

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



# Mémoire

Présenté à

L'Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem  
Faculté des Sciences Exactes et Informatique  
Département de Physique

Pour obtenir le Diplôme de  
**Magister en Physique**

Option : Conversions Photovoltaïques.

Par

***KANOUN Ahmed-Ali***

Sujet

**Contribution à la modélisation et simulation des propriétés  
des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) :  
Prélude à des applications dans le domaine  
photovoltaïque.**

Soutenu le ..... /..... /2013

Devant le jury composé de

Prof. SENOUCI Khaled	Professeur, Université de Mostaganem	Président
Dr. BEGHADAD Mohammed	M.C.A, Université de Mostaganem	Examineur
Dr. AIBOUT Abdellah	M.C.A, Université de Mostaganem	Examineur
Prof. KADOUN Abd-Ed-Daïm	Professeur, Université de Sidi Bel Abbés	Encadreur
Dr. GOUMRI-SAID Souraya	Docteur, Université du Roi Abdullah des Sciences et Technologies. Arabie Saoudite	Co-encadreur

# ***TABLE DES MATIERES***

Liste des Figures .....	4
Introduction générale.....	7
Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs Organiques.....	11
I-1. Introduction.....	11
I-2. Le caractère semi-conducteur des matériaux conjugués.....	12
I-2-1. Définition .....	12
I-2-2. Diagramme énergétique .....	13
I-3 Les familles de molécules conjuguées .....	14
I-3-1. Les polymères .....	14
I-3-2. Les petites molécules.....	16
I-3-3. Comparaison entre les deux familles des molécules conjuguées.....	17
I-4. Les excitons dans les semi-conducteurs organiques.....	18
I-5.L'électroluminescence des semi-conducteurs organiques .....	21
I-5-1. Injection des porteurs de charge.....	22
I-5-2.Mécanismes d'injection à l'interface métal / semi-conducteur.....	27
I-5-3: Propriétés physico-chimiques des interfaces métal/semi-conducteur organique.....	36
I-6 Transport de charges.....	38
I-7. Formation et recombinaison de paires électron-trou.....	39
I-8. Extraction des photons .....	41
Conclusion .....	42
Références.....	43
Chapitre .II. Description du Logiciel de simulation.....	49
II.1. Introduction.....	49
II.2. Modèle numérique.....	50
II.2.1. Effets de Coulomb .....	50
II.2.2. Equations de mouvement .....	52
II.2.3. Injection des porteurs de charge.....	52
II.2.4. Les électrodes.....	54
II.2.5. Transport dans les couches organiques .....	55
II.2.6. Recombinaison .....	56
II.2.7. Interface organique/organique (o/o).....	57
II.2.8.Procédure numérique .....	57

II.3. Dispositifs à une Seule Couche.....	58
II.4. Dispositifs à double couches .....	60
II.4.1. Considérations qualitatives pour des bonnes diodes à double couches .....	60
II.4.2. Un exemple du dispositif bicouches.....	64
CONCLUSION .....	68
Références.....	71
Chapitre III : Modélisation et Simulation d'une OLED : résultats numériques .....	73
III.1. Introduction.....	73
III.2. Description du dispositif : schéma et description .....	73
III.4. Calcul des HOMO-LUMO des molécules organiques CuPc et Alq <sub>3</sub> .....	75
III.5. Résultats CuPc / $\alpha$ -NPD /Alq <sub>3</sub> .....	78
III.5.1. Caractéristique I(V).....	78
III.5.2. Densité des porteurs de charge & Champ Electrique .....	79
III.5.3. Effet de la température .....	81
III.5.4. Effet de l'épaisseur de la couche Alq <sub>3</sub> . .....	85
III.6. Conclusion .....	88
References.....	89
Conclusion Générale.....	90

