densités des électrons et des trous en utilisant le logiciel Atlas-Silvaco. Après, nous comparerons les résultats obtenus par modélisation et ceux obtenus par simulation. Ainsi, Nous présenterons les résultats calculés des distributions spatiales : du champ électrique, de la mobilité, du taux de recombinaison Langevin et des excitons singulets. Enfin, nous étudierons la puissance lumineuse et les rendements de ces dispositifs.

III.2. Paramètres et diagramme énergétique de la structure

La figure III.1 montre trois polymères synthétisés dérivés du DP-PPV [12] appelés P_1 , P_2 et P_3 définis par (P_1) : poly(2,3-diphenyl-5-(4-heptyloxy-4'-oxytrimethylenediphenyl)-phenylene vinylene), (P_2) : poly(2,3-diphenyl-5-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy]-propyl-p-phenylene

vinylene) et (**P**₃) : poly(2,3-diphenyl-5-(2-(1,4,5-triphenyl-1H-2-imidazoloyl)-1-oxytrimethylene phenyl) phenylene vinylene). **P**₁, **P**₂ contiennent des cristaux liquides à groupes latéraux et **P**₃ contient un groupe de transport de charge [12].

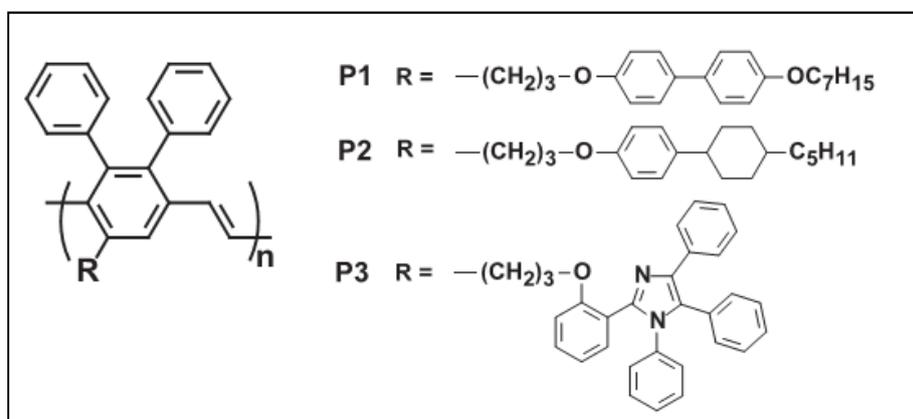


Figure III.1. Structure moléculaire de DP-PPV **P**₁-**P**₃ [12].

Les dispositifs considérés dans cette étude, comme le montre la figure III.2, sont composés de trois monocouches polymériques DP1-PPV (**P**₁), DP2-PPV (**P**₂) et DP3-PPV (**P**₃) où chaque polymère est pris en sandwich entre deux contacts, une cathode métallique et une anode semi-transparente.

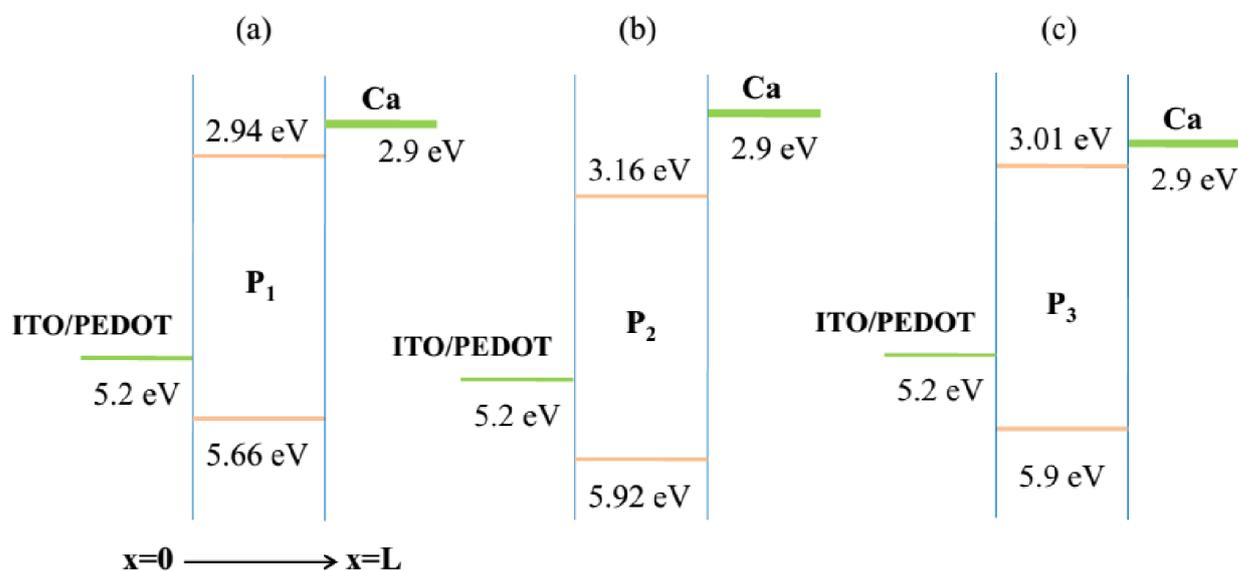


Figure III.2. Le diagramme énergétique des dispositifs étudiés.

A partir de cette figure, nous pouvons constater que les barrières énergétiques des électrons des trois PLEDs sont situées entre 0.05 et 0.3 eV ce qui signifie que nous avons une cathode ohmique. L'anode forme un contact Schottky avec les polymères puisque les barrières

énergétiques des trous sont supérieures à 0.4 eV [5]. Par conséquent, les courants des électrons et des trous sont limités par la charge d'espace et le contact respectivement.

La majorité des paramètres utilisés dans la modélisation et simulation ont été obtenus à partir de la littérature [12, 17] résumés dans le tableau III.1.

Paramètres	P ₁	P ₂	P ₃
ϵ_r	3	3	3
L (nm)	50	50	50
N_c et N_v (cm ⁻³)	2.5×10¹⁹	2.5×10¹⁹	2.5×10¹⁹
L_d (nm)	1	1	1
τ_s (ns)	1	1	1
V (V)	17	24	12
E_g (eV)	2.72	2.76	2.89
η_{pL}	0.57	0.53	0.65
ϕ_n (eV)	0.06	0.26	0.11
ϕ_p (eV)	0.46	0.72	0.70
μ_{0n} et μ_{0p} (cm ² /V.s)	1.275×10⁻¹²	1.15×10⁻¹⁰	7.9×10⁻¹⁰
E_{0n} et E_{0p} (V/cm)	3.188×10⁴	4.8×10⁴	4.5×10⁴

Table III.1. Paramètres utilisés dans les calculs (paramètres ajustables en gras)

Les mobilités à champs nul des électrons et des trous inconnues ont été ajustées aux caractéristiques J-V expérimentales [12].

III. 3. Modélisation physique

Les différents mécanismes d'injection, de transport et de recombinaison des porteurs sont décrits par les équations de conduction/diffusion couplées à l'équation de poisson comme suit:

$$\frac{\partial J_n}{\partial x} = -q(G - R), \quad (\text{III. 1})$$

$$\frac{\partial J_p}{\partial x} = q(G - R) \quad (\text{III. 2})$$

Où:

- J_n (J_p) : est la densité de courant des électrons et de trous respectivement,

- q : est la charge électrique,
- G : est le taux de génération des porteurs de charges (assez faible pour les matériaux ayant une énergie de gap supérieur à 2 eV),
- R qui est le taux de recombinaison Langevin ($R=R_L$) exprimé comme suit :

$$R_L = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\mu_n + \mu_p) n. p \quad (III. 3)$$

Où:

- ϵ_0 : la permittivité du vide,
- ϵ_r : la permittivité du SCO,
- $n(p)$: est la densité des électrons et (des trous) respectivement,
- $\mu_n(\mu_p)$: est la mobilité des électrons (de trous) de type Poole-Frenkel (P-F) :

$$\mu_{PF} = \mu_0 \exp\left(\sqrt{\frac{E}{E_0}}\right) \quad (III. 4)$$

Où :

- E : est le champ électrique,
- E_0 : est le paramètre caractéristique de dépendance en champs électrique,
- μ_0 : est la mobilité à champ nul.

Les expressions suivantes des densités de courants des électrons J_n et de trous J_p sont obtenues de la relation d'Einstein :

$$J_n = q \mu_n \left(nE + \frac{k_B T}{q} \frac{\partial n}{\partial x} \right); \quad (III. 5)$$

$$J_p = q \mu_p \left(pE - \frac{k_B T}{q} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (III. 6)$$

Où:

- k_B : est la constant de Boltzmann,
- T : est la température.

Les densités du courant total J_{tot} et du courant de recombinaison J_r du dispositif sont décrites par:

$$J_{tot} = J_h + J_e = J_h + J_e \quad (III. 7)$$

$$J_r = J_h - J_h = J_e - J_e \quad (III. 8)$$

Où:

- $J_{h,e}$: est la densité du courant des porteurs majoritaires (électrons et trous injectés),

- $J_{h,e}'$: est la densité du courant des porteurs minoritaires.

L'équation de Poisson est exprimée comme suit :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{q}{\epsilon} (p - n) \quad (\text{III. 9})$$

Le potentiel électrostatique V est relié à E par la relation :

$$E = - \frac{dV}{dx} \quad (\text{III. 10})$$

III.2.1 Les conditions aux limites

En considérant que les trous sont injectés à gauche (anode) en ($x=0$) et les électrons à droite (cathode) en ($x=L$). Aux interfaces anode/SCO et cathode/SCO, les concentrations des porteurs libres à l'équilibre sont [18]:

$$n_0 = N_c \exp\left(-\frac{\phi_n}{k_B T}\right), \quad (\text{III. 11})$$

$$n_L = N_c \exp\left(-\frac{E_g - \phi_n}{k_B T}\right), \quad (\text{III. 12})$$

$$p_0 = N_v \exp\left(-\frac{\phi_p}{k_B T}\right), \quad (\text{III. 13})$$

$$p_L = N_v \exp\left(-\frac{E_g - \phi_p}{k_B T}\right) \quad (\text{III. 14})$$

Où:

- N_c et N_v : sont les densités des sites chargés négativement et positivement dans la couche respectivement,
- E_g : est l'énergie de gap,
- ϕ_{b1} (ϕ_{b2}) : est la barrière énergétique des électrons (trous).

III.2.2 Discrétisation numérique

La résolution des équations régissant le fonctionnement des « OLEDs » a été effectuée en utilisant une méthode de résolution numérique qui est « La méthode des différences fines ». Cette méthode permet d'obtenir des approximations des dérivées d'une fonction f . Ainsi, l'équation de Poisson devient :

$$V_{i+1} + V_{i-1} - 2V_i = \frac{h^2 q}{\epsilon} (n_i - p_i) \quad (\text{III. 15})$$

Où:

- h : est le pas de discrétisation.

L'équation de continuité couplée à l'équation de conduction/diffusion pour les électrons et les trous respectivement deviennent :

$$[-(V_{i+1} - V_i) + V_T] n_{i+1} + [(V_i - V_{i-1}) - 2V_T] n_i + V_T n_{i-1} = 0 \quad (\text{III. 16})$$

$$[-(V_{i+1} - V_i) - V_T] p_{i+1} + [(V_i - V_{i-1}) + 2V_T] p_i - V_T p_{i-1} = 0 \quad (\text{III. 17})$$

III.2.3. Le rendement du dispositif :

Le rendement quantique externe est défini par le rapport des photons émis sur les porteurs des charges injectées :

$$\eta_{\text{EQE}} = \gamma \cdot \eta_{\text{S/T}} \cdot q_{\text{eff}} \cdot \eta_{\text{opt}} \quad (\text{III. 18})$$

Où :

- $\eta_{\text{S/T}}$: est le facteur singulet/triplet qui est défini par la probabilité de formation d'un exciton qui est permis de se désexciter d'une manière radiative selon la règle de sélection du spin. Ce facteur a une valeur de 25% pour les émetteurs fluorescents et 100% pour les émetteurs phosphorescents.
- q_{eff} : est le rendement quantique radiatif effectif,
- γ ou CBF (Charge Balance Factor [19-20]) : est le taux de recombinaison des porteurs injectés [4] défini par :

$$\gamma = \frac{J_r}{J_{\text{tot}}} \quad (\text{III. 19})$$

Dans des conditions idéale, le CBF=1, ce qui signifie que le processus de recombinaison est complet et/ou il y a un équilibre entre le nombre des trous et électrons injectés.

- η_{opt} est le rendement optique défini par :

$$\eta_{\text{opt}} = \frac{1}{n_r^2} \quad (\text{III. 20})$$

- n_r est l'indice de réfraction de la couche organique dont sa valeur est comprise entre 1.6 et 1.8.

Le rendement énergétique EQEp ou η_p est le rapport de l'énergie lumineuse émise sur l'énergie électrique fournie :

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_p = \gamma_P \cdot \eta_{\text{S/T}} \cdot q_{\text{eff}} \cdot \eta_{\text{out}} \end{array} \right. \quad (\text{III. 21})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \gamma_P = \gamma \frac{E_g}{V_a} \end{array} \right. \quad (\text{III. 22})$$

Où :

- γ_P ou CBF_P : est le rendement énergétique de recombinaison,
- E_g : est l'énergie de gap,
- V_a : est la tension appliquée.