# Liste des Figures

## Chapitre. I. Généralités sur les semi-conducteurs organiques

Figure 1: formation des liaisons $\sigma$ et $\pi$ dans la molécule d'éthylène.....	(11)
Figure 2 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires $\pi$ obtenue suite à l'augmentation de la conjugaison, $A_e$ : Affinité électronique, $I_p$ : Potentiel d'ionisation.....	(13)
Figure 3: Structure chimique du poly [(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)] ou PFO.....	(15)
Figure 4 : Structure chimique des principaux matériaux organiques utilisés dans la fabrication des diodes.....	(16)
Figure 5 :(a) Evaporation sous vide de "petites molécules" et (b) Spin-coating de polymères.....	(17)
Figure 6 : Représentation schématique des différents types d'excitons.....	(19)
Figure 7. Diffusion des excitons, par le mécanisme de Förster (à gauche) et par le mécanisme de Dexter (à droite). Sur ce schéma, Dex désigne la molécule donneuse d'exciton et Aex la molécule acceptrice de l'exciton.....	(20)
Figure 8. Schéma des principaux processus physiques régissant le fonctionnement d'une OLED.....	(22)
Figure 9 : Jonction métal-semiconducteur-métal.....	(23)
Figure 10 : Diagramme des bandes, Avant et Apres contact.....	(24)
Figure 11: Caractéristique I-V d'une diode électroluminescente organique.....	(25)
Figure 12 : différents cas pour $V_{bi}$ .....	(26)
Figure 13 : Barrières de Schottky aux interfaces.....	(26)
Figure 14. Représentation schématique des mécanismes d'injection des électrons d'un métal vers un semiconducteur organique. (1) émission thermoïonique, (2) émission de champ ou injection tunnel, (3) émission thermoïonique assistée par le champ électrique (d'après cours Pierre Destruel).....	(27)
Figure 15. Emission thermoïonique assistée par le champ électrique. L'origine des énergies est prise au niveau de Fermi de l'électrode.....	(29)
Figure 16. Mécanisme de l'effet tunnel à l'électrode responsable de l'effet de charge d'espace à l'intérieur de la couche Alq3, en particulier à basse tension.....	(31)
Figure 17: Choix des électrodes.....	(32)
Figure 18 : Présence de substituants.....	(33)
Figure 19: Illustration de la structure bicouche. ....	(34)

Figure 20. Niveaux d'énergie à l'interface métal / semi-conducteur organique (a) le niveau du vide est le même pour les deux matériaux ; (b) effet des dipôles présents à l'interface.....(37)

Figure 21. Transitions entre l'état fondamental  $S_0$  et les deux premiers états excités  $S_1$  et  $T_1$ . Les flèches doubles représentent les mécanismes non radiatifs de relaxation.....(40)

Figure 22. Structure d'une diode électroluminescente organique sur verre.....(42)

## **Chapitre .II. Description du Logiciel de simulation.**

Figure 1. Le mécanisme de l'effet tunnel à l'électrode responsable de l'effet de charge d'espace à l'intérieur de la couche Alq3, en particulier à basse tension.....(53)

Figure 2 : Caractéristiques expérimentales courant-tension du dispositif Ca/Alq3/Ca avec des épaisseurs de 50, 100 et 150 nm (cercles). La ligne continue représente les résultats de la simulation.....(59)

Figure3 : Les paramètres utilisés dans la simulation pour ensemble des dispositifs Ca/Alq3/Ca. Avec,  $p=0.85$ ,  $\lambda=2.55 \text{ A/eV}^{1/2}$ ,  $g=6.10^7 \text{ s}^{-1}$ .....(59)

Figure. 4. OLED a deux couches : (a) cas 1, (b) cas 2, (c) cas 3, (d) cas 4.....(62)

Figure 5 : Le schéma du dispositif bicouche, avec les paramètres utilisés dans la simulation. ou,  $p=0.2$ ,  $\lambda=2 \text{ A/eV}^{1/2}$ ,  $\gamma=4*10^7 \text{ s}^{-1}$ .....(65)

Figure 6 : Les caractéristiques courant-tension du dispositif bicouche. Les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation sont représentés respectivement par les carrés et la ligne continue.....(66)

Figure 7 : La répartition des électrons et des trous dans le dispositif. La courbe désignée par « r » illustre la dépendance du taux de recombinaison de la position des sites (unités arbitraires).....(66)

Figure 8 : Le changement dans la position des niveaux d'énergie LUMO et HOMO lors de l'application d'une tension externe.....(67)

Figure 9 : Le rendement quantique mesuré et calculé pour deux épaisseurs différentes.....(68)

Figure 10 : Le courant total, le courant des électrons, et le courant des trous dans le dispositif.....(69)

### Chapitre. III. Modélisation et simulation d'une OLED : résultats numériques

Figure 1 : Un dispositif OLED a base de Alq <sub>3</sub> , CuPc et NPD.....	(73)
Figure 2 : Schéma des principaux processus physiques régissant le fonctionnement d'une OLED.....	(74)
Figure 3 : HOMO-LUMO de la molécule Alq <sub>3</sub> calculées à partir du code DMol <sup>3</sup> .....	(77)
Figure 4: HOMO-LUMO de la molécule CuPc calculées à partir du code DMol <sup>3</sup> .....	(77)
Figure 5 : Les niveaux d'énergie requis par les simulations avec le code MOLED.....	(78)
Figure 6 : Caractéristique de la MOLED ITO/CuPc/ $\alpha$ -NPD/Alq <sub>3</sub> /Al.....	(78)
Figure 7 : Les densités des porteurs de charges : électrons et trous.....	(79)
Figure 8 : Champ électrique en fonction des positions des sites.....	(80)
Figure 9 : la distribution de charges relatives aux électrons, trous et la recombinaison.....	(81)
Figure 10 : Caractéristique de la MOLED ITO/CuPc/ $\alpha$ -NPD/Alq <sub>3</sub> /Al en fonction de la température.....	(82)
Figure 11 : la variation de la densité d'électron en fonction de la position des nœuds pour différentes valeurs de la température.....	(82)
Figures 12 : la luminescence en fonction de la tension et pour différentes valeurs de la température.....	(83)
Figures 13 : le champ E en fonction de la position des nœuds et pour différentes valeurs de la température.....	(84)
Figures 14 : le champ E en fonction de la position des nœuds et pour différentes valeurs de la largeur de la couche d'Alq <sub>3</sub> .....	(85)
Figures 15 : la Recombinaison en fonction de la position des nœuds et pour différentes valeurs de la largeur de la couche d'Alq <sub>3</sub> . Un agrandissement dans la partie [480 - 600] Å.....	(86)
Figures 16 : Caractéristique (luminescence) de la OLED ITO/CuPc/ $\alpha$ -NPD/Alq <sub>3</sub> /Al en fonction de la largeur de la couche Alq <sub>3</sub> .....	(86)
Figures 17 : Caractéristique (I(V)) de la OLED ITO/CuPc/ $\alpha$ -NPD/Alq <sub>3</sub> /Al en fonction de la largeur de la couche Alq <sub>3</sub> .....	(87)

## Introduction générale

La Physique organique est une discipline qui offre une base de données pour L'électronique organique (ou électronique plastique) qui est une branche de l'électronique utilisant des composés carbonés possédant des propriétés semi-conductrices, se différenciant ainsi de l'électronique traditionnelle à base de composés inorganiques (Silicium, Germanium, etc.). On distingue deux types de composés à chaînes carbonées selon leur poids moléculaire :

- les petites molécules
- les polymères, macromolécules constituées de l'enchaînement répété d'un même motif.

Tout d'abord, les premières études sur la conductivité des molécules organiques apparaissent au début des années 1900. Koenigsberger et Schilling observent une propriété semi-conductrice pour des cristaux organiques d'anthracène et de naphthalène [1]

Une découverte importante a lieu au début des années 1960 lorsque Pope *et al.* ont mis en évidence l'électroluminescence dans des cristaux d'anthracène [2] *i.e.* une émission lumineuse lors de l'application d'un champ électrique externe. Ces premiers dispositifs électroluminescents organiques n'ont pas connu d'utilisation pratique car la tension de fonctionnement atteignait plusieurs centaines de volts, avec une efficacité lumineuse très faible. Depuis la découverte, à la fin des années 1970, du premier "polymère conducteur" (cf. Heeger, MacDiarmid, Shirakawa, prix Nobel de chimie 2000) et après être demeuré pendant près de dix ans un domaine de recherche très confidentiel, l'électronique organique connaît actuellement une formidable montée en puissance. Les étapes décisives ont lieu à la fin des années 80. D'une part, C. W. Tang et S. A. Van Slyke de la société Eastman Kodak utilisent la petite molécule Alq<sub>3</sub> dans une hétérostructure p-n [3]. D'autre part, Burroughes *et al.* réalisent les premiers dispositifs électroluminescents avec un polymère conjugué, le PPV. Ces premières diodes électroluminescentes organiques (OLEDs, pour Organic Light Emitting Diodes), avec des tensions de fonctionnement faibles et des efficacités lumineuses assez élevées, ont permis d'envisager des applications commerciales potentielles, tout d'abord dans les afficheurs puis plus récemment dans l'éclairage.

Le développement des semi-conducteurs organiques (SCO) trouve également d'autres applications que les OLEDs, plus généralement les dispositifs photovoltaïques. On peut citer notamment les transistors organiques en couches minces (OTFT), les phototransistors organiques (OPT), les cellules photovoltaïques organiques (OPVC). Plus récemment les capteurs chimiques (OCS) et photodétecteurs (OPD) et les dispositifs à mémoire organique

(OMD) sont également des applications potentielles envisagées. Le développement des recherches dans le secteur des matériaux organiques a rapidement intéressé bon nombre d'industriels. Kodak fut parmi les premières entreprises à ouvrir ces activités de recherche à ce domaine et commercialise aujourd'hui un appareil photo numérique avec un écran organique électroluminescent. D'autres entreprises investissent dans cette voie, citons par exemple, Pioneer, qui commercialise des autoradios dont l'affichage est fait à base de diodes électroluminescentes organiques (OLED) et IBM qui mène un programme conséquent dans le domaine. Xerox, Siemens, Infineon, Lucent Technologies, Hewlett-Packard et Philips emboîtent le pas, enfin STMicroelectronics lance un programme de recherche sur les cellules solaires organiques.