La densité des excitons singulets $S(x)$ est définie comme suit [17] :

$$\eta_{S/T} R_L + D_S \frac{d^2 S(x)}{dx^2} - \frac{\eta_{PL}}{\tau_s} S(x) = 0 \quad (\text{III. 23})$$

Où:

- D_S : est la diffusion d'un exciton singulet définie par :

$$D_S = \frac{L_D^2}{\tau_s} \quad (\text{III. 24})$$

- L_D est la longueur de la diffusion d'un exciton
- τ_s est la durée de vie de l'exciton.

III.4. Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus en étudiant les propriétés électriques et optiques des PLEDs à base de DP-PPV. Pour cela, nous avons d'abord comparé les caractéristiques J-V calculées, après avoir modélisé la structure en établissant un programme sous environnement Matlab et celles obtenues par simulation utilisant Silvaco, avec les caractéristiques J-V expérimentales obtenues par certains auteurs [12]. Ensuite, le profil du champ électrique, les distributions spatiales, de la densité des porteurs, des mobilités, de la recombinaison et d'excitons singulets ont été étudiées. Enfin, le taux de recombinaison des porteurs injectés CBF, le taux énergétique de recombinaison CBF_p , le rendement quantique externe EQE et le rendement énergétique EQE_p ont été calculés.

III.4.1. Les caractéristiques électriques des dispositifs

III.4.1.1. Les courbes courants –tension (J-V)

La figure III.3 montre la variation de la densité de courant en fonction de la tension appliquée pour les trois structures P_1 , P_2 et P_3 . La figure III.3(a) représente la comparaison des caractéristiques J-V calculées utilisant le modèle cité ci-dessus et expérimentales de la référence [12]. Tandis que dans la figure III.3(b), on compare les résultats obtenus par le simulateur

Silvaco et ceux de la référence [12]. Dans la figure III.3(c), nous avons présenté les caractéristiques J-V calculées, simulées et expérimentales [12]. A partir de ces figures, on remarque que les densités de courants calculés en utilisant le modèle présentent une concordance avec celles obtenues par simulation. On observe aussi que ces deux résultats sont en bon accord avec les caractéristiques J-V expérimentales [12].

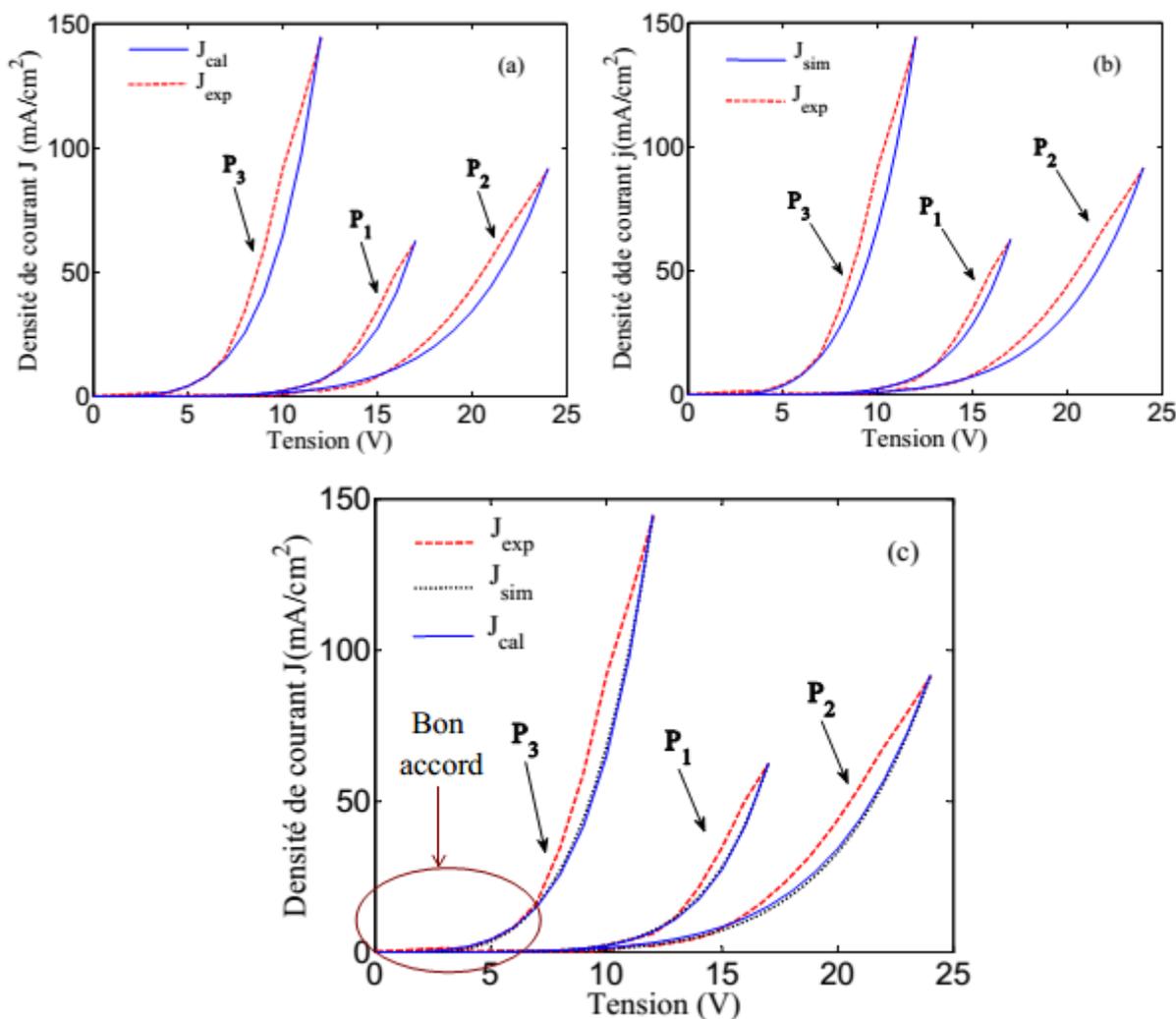


Figure III.3. Caractéristique J-V calculé comparé avec celle de l'expérimentale [12] (a), Caractéristique J-V simulé comparé avec celle de l'expérimentale [12] (b) et Caractéristique J-V calculé comparé avec celle de l'expérimentale et de la simulation (c) pour P_1 , P_2 et P_3 .

La figure III.4 représente la variation de la densité du courant de recombinaison J_r et la densité du courant total J en fonction de la tension appliquée. On voit que J_r et J se superposent pour P_1 , alors que pour P_2 et P_3 , la densité du courant de recombinaison est inférieure à la densité du courant total.

Les structures P_1 , P_2 et P_3 constituent des dispositifs considérés unipolaires « electroniquement » puisque les électrons proviennent à travers un contact ohmique et les trous sont injectés faiblement d'un contact Schottky.

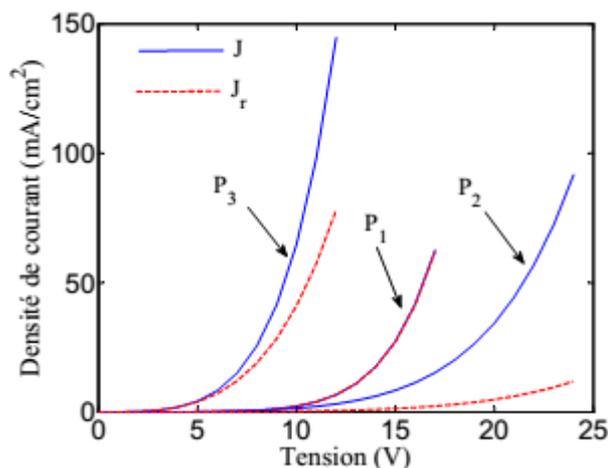


Figure III.4. Densité de courant J et densité de courant de recombinaison J_r pour P_1 , P_2 et P_3 .

La distribution spatiale de la mobilité des porteurs pour les trois dispositifs est représentée sur la figure III.5.

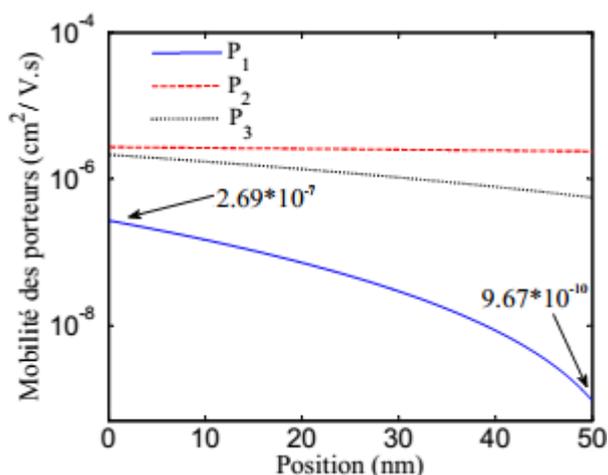


Figure III.5. Profil de la mobilité des porteurs pour P_1 , P_2 et P_3 .

Les barrières énergétiques des électrons et des trous de P_1 sont inférieures par rapport à celles de P_2 et P_3 (Figure III.2). D'après la figure III.5, pour la structure P_1 , on remarque que la mobilité à l'interface cathode/polymère ($x=L$), où les électrons sont injectés, est inférieure de trois ordres de grandeur par rapport à celle où les trous sont injectés ($x=0$). En fait, dans ce dispositif, les électrons s'injectent facilement mais se transportent difficilement, à cause des mobilités, contrairement aux trous qui ont une injection difficile et un transport facile. Tout cela a permis d'avoir plus d'équilibre entre l'injection des électrons et le transport des trous en comparant avec P_2 et P_3 . En conséquence, une égalité entre la densité du courant de recombinaison J_r et la densité du courant J est entraînée.

Dans le dispositif P_2 , les barrières énergétiques sont élevées pour les deux porteurs de charges qui ont la même mobilité (figure III.5) ce qui nécessite l'application d'une tension plus

élevée. Par conséquent, il se produit un déséquilibre entre les mécanismes d'injection et de transport ce qui a engendré une diminution de la densité du courant de recombinaison.

Quant au dispositif P_3 , avec une hauteur de barrière énergétique des électrons moyenne et des trous proche de P_2 et une mobilité qui assure un transport meilleur. Dans ce cas, nous pouvons dire qu'il y a un équilibre entre les mécanismes d'injection et de transport, et par conséquent, l'écart entre J et J_r est réduit.

III.4.1.2. Les profils des densités de porteurs et de champ électrique

Les figure III.6(a) et (c) présentent les distributions spatiales de la densité des électrons et des trous respectivement que nous avons calculée en utilisant le modèle cité ci-dessus. Tandis que dans les figures III.6(b) et (d), on présente celles simulées en utilisant le simulateur Atlas-Silvaco.

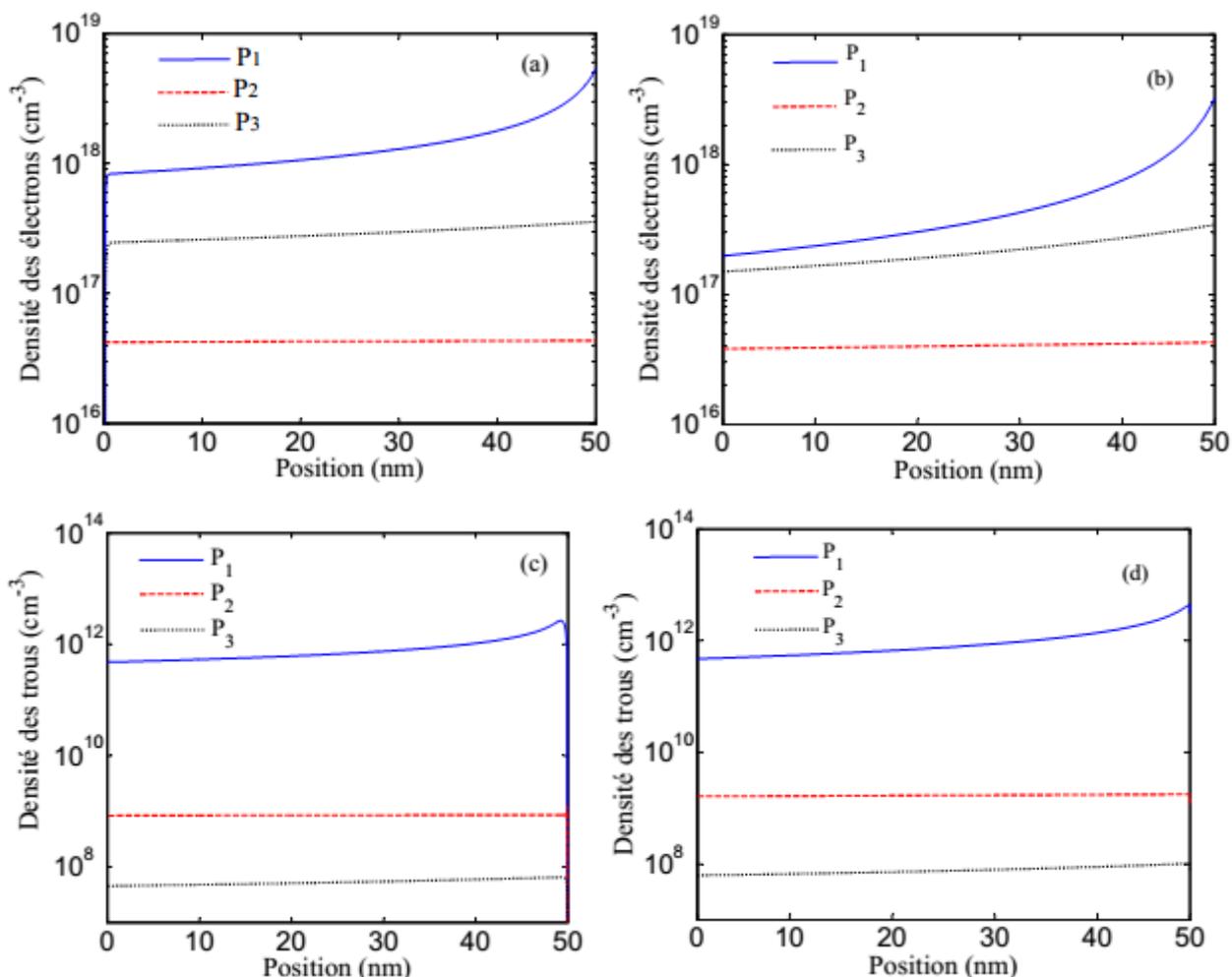


Figure III.6. Distribution spatiale de la densité des électrons calculée (a), simulé (b) et la distribution spatiale de la densité des trous calculée (c) et simulé (d) pour P_1 , P_2 et P_3 .