En regard du coût d'une chaîne de fabrication de composants électroniques organiques estimé à moins de 100 millions de dollars par la société Rolltronics comparé aux 2 milliards de dollars pour une chaîne complète de fabrication sur wafer silicium, l'investissement des entreprises dans ce domaine est évidemment compréhensible. Au-delà de l'aspect financier, il semble que l'avenir de l'électroluminescence se dessine autour des diodes organiques car elles permettent d'obtenir un large spectre de couleurs plus vives pour une consommation plus faible. En outre, le principal avantage des technologies organiques est dû à leurs propriétés mécaniques et à leur procédé de fabrication à faibles températures qui permettent de réaliser des composants sur des supports souples et légers. Tous ces éléments font des technologies organiques un support idéal pour le développement des applications comme l'affichage, l'électronique transportable et l'électronique souple. Par ailleurs, l'électronique organique est étudiée ou déjà utilisée pour la réalisation de transistors, de lasers, de cellules photovoltaïques, de capteurs chimiques ou encore dans des applications MEMS (Micro-ElectroMechanical System).

Actuellement, ce domaine est encore loin d'être bien maîtrisé scientifiquement et technologiquement. En effet, la conception, l'encapsulation et les dépôts sur grandes surfaces restent des défis technologiques majeurs qui s'opposent à toute production à bas coût. Une meilleure compréhension des phénomènes physiques pour les OLEDs et le faible rendement (5%) pour les OPVCs demeurent les points faibles de cette technologie. La compréhension des mécanismes de l'électroluminescence organique, notamment les paramètres qui influencent la distribution des charges dans les matériaux organiques, reste un sujet de recherche d'actualité. C'est dans ce cadre que se situe mon sujet de mémoire, qui a pour but de mieux comprendre le fonctionnement et les possibilités d'optimisation pour les OLEDs en

variant plusieurs paramètres qui ont un effet majeur sur la conduction et l'électroluminescence.

Ce travail sera composé de 3 chapitres.

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les matériaux organiques conducteurs. En effet, il s'agit d'un mémoire relatif au domaine de la microélectronique et il semble primordial de détailler les propriétés et les caractéristiques des matériaux organiques conducteurs. Après avoir abordé le principe général de fonctionnement des composants organiques, nous exposerons l'état de l'art de ces composants en reportant les résultats et les innovations récentes de la littérature.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons un modèle numérique qui a été récemment mis au point par Tutis *et al.* [4] et utilisé pour étudier un certain nombre de dispositifs réels. Ce modèle a pour but de développer une approche qualitative qui servira comme guide dans la prédiction des dispositifs performants. Nous décrivons aussi le modèle de dispositifs en bicouches.

Le dernier chapitre sera consacré à la simulation des composants choisis, nous aborderons l'influence des paramètres dans les caractéristiques électriques et les performances des OLEDs, notamment sur la recombinaison. La maîtrise des paramètres physiques, paramètres numériques du modèle ainsi que la stabilité des calculs nous permettra d'utiliser la prédiction comme étape primaire dans l'étude des performances de nos dispositifs et voir les améliorations apportées.

## References

- [1] J. Koenigsberger et K. Schilling, «On the conduction of electricity in solid elements and compounds. », *Ann. Physik*, (1910), 32, 179.
- [2] Kallmann , M. Pope, H. P et P.Magnante, «Electroluminescence in organic crystals. », *J. Chem. Phys.*, (1963), 38.
- [3] C.W. Tang et S. A. V. Slyke, «Organic electroluminescent diodes. », *Appl. Phys. Lett.*, (1987), 51, 12.
- [4] E. Tütis, M. N. Bussac, B. Masenelli, M. Carrard, and L. Zuppiroli, «Numerical model for organic light-emitting diodes. », *J. Appl. Phys* (2001), 89, 430.

# Chapitre I : Généralités sur les semi-conducteurs Organiques.

## I-1. Introduction.

La découverte du caractère conducteur des polymères (Fig.1. Conjugaison) en 1970 a suscité une réelle impulsion dans le vaste domaine de la microélectronique en offrant de nouvelles perspectives dans la réalisation de composants tout plastique bas coût. Ces dernières années ce nouveau domaine de recherche communément appelé "électronique plastique" a connu un essor considérable. Des écrans à base de diodes organiques électroluminescentes (OLED) intégrées dans des appareils photos numériques, auto-radio ou encore dans des rasoirs électriques ont déjà été commercialisés.

Nous présentons, dans ce chapitre, les mécanismes physiques de base régissant le fonctionnement des semi-conducteurs organiques. Nous nous concentrerons ensuite sur la physique des diodes électroluminescentes (injection et transport des porteurs, les phénomènes à l'interface métal/semi-conducteur, barrières de Schottky, tension de bandes plates) [1].

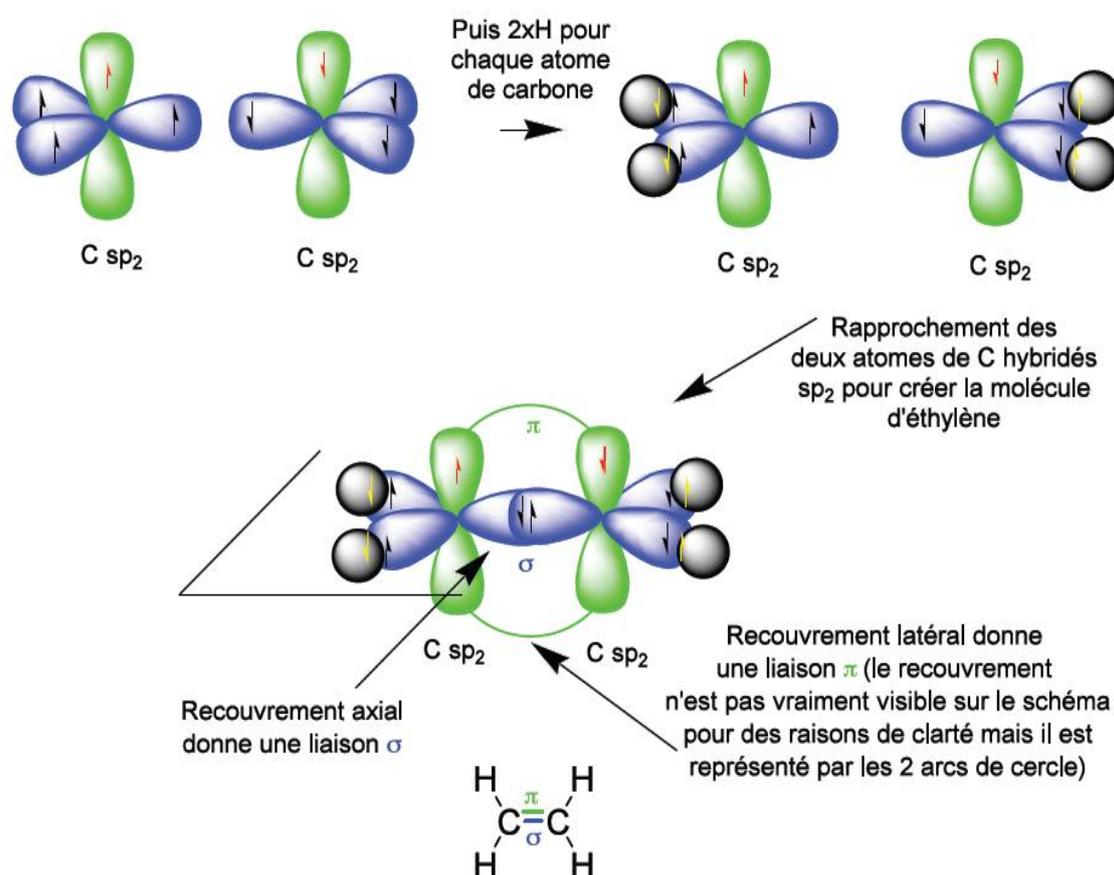


Figure 1: formation des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  dans la molécule d'éthylène [1].

## I-2. Le caractère semi-conducteur des matériaux conjugués.

L'appellation électronique organique recouvre deux types de composants, ceux à base de petites molécules et ceux à base de polymères. La différence entre ces matériaux se situe au niveau de la taille de la molécule. Un polymère est une macromolécule dont la structure se répète régulièrement en de longues chaînes constituées d'entités élémentaires, les monomères. Les petites molécules regroupent des oligomères qui ne sont constitués que de quelques monomères. Leur fonctionnement physique est le même, mais les méthodes de fabrication diffèrent [2].

### I-2-1. Définition

On définit un système conjugué comme un système présentant une alternance de liaisons carbone simples ( $\sigma$ ) et liaisons doubles ( $\sigma+\pi$ ). Si l'on parle en termes d'orbitales atomiques, c'est l'hybridation des orbitales  $2p_z$  du carbone (perpendiculaires à la liaison plane  $\sigma$ ) qui forme la liaison  $\pi$ . Les électrons  $\pi$  jouent un rôle majeur dans les systèmes conjugués puisque leur ionisation (éjection ou capture des électrons) est aisée. Au niveau moléculaire, les électrons peuvent être éjectés des plus hauts niveaux électroniques ( $\pi$ ) occupés de la molécule (HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital) ou capturés dans les plus bas niveaux électroniques ( $\pi^*$ ) inoccupés (LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La mesure par électrochimie des potentiels d'oxydation et de réduction de la molécule donne la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO. Ces positions sont aussi accessibles par modélisation moléculaire (Gaussian). La différence d'énergie HOMO-LUMO ( $\Delta E$ ) correspond aussi à la première transition optique  $\lambda_{0-0}$  de plus basse énergie pour la molécule. Cette donnée est aisément accessible sur le spectre d'absorption de la molécule en solution.