D'après la figure III.6, on remarque que la densité des électrons (figure III.6(a) et (b)) des trois structures P_1 , P_2 et P_3 est largement supérieure à celle des trous et ce à cause des barrières énergétiques des électrons qui sont très basses. De plus, on observe un léger accroissement dans la densité des porteurs (électrons et trous) en s'approchant vers l'interface cathode/polymère.

La barrière énergétique des électrons et la mobilité de la structure P_1 sont faibles. Le fait que la barrière énergétique des électrons soit basse et le fait d'avoir une faible mobilité entraîne une accumulation des électrons à l'interface cathode/ polymère. Cela conduit à avoir une densité des électrons élevée à l'interface. Dans le cas de P_2 et P_3 , les barrières énergétiques des électrons et de trous sont assez élevées si on compare avec P_1 , résultant ainsi à l'uniformité et la diminution des porteurs de charges.

Dans la figure III.7, nous avons comparé les distributions spatiales des densités des porteurs (électrons et trous) calculées et simulées pour P_1 , P_2 et P_3 .

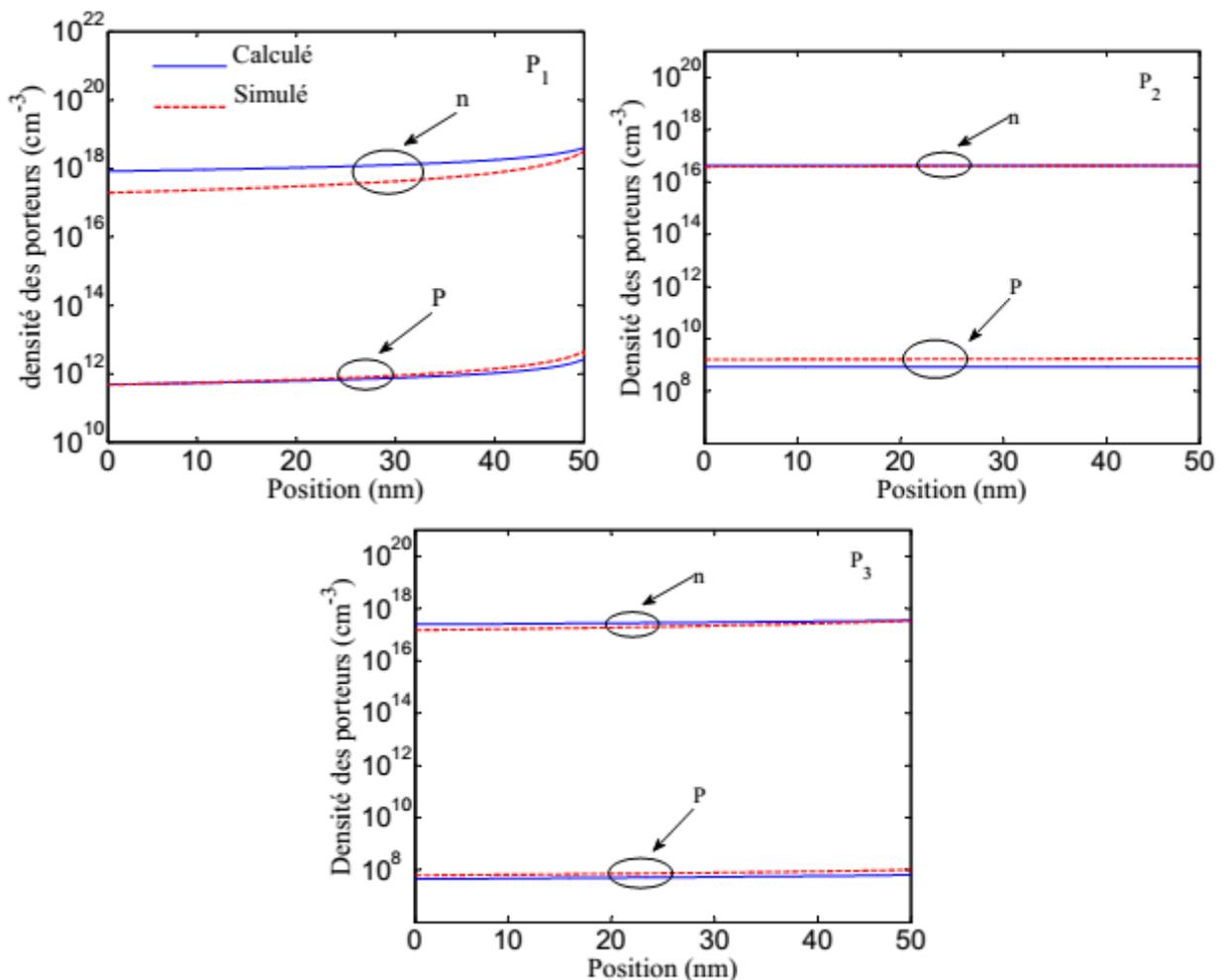


Figure III.7. Distribution spatiale des densités des électrons et des trous calculée et simulée pour P_1 , P_2 et P_3 .

On remarque que la distribution des densités des électrons et des trous calculée en utilisant le modèle cité ci-dessus est en bon accord avec les résultats trouvés en utilisant le simulateur Atlas-Silvaco sauf pour P_1 où on a constaté une légère différence entre la densité des électrons calculée et simulée.

Dans la figure III.8, nous présentons la modélisation du profil du champ électrique pour les trois structures P_1 , P_2 et P_3 .

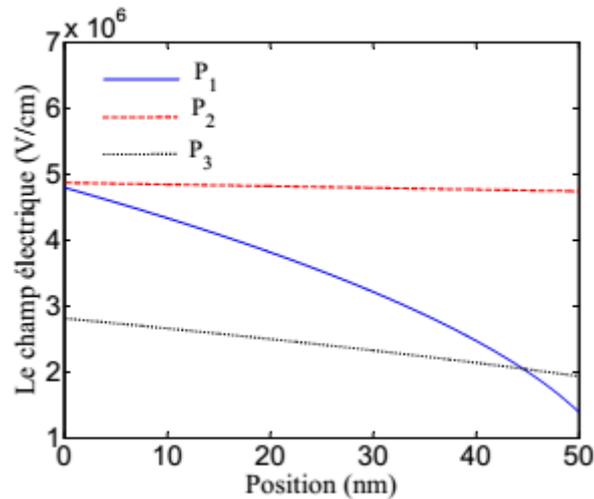


Figure III.8. Distribution spatiale du champ électrique calculée pour P_1 , P_2 et P_3 .

On remarque que le champ électrique décroît légèrement dans la structure. Dans P_1 , l'accumulation des électrons à l'interface cathode/ polymère induit un champ électrique non uniforme (Fig.III.8). On observe que le champ électrique de P_3 est plus uniforme à cause de l'accumulation des porteurs de charges à l'interface cathode/polymère. Quant à la structure P_2 , l'application d'une haute tension et le fait qu'il n'y a pas d'accumulation des porteurs de charges conduit à avoir un champ électrique supérieur et plus uniforme en comparant avec les deux autres dispositifs.

III.4.2. Les caractéristiques optiques des dispositifs

III.4.2.1. Les profils des densités de recombinaison Langevin et des excitons singulets

La figure III.9 (a) et (b) montrent la distribution spatiale du taux de recombinaison Langevin et la densité des excitons singulets respectivement.

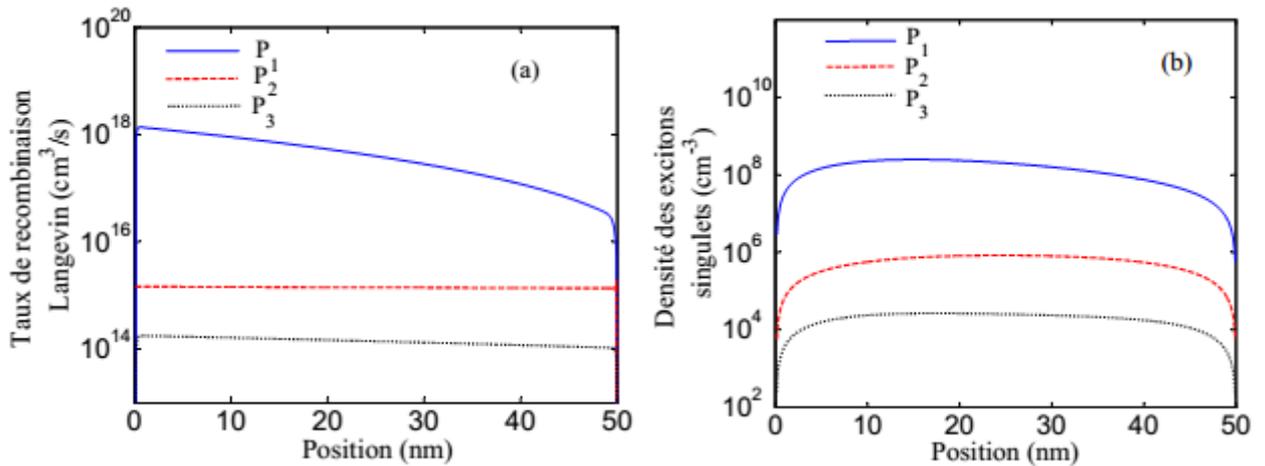


Figure III.9. La distribution spatiale du taux de recombinaison Langevin (a) et des excitons singulets (b) pour P₁, P₂ et P₃.

La figure III.9 (a) montre que le taux de recombinaison des trois dispositifs est uniforme excepté P₁. Des résultats similaires ont été obtenus pour des OLEDs unipolaires [5] et puisque dans ces dispositifs, les barrières énergétiques des électrons sont faibles par rapport à celles des trous, nous considérons que nos dispositifs sont essentiellement unipolaires. En effet, en comparant les résultats obtenus avec ceux publiés sur d'autres matériaux dérivés de PPV [5,19], nous constatons que les valeurs trouvées sont très inférieures par 6, 9 et 10 ordres de grandeur pour P₁, P₂ et P₃ respectivement. L'asymétrie remarquée dans le taux de recombinaison de P₁ est due à celle constatée dans le champ électrique (figure III.8). La difficulté d'injection des trous d'une part, et la grande valeur de la mobilité des électrons dans P₂ et P₃ par rapport à celle de P₁ d'autre part, produisent un déséquilibre entre les mécanismes d'injection et de transport expliquant la diminution du taux de recombinaison Langevin dans ces deux structures.

Au moment où les électrons rencontrent les trous, des excitons singulets et triplet se forment. Une partie des excitons singulets estimée à 25% se recombinent d'une manière radiative et 75% des excitons triplets d'une manière non-radiative. Par conséquent, la densité des excitons singulets est très faible (figure III.9 (b)).

III.4.2.2. La puissance lumineuse

La figure III.10 montre la variation de la puissance lumineuse en fonction de la tension appliquée pour P₁, P₂ et P₃. On remarque que la puissance lumineuse des trois structures est faible. Cependant, elle est supérieure dans la structure P₁ en comparant avec celle de P₂ et P₃. On constate aussi que les puissances lumineuses de ces deux structures sont presque identiques.