La délocalisation des électrons  $\pi$  confère au système des propriétés de polarisabilité et une rigidité augmentant avec la conjugaison. En effet, au fur et à mesure de l'allongement de la molécule, l'écart entre chacun des niveaux  $\pi$  (ou  $\pi^*$ ) diminue, et la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO diminue aussi. Cela explique le déplacement du maximum d'absorption vers le rouge lors de l'augmentation de la conjugaison. A la limite de la chaîne infinie, les orbitales sont si proches qu'elles forment une bande d'énergie. On parle alors de bande de conduction (BC, ensemble des orbitales  $\pi^*$ ) et de bande de valence (BV, ensemble des orbitales  $\pi$ ) séparées par une bande interdite d'énergie  $E_g$ . Le modèle des bandes permet alors d'expliquer les propriétés originales des systèmes conjugués en phase solide. Bien que les termes de HOMO et LUMO caractérisent la molécule isolée, il est

pourant d'usage d'employer ces termes en phase solide. Ainsi, même pour un solide, on appellera niveau HOMO, le niveau haut de la bande de valence et LUMO, le niveau bas de la bande de conduction. La largeur de la bande interdite du matériau,  $E_g$ , est l'énergie nécessaire pour former une paire électron-trou et sépare ces deux niveaux. La mesure du gap optique du matériau est un moyen d'estimer cette largeur de bande interdite.

Enfin, on considère que la position du niveau HOMO par rapport au niveau du vide correspond pour un solide à l'énergie d'ionisation  $I_p$ . De même, la position du niveau LUMO par rapport à celui du vide correspond pour un solide à l'affinité électronique  $A_e$ . En première approximation, on peut assimiler le gap  $E_g$  du matériau à la différence entre le premier potentiel d'oxydation  $E_{ox1}$  et le premier potentiel de réduction  $E_{red1}$  de la molécule, aux énergies de solvation de la molécule sous sa forme oxydée ( $S^+$ ) et réduite ( $S^-$ ) près, selon cette équation :

$$E_g = (E_{ox1} - E_{red1}) + (S^+ + S^-) \left( 1 - \frac{1-1/\epsilon_2}{1-1/\epsilon_1} \right) \quad (1)$$

Avec  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  les permittivités diélectriques du solvant et du matériau.

Pour les polymères conducteurs, la valeur d' $E_g$  ne peut être déduite de mesure optique ou électrochimique sur le précurseur, mais doit être déterminée sur le matériau lui même [3].

### I-2-2. Diagramme énergétique

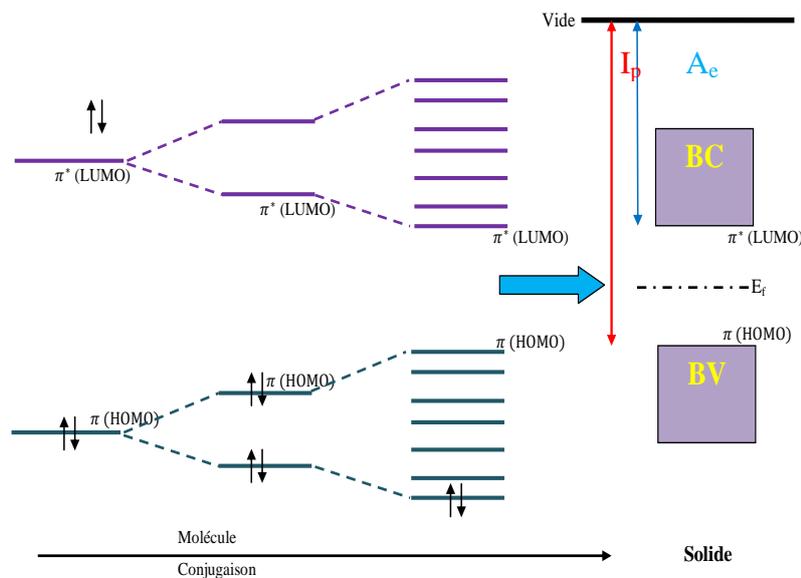


Figure 2 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires  $\pi$  obtenue suite à l'augmentation de la conjugaison,  $A_e$  : Affinité électronique,  $I_p$  : Potentiel d'ionisation [3].

La Figure 2 montre le diagramme des orbitales moléculaires  $\pi$  obtenu par l'allongement d'un système conjugué ou plus généralement par l'augmentation de la conjugaison suite aux interactions entre molécules (empilement dans un solide par exemple). Par la position relative des HOMO et des LUMO de matériaux organiques différents, il est possible de les classer comme donneur (D) ou accepteur (A) d'électrons. Une telle classification n'est pas à prendre comme un caractère intrinsèque du matériau mais vaut en comparaison par rapport à un autre. Un matériau est d'autant plus donneur (D) que son potentiel d'ionisation  $I_p$  est faible. Un matériau est d'autant plus accepteur (A) qu'il possède une grande affinité électronique  $A_e$ . D'un point de vue électrochimique, un donneur d'électron a typiquement un potentiel d'oxydation tendant vers des valeurs négatives, son niveau HOMO remonte et  $I_p$  diminue en valeur absolue. Un accepteur d'électron a typiquement un potentiel de réduction tendant vers des valeurs positives, son niveau LUMO descend et  $A_e$  augmente en valeur absolue. Pour l'effet photovoltaïque en structure bicouche, en plus du caractère donneur et accepteur, une conductivité de type p (conduction de trous dans la BV) pour le donneur et de type n (conduction d'électrons dans la BC) pour l'accepteur est nécessaire [3].

### **I-3 Les familles de molécules conjuguées**

On distingue généralement deux familles de matériaux conjugués : les polymères et les petites molécules. Bien que la structure chimique de ces deux types de molécules soit sensiblement différente, les propriétés expliquant les caractéristiques des composants organiques sont similaires pour les deux familles. Dans les deux cas, les matériaux organiques ont un avantage majeur : ils offrent, du moins en théorie, la possibilité de contrôler à volonté leurs propriétés optoélectroniques par la modification de leur structure chimique. Par exemple, l'ajout de groupes latéraux sur les atomes de carbone du monomère permet de modifier la distribution électronique du polymère, et donc ses propriétés (largeur de bande interdite, affinité électronique, etc.) [4]. Des groupes latéraux volumineux permettent de réduire les interactions entre les différentes chaînes, donc d'améliorer le rendement de photoluminescence.

#### **I-3-1. Les polymères**

Le Poly [(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)] ou PFO (Figure 3), est un exemple de polymère semiconducteur; il présente beaucoup d'intérêt pour la fabrication des OLED du fait de sa stabilité, son émission dans le bleu, la faible tension de fonctionnement et un

bon rendement des composants [5]. Une façon de contrôler la couleur émise par un polymère consiste à modifier la longueur de chaîne, c'est à dire le nombre de liaisons conjuguées [6] : en effet, plus la longueur de conjugaison est faible, plus la largeur de la bande interdite  $E_g$  augmente.

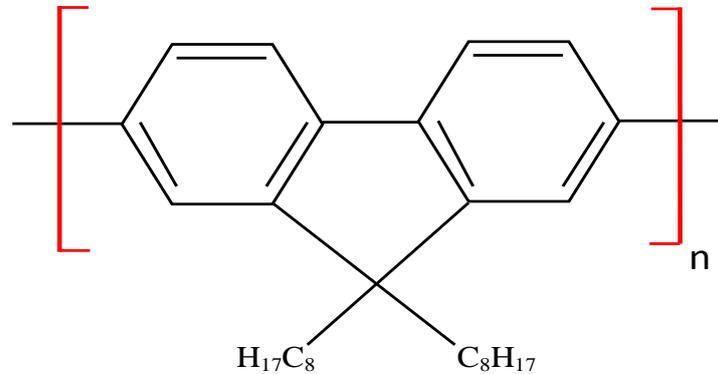


Figure 3: Structure chimique du poly [(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl)] ou PFO.

Les polymères tels que le PFO ne peuvent être évaporés : la fabrication des composants nécessite généralement un dépôt par voie humide. La méthode de dépôt à la tournette, souvent utilisée, ne permet cependant pas un contrôle fin (c'est à dire de l'ordre du nanomètre) de l'épaisseur des couches. Bien que des diodes électroluminescentes multicouches en polymère (OLEDs) aient été réalisées, la plupart de ces composants ne contiennent qu'une seule couche organique. En effet, le solvant utilisé pour le second polymère est susceptible de re-dissoudre le premier : cette limitation rend difficile l'optimisation des diodes électroluminescentes. Les matériaux organiques tendent à conduire préférentiellement les électrons ou les trous ; pour optimiser le rendement des composants il faut augmenter le taux de recombinaison des paires électron-trou loin des électrodes. Dans le cas contraire ils se désexcitent par effet Joule et ne produisent pas de lumière. C'est ici que réside l'intérêt d'utiliser deux ou plusieurs couches afin de créer un équilibre entre ces deux types de porteur. Les dépôts par voie humide présentent un grand intérêt pour une production industrielle car ils permettent de recouvrir de grandes surfaces par des techniques d'impression « au rouleau » relativement simples [1].

### I-3-2. Les petites molécules

Les petites molécules sont complémentaires des polymères, et sont parfois utilisées conjointement à ceux-ci dans des composants diodes électroluminescentes organiques [7]. Nombre d'entre elles se déposent par évaporation thermique sous vide. Cette méthode, bien que plus lourde à mettre en œuvre qu'un simple dépôt à la tournette, permet dans des conditions optimales de contrôler l'épaisseur des couches avec une précision de l'ordre du nanomètre. De plus, les structures multicouches sont faciles à réaliser par cette méthode, ce qui permet une optimisation des composants. La première diode électroluminescente organique à faible tension de fonctionnement (10 V) a été fabriquée par Tang et VanSlyke [8] qui ont utilisé le tri (8-hydroxyquinoline) d'aluminium (ou Alq<sub>3</sub>) comme matériau émetteur et transporteur d'électrons, et une couche de N, N'-diphényl-N, N'-bis (3-méthylphényl) 1,1'-biphényl-4,4'-diamine (ou TPD) comme matériau transporteur de trous (Figure 5).