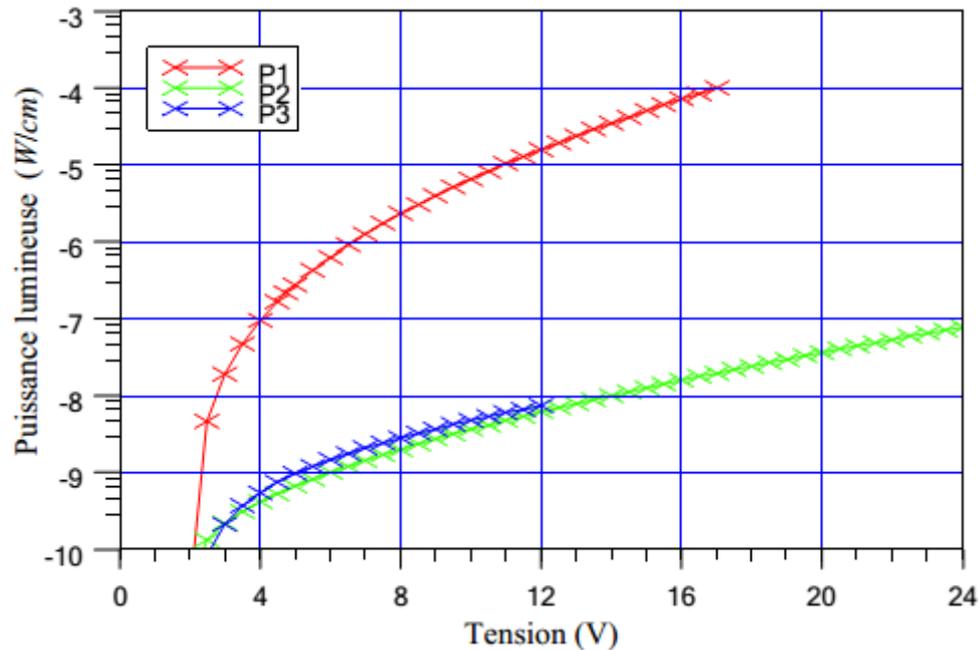


Figure III.10. La puissance lumineuse en fonction de la tension appliquée pour P₁, P₂ et P₃.

D'après ces résultats, avoir de l'équilibre entre les mécanismes d'injection et de transport améliore énormément la puissance lumineuse des PLEDs. En effet, dans le dispositif P₁, cet équilibre est assuré puisque nous avons une injection facile des électrons et un transport facile des trous ce qui est le cas pour le dispositif P₃ même si le mécanisme d'injection n'est pas aussi meilleur en comparant avec celui du P₁. Cependant, l'équilibre entre les deux mécanismes est rompu dans le dispositif P₂ puisque le mécanisme de transport est le même pour les deux porteurs de charges et le mécanisme d'injection est facile seulement pour les électrons conduisant ainsi à la diminution de la puissance lumineuse.

III.4.3. Le rendement des dispositifs

III.4.3.1. Le rendement quantique externe et de recombinaison des porteurs injectés

Dans la figure III.11, Le rendement de recombinaison des porteurs injectés CBF **(a)** et le rendement quantique externe EQE **(b)** en fonction de la densité de courant J sont présentés pour P₁, P₂ et P₃.

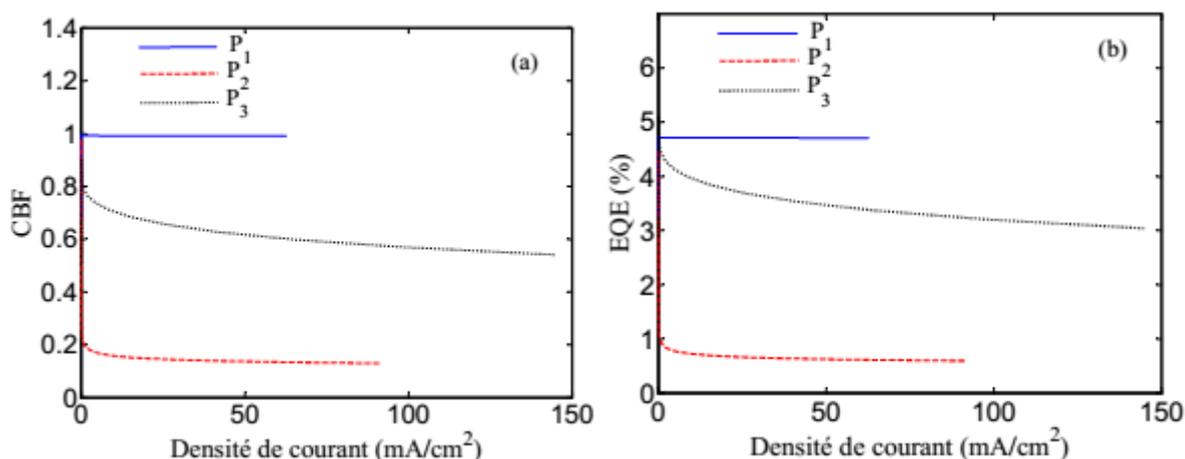


Figure III.11. Le rendement de recombinaison des porteurs injectés (a) et le rendement quantique externe (b) en fonction de la densité de courant J pour P_1 , P_2 et P_3 .

On remarque une légère décroissance du CBF et d'EQE en fonction de la densité du courant et que leurs valeurs sont très élevés dans le dispositif P_1 et très faibles dans P_2 . Dans ces dispositifs, l'injection difficile et le transport facile des trous avec l'injection facile et le transport difficile des électrons font que les mécanismes d'injection et de transport soient équilibrés. Les porteurs injectés s'accumulent près de l'interface cathode/polymère à cause de la mobilité qui est très faible, tandis que les trous s'accumulent près de l'interface anode/polymère à cause de la hauteur des barrières énergétiques. La faible barrière énergétique des électrons et la mobilité élevée diminuent l'accumulation des deux porteurs au près de leurs interfaces, ce qui améliore le CBF et par conséquent l'EQE. La valeur de l'EQE calculée qui est de 5% est en bon accord avec celle trouvée par d'autres auteurs dans des matériaux dérivés de PPV [21,22]. Dans le dispositif P_2 , les électrons et les trous s'injectent d'un contact ohmique et Schottky respectivement tout en ayant la même mobilité (Fig.III.5), ce qui produit une accumulation de trous au près de son interface. Par conséquent, il n'y a plus d'équilibre entre les mécanismes d'injection et de transport ce qui diminue le CBF et l'EQE.

III.4.3.2. Le rendement énergétique et le taux énergétique de recombinaison

La figure III.12 présente le taux énergétique de recombinaison CBF_p (a) et le rendement énergétique EQE_p (b) en fonction de la densité de courant J pour P_1 , P_2 et P_3 .

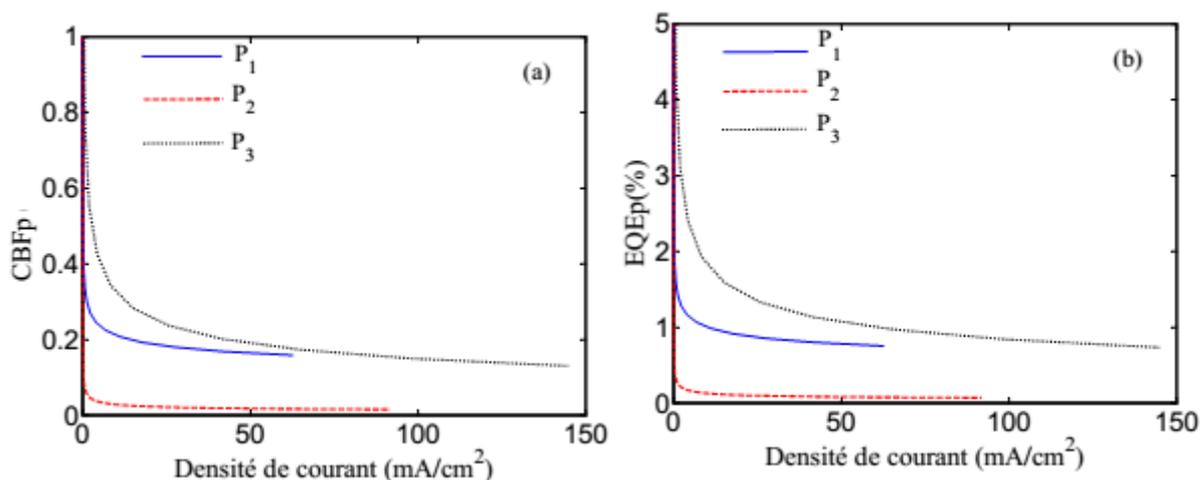


Figure III.12. Le taux énergétique de recombinaison (a) et le rendement énergétique (b) en fonction de la densité de courant J pour P_1 , P_2 et P_3 .

On remarque une diminution dans le taux énergétique de recombinaison CBF_p et le rendement énergétique EQE_p en fonction de la densité du courant J . Le taux énergétique de recombinaison CBF_p est faible dans P_2 à cause de la tension appliquée qui est très élevée par rapport aux deux autres dispositifs. Dans le cas de P_3 , la tension appliquée est faible, et c'est pour cela que le CBF_p est élevé. Quant au P_1 , la tension appliquée est intermédiaire entre les deux autres, par conséquent, nous aurons un CBF_p moyen, et l' EQE_p suit la même tendance du CBF_p avec une valeur de 5 %.

III.5. Limites du modèle

Inspiré de la physique de semi-conducteur cristallin, le modèle présenté dans ce chapitre montre encore quelques limitations. Tout d'abord, les semi-conducteurs organiques ont une structure moléculaire désordonnée voir amorphe. Ensuite et d'après les résultats obtenus, nous savons maintenant qu'il faudrait avoir un certain équilibre entre les mécanismes d'injection et de transport pour assurer un meilleur rendement et une meilleure performance pour ces dispositifs. Néanmoins, ce n'est pas toujours possible d'assurer un tel équilibre. En effet, le mécanisme d'injection serait plus efficace si nous pouvons réduire les barrières énergétiques autant que possible. L'idée générale est d'essayer d'avoir l'électrode métallique et la structure électronique du polymère au même niveau. Néanmoins, quand la barrière énergétique est trop petite, inférieur à quelques dixièmes d'électrons volts, elle n'aura plus la forme triangulaire comme le modèle l'assume et par conséquent, l'électron ne traversera pas la barrière par effet tunnel et l'émission thermoionique devient dominante. En plus, les électrodes n'auront plus les travaux de sorties définis dans la littérature quand elles sont évaporées puisqu'elles seront remplis de défaut. Tout

cela influe sur le mécanisme de transport car ce dernier est assuré par les mobilités des porteurs de charges [23].

En général, les résultats expérimentaux et ceux obtenus par modélisation ne peuvent pas être toujours en très bon accord. En effet, si l'accord entre les deux résultats est valable juste pour une petite région, dans ce cas, le modèle physique utilisé n'est plus adapté et ne décrit pas le phénomène. Cependant, dans d'autres cas, si l'accord est étendu sur une grande région, le modèle considéré est infaillible [24].

Dans les SCO, la hauteur de la barrière énergétique peut être un inconvénient lorsque celle-ci est élevée et les porteurs de charges ne peuvent plus traverser la barrière par effet tunnel. C'est pour cela, une couche bloquante d'électrons et/ou trous est introduite entre l'électrode et le polymère [23]. Cette couche ne laisse plus traverser les porteurs majoritaires, donc il y aura une accumulation, et un champ électrique interne se crée au côté des porteurs minoritaires équilibrant la densité du courant des électrons et de trous. Autre solutions pour améliorer le mécanisme d'injection, est d'introduire des impuretés ou des défauts. Des groupes accepteurs d'électrons ou de trous sont encapsulés ce qui permet aux porteurs de charger de traverser la barrière par effet tunnel. Ces groupes peuvent aussi être incorporés aux chaînes polymériques connu sous le nom de copolymères.

En fait, un modèle parfait qui permet de décrire les caractéristiques électriques et optiques des SCO n'existe pas encore [24]. Il s'agit juste de choisir le modèle approprié.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude approfondie des diodes électroluminescentes organiques à base de DP-PPV à travers l'analyse des mécanismes d'injection, de transport et de recombinaison.

Nous avons constaté qu'à partir de cette étude, le dispositif **P₁** présente une meilleure performance comparativement avec **P₂** et **P₃**. Cela est due en fait aux barrières énergétiques qui ont une grande influence sur la densité de courant de recombinaison. Effectivement, si les barrières sont très élevées, la densité de courant de recombinaison diminue largement. Nous avons constaté qu'une meilleure performance est garantie par l'équilibre entre les mécanismes d'injection et de transport. Cet équilibre est possible que si on a des contacts Schottky et des mobilités élevées pour les deux porteurs de charges, ou bien, un contact ohmique avec une faible mobilité et de l'autre côté un contact Schottky avec une grande mobilité. En effet, cet équilibre a une grande influence sur le rendement de recombinaison. Par conséquent, un CBF et un EQE

élevés dans le premier dispositif et faibles quand il n'y a plus d'équilibre entre les mécanismes d'injection et de transport.

Les valeurs obtenues pour le rendement énergétique sont inversement proportionnel à la tension appliquée. Le meilleur CBF_p est pour P_3 , puisque la tension appliquée était la plus faible. En fait, ce dernier dépend fortement de la hauteur des barrières énergétiques, la mobilité des porteurs et l'épaisseur de la couche organique. Avoir un équilibre entre les mécanismes d'injection et de transport permet d'avoir une faible tension.

Références bibliographique

- [1] I.D. Parker, “Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes”, *J. Appl. Phys.* Vol.75, no. 3, pp. 1656-1666, 1 February 1994.
- [2] P. S. Davids, Sh. M. Kogan, I. D. Parker, and D. L. Smith, “Charge injection in organic light-emitting diodes: Tunneling into low mobility materials”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 15, pp. 2270-2272, 7 October 1996.
- [3] P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, “Device model for single carrier organic diodes” *J. Appl. Phys.*, vol.82, no. 12, pp. 6319-6325, 15 December 1997.
- [4] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, “Device model investigation of single layer organic light emitting diodes” , *J. Appl. Phys.*, vol.84, no. 2, pp. 833-82, 15 July 1998.
- [5] B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, and D. L. Smith, “Charge injection and transport in single-layer organic light-emitting diodes” , *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 21, pp. 3162-3164, 23 November 1998.
- [6] B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, C. J. Neef et al., “Device physics of single layer organic light-emitting diodes”, *J. Appl. Phys.* vol. 86, no. 10, pp. 5767-5774, 15 November 1999.
- [7] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, “Device model investigation of bilayer organic light emitting diodes”, *J. Appl. Phys.* vol. 87, no. 4, pp. 1974-1982, 15 February 2000.
- [8] H. Razafitrimo a, Y. Gao a, W.A. Feld b, B.R. Hsieh, “A layer-wise topographic study of a polymeric light-emitting diode: indium-tin oxide / poly (2,3-diphenyl-p-phenylene vinylene) / Ag”, *Synthetic Metals*, vol. 79, pp. 103-106, 1996.

- [9] Wen-Liang Yeh, Hsin-Lung Chen, Show-An Chen, “Synthesis and spectral characterizations of electroluminescent poly(2,3-di-[p-(2-ethylhexoxy)phenyl]-1,4-phenylenevinylene)”, *Synthetic Metals*, vol. 157, pp. 407–413, 2007.
- [10] Yu-Chun Wu, Xiang-Kui Ren, Er-Qiang Chen, Hsun-Mei Lee, Jean-Luc Duvail, Chien-Lung Wang, and Chain-Shu Hsu, “Preservation of Photoluminescence Efficiency in the Ordered phases of Poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylenevinylene) via Disturbing the Intermolecular π - π Interactions with Dendritic Aliphatic Side Chains”, *Macromolecules*, vol. 45, pp. 4540–4549, 2012.
- [11] Yung-Ming Liao, Hung-Min Shih, Kuang-Hui Hsu, Chain-Shu Hsu, Yu-Chiang Chao, Sheng-Chia Lin, Chun-Yao Chen, Hsin-Fei Meng, “High-performance poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylene vinylene)-based polymer light-emitting diodes by blade coating method”, *Polymer*, vol. 52, pp. 3717-3724, 2011.
- [12] Sheng-Hsiung Yang, Jiun-Tai Chen, An-Kuo Li, Chun-Hao Huang, Kuei-Bai Chen, Bing-R. Hsieh, Chain-Shu Hsu, “New soluble poly(2,3-diphenylphenylene vinylene) derivatives for light-emitting diodes”, *Thin Solid Films*, vol. 477, pp. 73 – 80., 2005.
- [13] Yung-Ming Liao, Hung-Min Shih, Kuang-Hui Hsu, Chain-Shu Hsu, Yu-Chiang Chao, Sheng-Chia Lin, Chun-Yao Chen, Hsin-Fei Meng, “High-performance poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylene vinylene)-based polymer light-emitting diodes by blade coating method”, *Polymer*, vol. 52, pp. 3717-3724, 2011.
- [14] Jiun-Tai Chen, Chain-Shu Hsu, “Poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylenevinylene) (DP-PPV) derivatives: Synthesis, properties, and their applications in polymer light-emitting diodes”, *Polymer*, vol. 54, pp. 4045-4058, 2013.
- [15] Chang S. M.; Su P. K.; Lin G. J. and Wang T. J., “Bluish-green to orange-red flexible light-emitting devices using copolymers of DP6-PPV and MEH-PPV”, *Synthetic Metals*, vol. 137, pp. 1025–1026, 2003.

- [16] E. Ettetdgui, H. Razafitrimo, and Y. Gao, “Evidence for the Formation of Unoccupied States in Poly(2,3-Diphenylphenylene Vinylene) Following the Deposition of Metal”, *Physical Review Letters*, vol.76, no.2, pp. 299-302, 1996.
- [17] H. Siemund, F. Bröcker, and H. Göbel, “Enhancing the electron injection in polymer light-emitting diodes using a sodium stearate/aluminum bilayer cathode”, *Organic Electronics*, vol. 14, pp. 335–343, 2013.
- [18] J. Hromcova, D. Donoval et J. Rack, “Numerical Simulation of a Metal-SemiconductorMetal Structure with Schottky Contacts at Both Ends”, *phys. stat. sol. (a)*, vol. 142, pp. 167-175, 1994.
- [19] Fei-ping Lu, Xiao-bin Liu, and Yong-zhong Xing, “Numerical study of the influence of applied voltage on the current balance factor of single layer organic light-emitting diodes”, *Journal of Applied Physics*, vol. 115, pp. 164508 (1-6), 2014.
- [20] Wolfgang Brütting, Jorg Frischeisen, Tobias D. Schmidt, Bert J. Scholz, and Christian Mayr, “Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light out coupling”, *Phys. Status Solidi A*, pp. 1–22, 2012.
- [21] H. Siemund, F. Bröcker, and H. Göbel, “Enhancing the electron injection in polymer light-emitting diodes using a sodium stearate/aluminum bilayer cathode”, *Organic Electronics*, vol. 14, pp. 335–343, 2013.
- [22] G. G. Malliaras and J. C. Scott, “Numerical simulations of the electrical characteristics and the efficiencies of single-layer organic light emitting diodes”, *J. Appl. Phys.* vol.85, no.10, pp. 7426- 7432, 1999.
- [23] Y.D. Jin, J.P. Yang, P.L. Heremans, M. Van der Auweraer, E. Rousseau, H.J. Geise, G. Borghs, “Single-layer organic light-emitting diode with 2.0% external quantum efficiency prepared by spin-coating”, *Chemical Physics Letters*, vol. 320, pp.387–392, 2000.
- [24] Prof. Wenping Hu, *Organic Electronics*, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr, 2013, p. 294-296.

- [25] L. Pareira, Organic light emitting diode: The use of rare-earth and transition metals. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2012, p. 66-69.

**CHAPITRE IV: Etude des propriétés électriques
et optiques d'une OLED bicouche**

IV.1. Introduction

La performance d'une diode électroluminescente organique à base de polymère ayant une structure monocouche est limitée. Cette limitation est due aux pertes issues des recombinaisons non-radiatives et à la différence des mobilités des électrons et des trous qui fait que le mécanisme de recombinaison ait lieu proche de l'interface métal/SCO où le phénomène d'extinction se produit. D'un autre côté, une partie des porteurs de charges traverse la couche organique sans se recombiner faute d'équilibre entre les électrons et les trous injectés. Afin d'améliorer les propriétés de ces PLEDs, des structures bicouche à hétérojonction ont été étudiées [1-10], en insérant une deuxième couche entre le métal et le SCO. Généralement, on ajoute une couche de transport de trous entre l'anode et le SCO [1-4].

Dans ce chapitre, nous étudierons les caractéristiques électriques et optiques des diodes électroluminescentes organique à structure bicouche, en utilisant de nouvelles dérivés de poly (2,3-diphényl-1,4-phenylene vinylene) DP-PPV : D_1 , D_2 et D_3 comme couche émissive et le poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-s-butylphényl)) diphenylamine)] TFB comme couche de transport des trous avec la configuration suivante : ITO/ PEDOT :PSS/ TFB/ (D_1 , D_2 ou D_3)/Ca ou CsF [11].

IV. 2. Simulation

Le simulateur Atlas- SILVACO [12] utilise deux fichiers d'entrée « input » : un fichier texte où les commandes sont entrées et exécutées (DECKBUILD) et un fichier structure définissant l'empilement des couches étudiées. Quant aux types de fichiers en « output », il y en a trois, un fichier *runtime* contenant les messages d'erreurs pendant la simulation, un fichier *log* stockant les courants et les tensions et un fichier *solution* stockant les données 2D et 3D correspondant aux différentes distributions spatiales à l'intérieur du dispositif pour une tension donnée.

IV.3. Paramètres et diagramme énergétique de la structure

La figure IV.1 présente la structure bicouche de la diode électroluminescente organique étudiée. Elle est constituée de deux couches organiques, le TFB qui est utilisé comme une couche de transport de trous (HTL) et les dérivées du polymère DP-PPV : D_1 , D_2 et D_3 , chacune d'entre elles est utilisée comme une couche émissive (EML). L'EML et l'HTL sont prises en sandwich entre deux contacts, une cathode métallique et une anode semi-transparente (HIL).

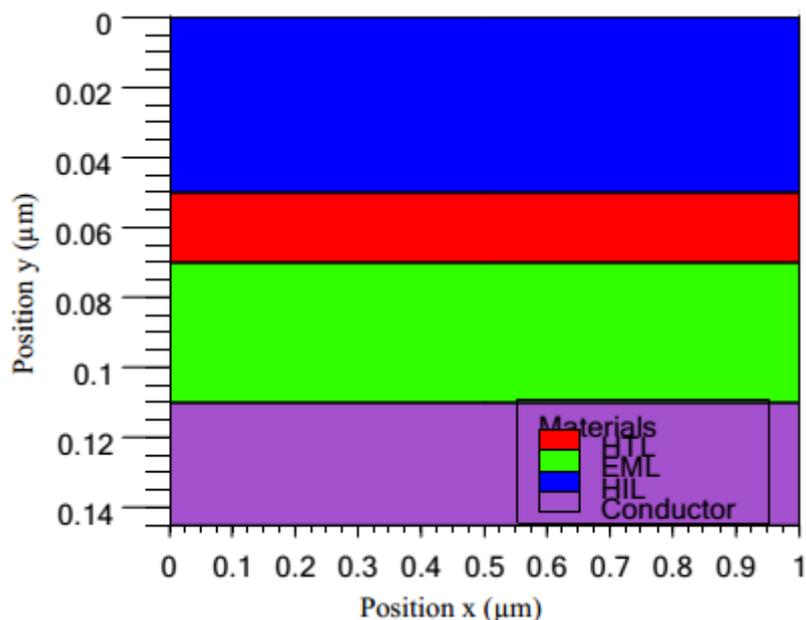


Figure IV.1. Structure de la diode électroluminescente organique bicouche dans Atlas-Silvaco de D_1 , D_2 et D_3

Les trois polymères D_1 , D_2 et D_3 sont obtenus à partir de la synthèse de monomères ayant des rapports molaires différents [11] : $M1$ (0.3 g, 0.7 mmol), $M2$ (0.1 g, 0.2 mmol) et $M3$ (0.03 g, 0.1 mmol) (Figure. IV.2)

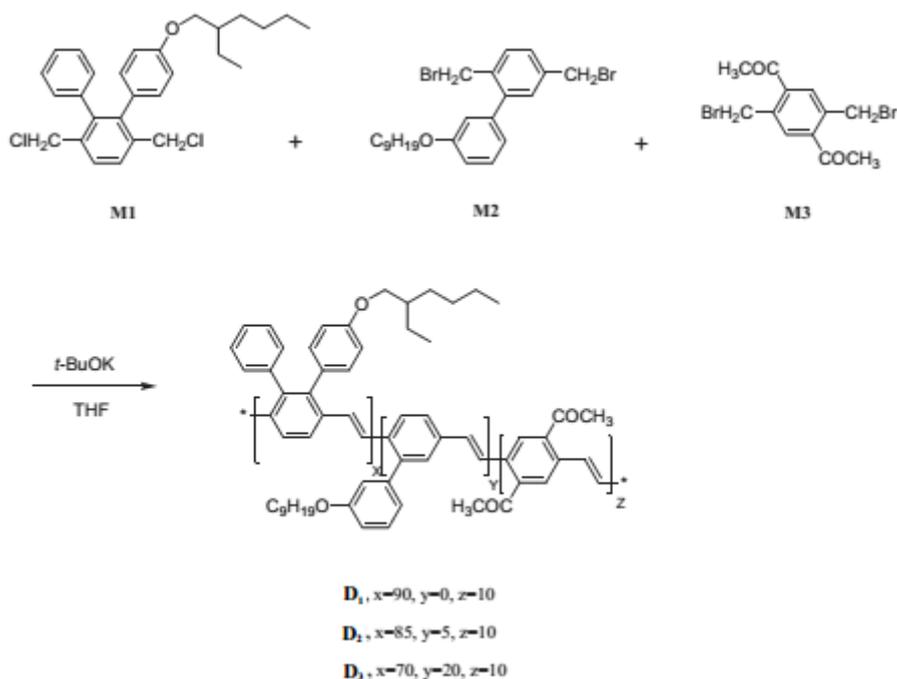


Figure IV.2. Structure moléculaire de D_1 , D_2 et D_3 [11]

La figure IV.3 présente les diagrammes énergétiques des trois dispositifs, chacun est composé de deux polymères pris en sandwich entre une anode semi transparente et une cathode métallique.

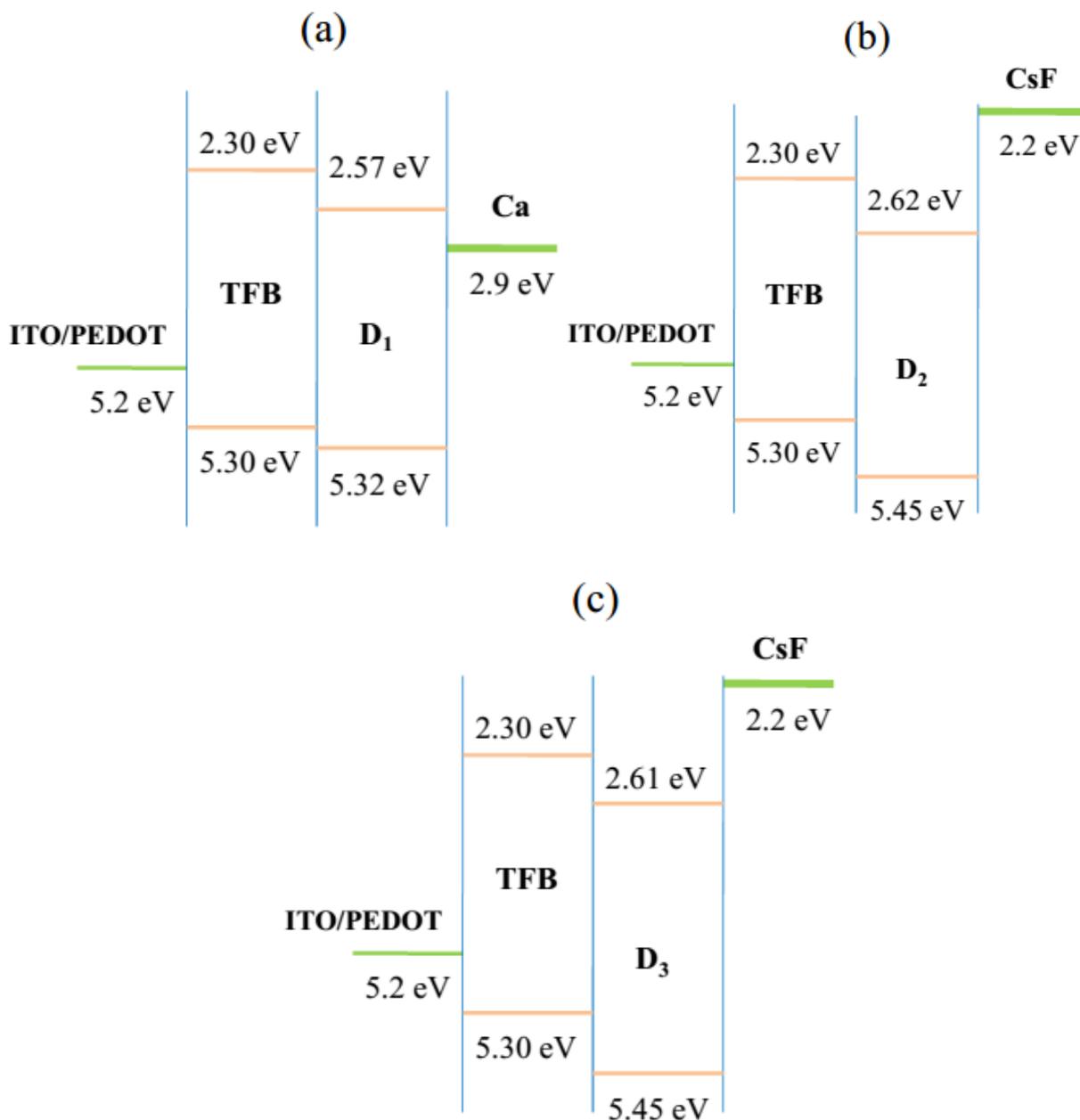


Figure IV.3. Diagramme énergétique des structures D₁, D₂ et D₃ [11]

Cette figure indique que les interfaces métal/SCO des deux électrodes forment des contacts ohmiques puisque les barrières énergétiques des électrons des trois OLEDs sont entre 0.3-0.4eV mais supérieures à celles des trous qui sont de 0.1 eV [13-18].

La majorité des paramètres utilisés dans la simulation ont été étudiés et comparés avec ceux obtenus dans de la littérature [11,19]. Cependant, les mobilités des électrons et des trous à

champs nul ont été ajustées et optimisées en comparant les caractéristiques J-V simulées et expérimentales [11]. Dans le tableau IV.1, on résume les valeurs des paramètres utilisées dans la simulation.

Paramètres	D1	D2	D3	TFB
ϵ_r	3	3	3	3
L (nm)	40-50	40-50	40-50	20-30
N_c et N_v (cm^{-3})	2.5×10^{19}	2.5×10^{19}	2.5×10^{19}	2.5×10^{19}
L_d (nm)	1	1	1	/
τ_s (ns)	1	1	1	/
V (V)	10	10	10	/
E_g (eV)	2.75	2.83	2.84	3
η_{pL}	0.57	0.58	0.43	/
ϕ_n (eV)	0.33	0.42	0.41	/
ϕ_p (eV)	0.1	0.1	0.1	0.1
ΔE_L (eV)	0.27	0.32	0.31	/
ΔE_H (eV)	0.02	0.15	0.15	/
μ_{0n} et μ_{0p} ($cm^2/V \cdot s$)	7.6×10^{-6}	2.8×10^{-5}	3.88×10^{-6}	8×10^{-3}
E_{0n} et E_{0p} (V/cm)	7×10^8	2×10^7	1×10^6	1×10^7

Table IV.1. Paramètres utilisés dans les calculs (paramètres ajustables en gras)

IV.4. Résultats et discussion

Les caractéristiques électriques et optiques d'une OLED bicouche ont été étudiées. En premier lieu, les caractéristiques J-V obtenues par simulation ont été comparées avec celles de l'expérimentale [11]. Ensuite, on a analysé le profil du champ électrique, les distributions spatiales : de la densité des porteurs, de la recombinaison et de l'exciton singulet et la variation de la puissance lumineuse en fonction de la tension appliquée.

IV.4.1. Les caractéristiques électriques des dispositifs

IV.4.1.1. Les courbes courants –tension (J-V)

Les figures IV.4 (a), (b) et (c) montrent la variation de la densité de courant simulée et expérimentale [11] en fonction de la tension appliquée pour les structures **D₁**, **D₂** et **D₃**

respectivement. D'une part, on remarque que les résultats obtenus par simulation sont en concordance avec ceux obtenus expérimentalement par d'autres auteurs [11] et d'autre part, malgré qu'en appliquant une faible tension, les densités du courant J obtenues pour ces trois dispositifs bicouches sont élevées comparativement avec celles obtenues dans les dispositifs PLEDs monocouches. En outre, on constate que la densité de courant de la structure D_2 est la plus élevée en comparant avec celles des structures D_1 et D_3 . Quant à la structure D_3 , elle montre une densité de courant faible par rapport aux deux autres structures.

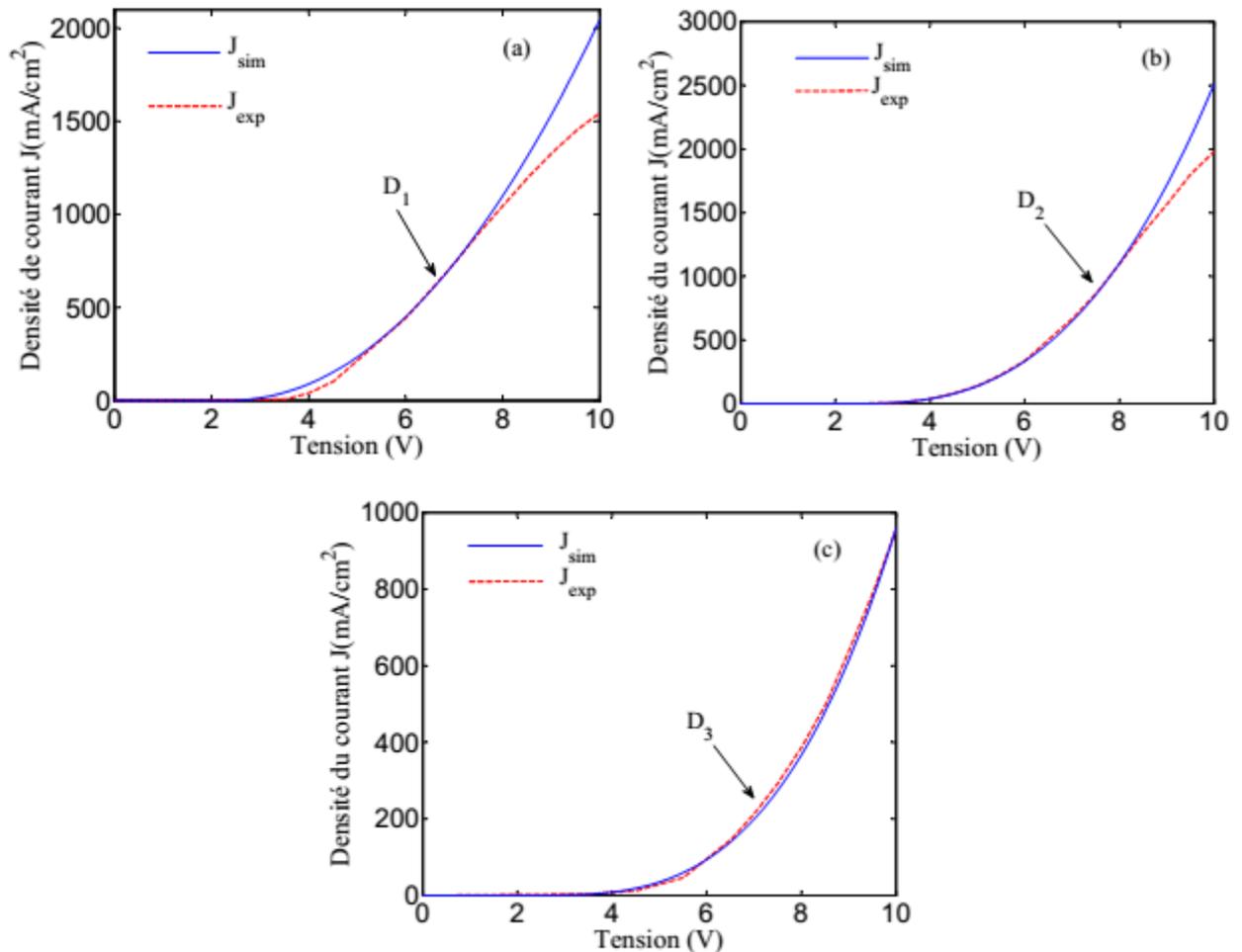


Figure IV.4. Caractéristique J-V simulé comparé avec celle de l'expérimentale [11] pour D_1 , D_2 et D_3 .

La figure IV.5 présente la distribution spatiale de la mobilité des porteurs pour les trois structures D_1 , D_2 et D_3 . On observe que dans la couche EML, la mobilité des porteurs de la structure D_2 est supérieure à celle de D_1 et de D_3 . Tandis que dans la couche HTL, la mobilité des porteurs est la même pour les trois structures

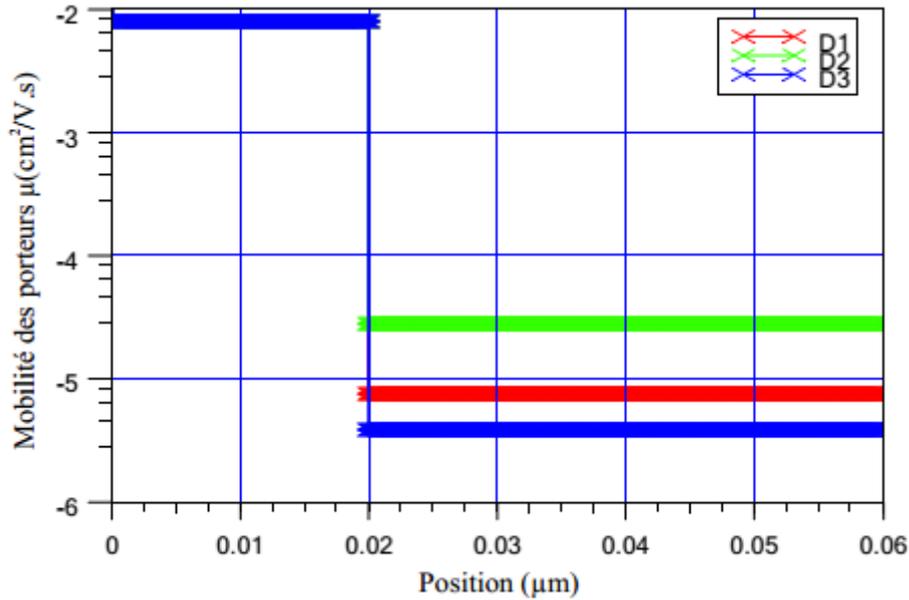


Figure IV.5. Distribution spatiale de la mobilité des porteurs pour D_1 , D_2 et D_3 .

Les structures D_1 , D_2 et D_3 constituent des dispositifs considérés bipolaires puisque les électrons et les trous sont injectés chacun d'un contact ohmique.

Les barrières énergétiques des électrons et des trous de D_1 sont inférieures à celles de D_2 et D_3 (figure IV.3). La mobilité des porteurs dans D_1 est inférieure à celle de D_2 . En fait, dans le premier dispositif, le mécanisme d'injection des deux porteurs de charges (les électrons et les trous) est facile tandis que leur transport est plus ou moins difficile en comparant avec la structure D_2 . Le dispositif D_2 a des barrières énergétiques et une mobilité supérieures à celles de D_1 et D_3 , ce qui permet d'avoir une injection difficile et un transport facile des porteurs. Quant à la structure D_3 , avec des barrières énergétiques identiques aux D_2 et une mobilité inférieure à celle de D_1 et D_2 , nous avons une injection et un transport difficile des porteurs. Par conséquent, l'équilibre entre l'injection et le transport des porteurs est rompu pour D_3 contrairement à D_1 et D_2 où nous avons un équilibre entre les mécanismes d'injection et de transport entraînant des densités de courant supérieures à celle de D_3 .

IV.4.1.2. Les profils des densités de porteurs et de champ électrique

Les figures IV.6 et IV.7 présentent les distributions spatiales des électrons et des trous respectivement pour les trois structures D_1 , D_2 et D_3 . On observe que la densité des électrons (figures IV.6) des trois structures est très inférieure à celle des trous (figures IV.7) à cause des faibles barrières énergétiques. Dans les trois structures et en s'approchant vers l'interface SCO/Cathode, on remarque un léger accroissement dans la densité des électrons (figure IV.6) et une diminution de la densité des trous (figure IV.7). En outre, la densité des électrons dans la

couche HTL augmente progressivement jusqu'à l'interface HTL/EML. Tandis que la densité des trous suit une allure parabolique [2-3].

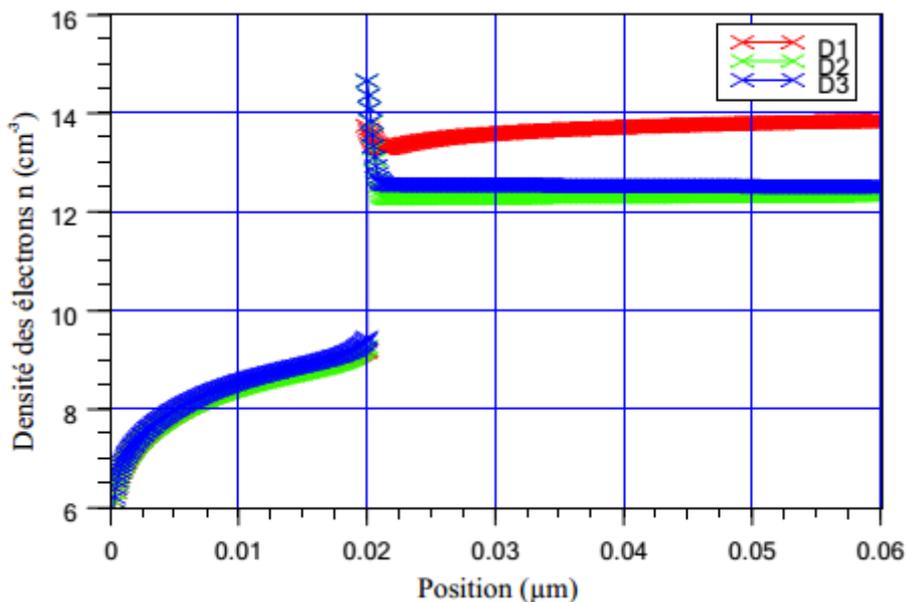


Figure IV.6. Distribution spatiale de la densité des électrons simulée pour D_1 , D_2 et D_3 .

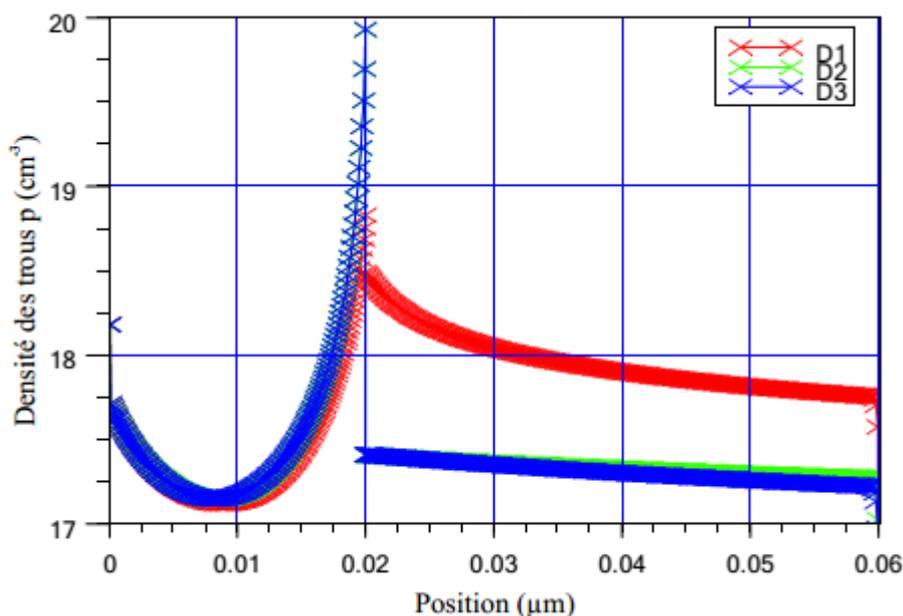


Figure IV.7. Distribution spatiale de la densité des trous simulée pour D_1 , D_2 et D_3 .

Pour les trois structures, dans la couche HTL l'évolution des densités des électrons (trous) est identique mais la densité des électrons est inférieure à celle des trous. Dans la couche EML, la densité des trous est supérieure à celle des électrons à cause des barrières énergétiques.

La figure IV.8 montre la distribution spatiale du champ électrique pour D_1 , D_2 et D_3 . On remarque que l'évolution du champ électrique pour D_2 et D_3 est identique et que le champ

électrique à l'interface EML/cathode pour D_1 est supérieur à celui de D_2 et D_3 . Tandis qu'à l'interface HTL/EML, la valeur du champ électrique de D_1 est inférieure à celle de D_2 et D_3 .

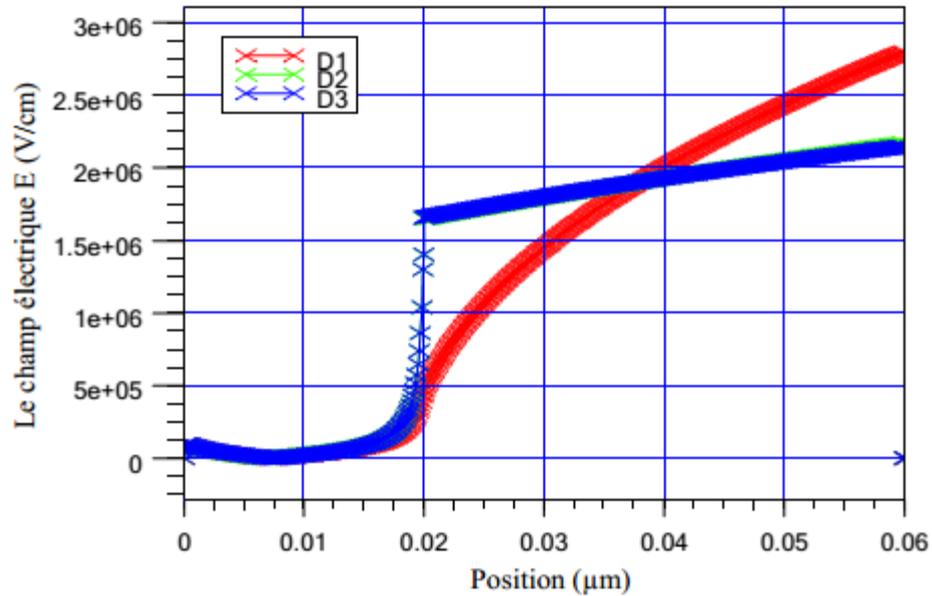


Figure IV.8. La distribution spatiale du champ électrique pour D_1 , D_2 et D_3 .

Dans le dispositif D_1 , le fait que les barrières énergétiques des électrons et des trous soient basses et que le champ électrique soit élevé entraîne une accumulation des électrons à l'interface EML/cathode et des trous à l'interface HTL/EML. Cela conduit à avoir une densité des électrons et des trous élevées en s'approchant des interfaces. Tandis que dans les dispositifs D_2 et D_3 , les barrières énergétiques des électrons et de trous sont presque identiques mais sont supérieures en les comparant avec celles de D_1 ce qui conduit à une diminution de la densité des porteurs de charge.

Dans les trois structures, l'accumulation des électrons et des trous aux niveaux des interfaces EML/cathode et HTL/EML respectivement induit à avoir un champ électrique non uniforme. Cependant, cette non-uniformité est plus importante dans la structure D_1 à cause de l'accumulation accentuée de la densité des deux porteurs de charge.

IV.4.2. Les caractéristiques optiques des dispositifs

IV.4.2.1. Les profils des densités de recombinaison Langevin et des excitons singulets

Les figures IV.9 et IV.10 présentent la distribution spatiale du taux de recombinaison Langevin et la densité des excitons singulets respectivement pour les trois structures D_1 , D_2 et D_3 . On remarque une amélioration dans le taux de recombinaison Langevin et la densité des

excitons singlets pour ces structures bicouches en comparant avec ceux trouvés dans les structures monocouches.

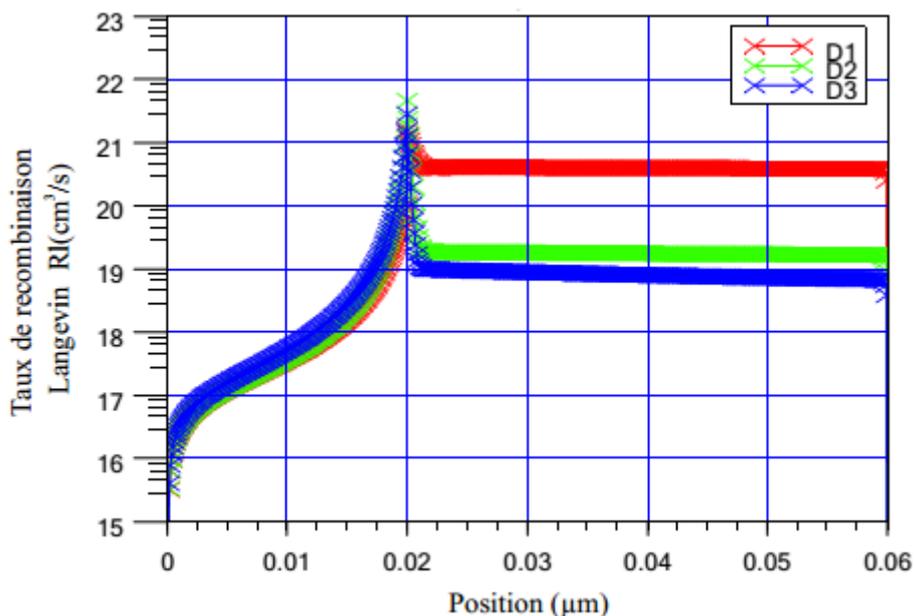


Figure IV.9. La distribution spatiale du taux de recombinaison Langevin pour D_1 , D_2 et D_3 .

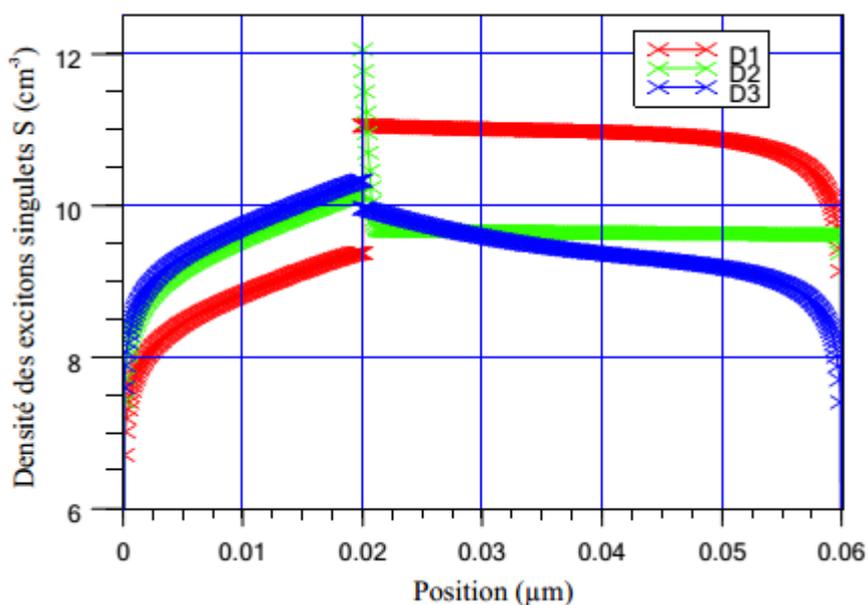


Figure IV.10. La distribution spatiale de la densité des singlet exciton pour D_1 , D_2 et D_3 .

Dans la couche HTL, la densité des deux porteurs de charges accroît avec l'épaisseur de la couche conduisant ainsi à avoir un taux de recombinaison Langevin et une densité des excitons singlets élevés. Néanmoins, dans la couche EML, la distribution du taux de recombinaison Langevin est plus uniforme.

Dans la structure D_1 , les valeurs élevées des densités des électrons et des trous par rapport à celles de D_2 et D_3 conduit à avoir un taux de recombinaison Langevin supérieur à celui obtenu dans les structures D_2 et D_3 . Quant à la structure D_2 , les barrières énergétiques des deux porteurs de charges de D_2 et D_3 sont presque identiques mais puisque la mobilité des porteurs de D_2 est supérieure à celle de D_3 , cela a permis d'avoir plus d'équilibre entre les mécanismes d'injection et de transport en comparant avec la structure D_3 .

IV.4.2.2. La puissance lumineuse

La figure IV.11 montre la variation de la luminescence en fonction de la tension appliquée pour les trois structures D_1 , D_2 et D_3 . On constate une amélioration de la luminescence dans les OLEDs bicouches par rapport à celles en monocouches.

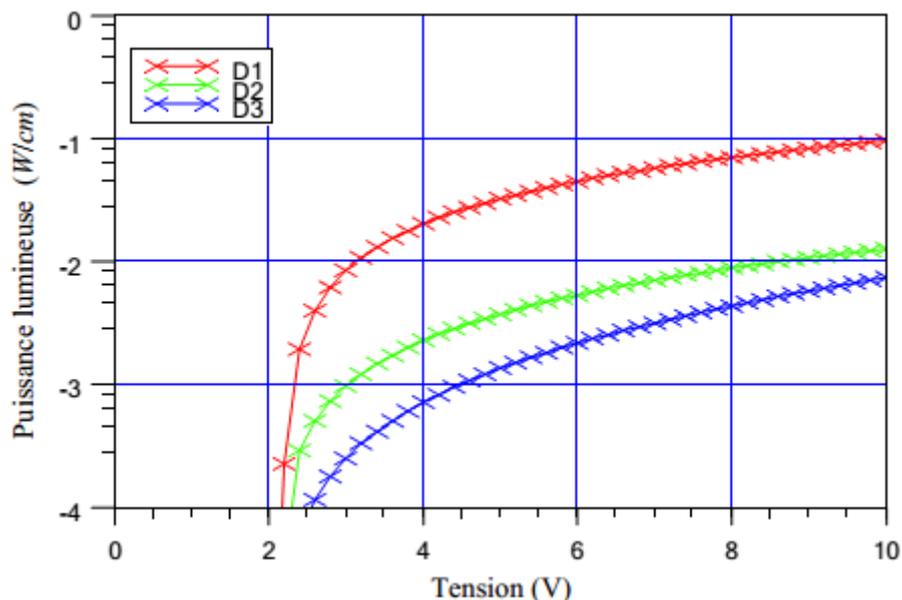


Figure IV.11. Puissance lumineuse en fonction de la tension appliquée pour D_1 , D_2 et D_3 .

On remarque que la luminescence dans la structure D_1 est supérieure à celle de D_2 et D_3 . Cela est dû probablement à l'équilibre qui se produit entre les mécanismes d'injection et de transport.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés électriques et optiques des trois structures bicouches bipolaires. On a remarqué une amélioration des performances dans les OLEDs bicouches par rapport à celles des PLEDs monocouches. On a constaté que le fait d'avoir des contacts ohmiques favorise l'injection des porteurs de charges d'un côté et le fait que la structure

soit bicouche améliore largement la densité du courant et de la recombinaison et par conséquent le rendement d'électroluminescence.

Nous avons constaté qu'une meilleure performance est garantie par l'équilibre entre les mécanismes d'injection et de transport, c'est-à-dire soit en ayant des contacts Schottky et des mobilités élevées pour les deux porteurs de charges, ou bien, un contact ohmique avec une faible mobilité d'un côté et un contact Schottky avec une grande mobilité de l'autre côté ou des contacts ohmiques avec des mobilités élevées. En effet, cet équilibre est remarqué dans les structures **D₁** et **D₂** où nous avons une injection très facile et un transport difficile dans la première et une injection difficile et un transport très facile dans la deuxième. Nous avons vu que lorsque cet équilibre est rompu, comme dans la structure **D₃** où nous avons une injection et un transport difficile, une dégradation dans les différentes propriétés électriques et optiques se produit.

Références bibliographique

- [1] Ying-Quan, P., Fu-Jia, Z., & Chang-An, S., “Numerical investigations on the current conduction in bilayer organic light-emitting devices with ohmic injection of charge carriers”. *Chinese Physics*, Vol.12, No.7, pp.796–802, 2003.
- [2] Yang, J., & Shen, J. “Effects of the hole barrier in bilayer organic light-emitting devices”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.33, No.15, pp.1768–1772, 2000.
- [3] Lee, Y. S., Park, J.-H., & Choi, J. S., “Numerical Device Simulation of Bilayer Organic Light Emitting Diodes”, *SID Symposium Digest of Technical Papers*, Vol.34, No.1, pp.542-545, 2003.
- [4] Antoniadis, H., Miller, J. N., Roitman, D. B., & Cambell, I. H., “Effects of hole carrier injection and transport in organic light-emitting diodes”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol.44, No.8, pp.1289–1294, 1997.
- [5] Yi, G. R., Kim, H. S., Jeong, K. W., & Kim, C. K., “The effect of bilayer hole transporting layers using thermal crosslinking technology on the characteristics of organic light-emitting diodes”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol.651, pp.99–107, 2017.
- [6] Webster, M. A., Auld, J., Martin, S. J., & Walker, A. B., “Simulation of the external quantum efficiency for bilayer organic light-emitting diodes”. *Organic Light-Emitting Materials and Devices VII*, 2004.
- [7] Li, H., Zhu, R., Yan, L., & Zhang, H., “Electroluminescence efficiency in bilayer organic light-emitting devices with LiF/Al cathode”, *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, Vol.50, No.1, pp.31–40, 2007.
- [8] Chowdhury, R., Haq, R., Uddin, S., & Paul, S., “Analysis of carrier injection and recombination in modified ITO based organic light emitting diode using numerical simulation”, *2nd International Conference on Electrical Information and Communication Technologies (EICT)*, 2015.

- [9] Zhang, L., Wang, L., Wu, W.-J., & Chan, M., “Modeling Current-Voltage Characteristics of Bilayer Organic Light-Emitting Diodes”. *IEEE Transactions on Electron Devices*, pp.1–7, 2018.
- [10] Tatsuo Mori, Masato Imanishi & Takao Nishikawa, “Estimation of Electron Current in Organic Light-Emitting Diodes Using an Operating Point Model”, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol.29, Issue 2, pp.311-316, 2016.
- [11] Yung-Ming Liao, Hung-Min Shih, Kuang-Hui Hsu, Chain-Shu Hsu, Yu-Chiang Chao, Sheng-Chia Lin, Chun-Yao Chen, Hsin-Fei Meng,” High-performance poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylene vinylene)-based polymer light-emitting diodes by blade coating method”, *Polymer*, vol. 52, pp. 3717-3724, 2011.
- [12] http://www.silvaco.com/products/device_simulation/atlas.html
- [13] P. S. Davids, Sh. M. Kogan, I. D. Parker, and D. L. Smith, “Charge injection in organic light-emitting diodes: Tunneling into low mobility materials”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 15, pp. 2270-2272, 7 October 1996.
- [14] P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, “Device model for single carrier organic diodes” *J. Appl. Phys.*, vol.82, no. 12, pp. 6319-6325, 15 December 1997.
- [15] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, “Device model investigation of single layer organic light emitting diodes” , *J. Appl. Phys.*, vol.84, no. 2, pp. 833-82, 15 July 1998.
- [16] B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, and D. L. Smith, “Charge injection and transport in single-layer organic light-emitting diodes” , *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 21, pp. 3162-3164, 23 November 1998.
- [17] B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, D. L. Smith, C. J. Neef et al., “Device physics of single layer organic light-emitting diodes”, *J. Appl. Phys.* vol. 86, no. 10, pp. 5767-5774, 15 November 1999.

- [18] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith, "Device model investigation of bilayer organic light emitting diodes", *J. Appl. Phys.* vol. 87, no. 4, pp. 1974-1982, 15 February 2000.
- [19] J. Hromcova, D. Donoval, and J. Rack, "Numerical Simulation of a Metal-Semiconductor-Metal Structure with Schottky Contacts at Both Ends", *phys. stat. sol. (a)*, vol. 142, pp. 167-175, 1994.

Conclusion générale

L'évolution rapide des OLEDs a permis d'explorer et de développer toute une branche : « l'électronique organique » par ses différents dispositifs : transistors à effet de champ OFETs, capteurs et cellules solaires. Les technologies d'affichage à écrans plats à base d'OLEDs présentent un intérêt primordial par leurs applications intéressantes comme les téléviseurs, les tablettes, les smartphones et les caméras.

Depuis la première découverte des polymères conducteurs et la diode électroluminescente organique, des recherches intenses ont été réalisées afin de comprendre et d'améliorer par la suite la performance de ces dispositifs, c'est-à-dire les mécanismes d'injection, de transport et de recombinaison. Dans cette perspective, le travail présenté dans ce manuscrit a pour objet une étude approfondie à travers la modélisation et la simulation des caractéristiques électriques et optiques des diodes électroluminescentes organiques à base de polymères dans des structures monocouche et bicouche. Le polymère utilisé pour cette étude est le poly (2,3-diphényl-1,4-phenylene vinylene) DP-PPV. Cette étude constitue le premier travail dans le domaine de l'électronique organique au sein du département d'électronique.

Dans un premier temps, nous avons rappelé l'état de l'art des semi-conducteurs organiques et les différents mécanismes physiques dans les diodes électroluminescentes organiques. Ainsi, nous avons donné un aperçu sur les différents polymères et petites molécules utilisés pour la réalisation des diodes organiques. Cet état de l'art a été complété en faisant référence aux différentes théories régissant les mécanismes de conduction dans une OLED à l'instar des mécanismes d'injection, de transport, de recombinaison et d'émission de la lumière.

La suite de notre travail consistait à étudier les propriétés électriques et optiques des diodes électroluminescentes organiques à base de polymères « PLED: Polymer Light Emitting diode » pour des structures monocouche et bicouche en utilisant le polymère : poly (2,3-diphényl-1,4-phenylene vinylene) DP-PPV comme matériau organique. Nous avons notamment étudié nos structures en modélisant les caractéristiques électriques et optiques. Cette modélisation a été effectuée en établissant un programme sous environnement Matlab tout en se basant sur un modèle théorique. D'un autre côté, nous avons utilisé le logiciel Atlas-Silvaco pour la simulation de ces caractéristiques. Les résultats obtenus par modélisation et simulation qui ont été comparés avec ceux obtenus expérimentalement par d'autres auteurs ont indiqué une bonne concordance.

Le travail s'est déroulé en deux étapes principales. Dans un premier volet, nous avons étudié les caractéristiques électriques et optiques des PLEDs à base de DP-PPV ayant une structure monocouche à travers la modélisation et la simulation des mécanismes d'injection, de transport et de recombinaison. Ces diodes organiques sont composées d'une couche organique (**P₁, P₂ ou P₃**) prise en sandwich entre une anode en **ITO/PEDOT : PSS** et une cathode métallique. Nous avons observé un bon accord entre les résultats obtenus par simulation et par modélisation et ceux obtenus expérimentalement par d'autres auteurs. En outre, nous avons étudié la puissance lumineuse des trois structures et leurs différents profils des densités de porteurs, du champ électrique, de la mobilité, du taux de recombinaison Langevin et des excitons singulets ainsi que leurs différents rendements de recombinaison CBF, d'électroluminescence EQE et énergétique. Nous avons constaté entre autre qu'une meilleure performance est garantie par l'équilibre entre les mécanismes d'injection et de transport et ce en ayant : des contacts Schottky et des mobilités élevées pour les deux porteurs de charges, un contact ohmique avec une faible mobilité d'un côté et un contact Schottky avec une grande mobilité de l'autre côté ou des contacts ohmiques avec des mobilités élevées. En effet, cet équilibre a un grand effet sur le rendement de recombinaison résultant à avoir un CBF et un EQE élevés. La valeur de ces deux paramètres décroît quand il n'y a plus d'équilibre entre les mécanismes d'injection et de transport.

La deuxième partie de notre travail est consacré à l'étude des caractéristiques électriques et optiques des OLEDs ayant une structure bicouche en utilisant le logiciel Atlas-Silvaco. Ces diodes organiques bicouches sont composées de deux couches organiques **TFB** et (**D₁, D₂ ou D₃**) prises en sandwich entre une anode en **ITO/ PEDOT : PSS/** et une cathode métallique. En premier lieu, nous avons comparé les caractéristiques J-V obtenues par le simulateur avec celles obtenues dans la littérature où nous avons remarqué une bonne concordance. Ensuite nous avons étudié la puissance lumineuse des trois structures ainsi que leurs différents profils des densités de porteurs, du champ électrique, de la mobilité, du taux de recombinaison Langevin et des excitons singulets. Nous avons remarqué une nette amélioration des différentes caractéristiques électriques et optiques en les comparant avec celles des structures monocouches étudiées auparavant. Nous avons constaté aussi que la deuxième couche introduite a énormément amélioré le transport des trous et par conséquent cela a amélioré la performance de ces OLEDs. Enfin, nous avons remarqué que le comportement des structures bicouches est identique à celui des structures monocouches lorsqu'il s'agit de l'équilibre entre les mécanismes d'injection et de transport puisque en fin de compte, avoir un tel équilibre est primordial pour assurer aux OLEDs

une meilleure performance que ce soit des OLEDs ayant des structures monocouches, bicouches ou même multicouches.