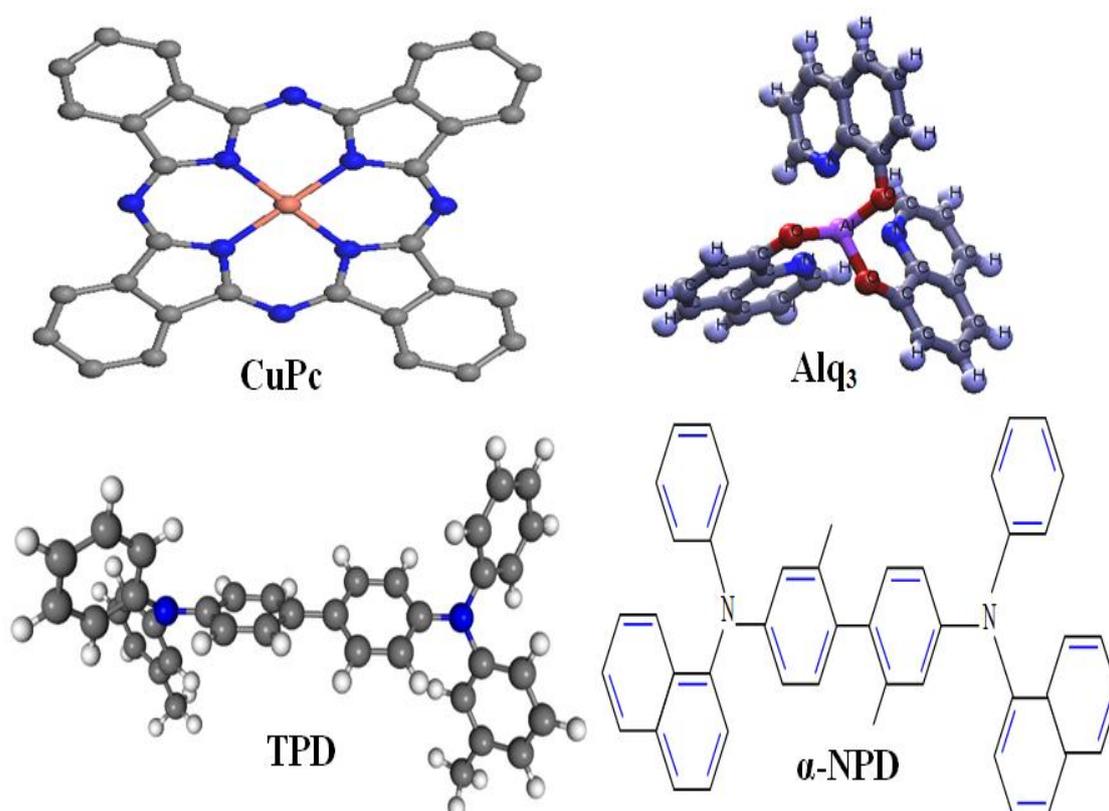


Figure 4 : Structure chimique des principaux matériaux organiques utilisés dans la fabrication des diodes.

Les petites molécules sont pour l'instant les plus utilisées dans la fabrication industrielle des OLEDs : la maîtrise des techniques d'évaporation sous vide et la possibilité de fabriquer des structures multicouches (notamment les structures PIN) sont à la base des différentes applications actuelles (écrans OLED, sources d'éclairage, afficheurs pour application dans l'automobile).

### I-3-3. Comparaison entre les deux familles des molécules conjuguées

Les composants OLEDs à base de polymères fonctionnent de la même manière que les OLEDs à base de petites molécules mais pour des tensions de 2 à 5V, inférieures à celles des composants moléculaires. Au lieu d'un dépôt sous vide, les polymères sont déposés par centrifugation sur l'ITO suivi de l'évaporation du solvant par chauffage. Ces méthodes de chimie par voie humide présentent un fort potentiel pour une fabrication faible coût, bien que la cathode métallique soit toujours déposée par évaporation sous vide. Pour les structures multicouches, il faut s'assurer que les solvants utilisés pour la seconde couche n'altèrent pas la première. Malheureusement, les OLEDs à base de polymères présentent un grand désavantage par rapport à celles à base de petites molécules : le contrôle de la composition du film et de l'uniformité de son épaisseur est plus difficile. Les OLEDs à base de polymères présentent dès lors une mobilité plus faible. L'épaisseur de ces couches organiques est souvent supérieure (quelques microns) à celle de la couche organique des OLEDs à base de petites molécules (1  $\mu\text{m}$ ).

Les OLEDs à base de petites molécules, meilleurs marchés, sont tout de même utilisées à plus grande échelle dans les diodes électroluminescentes [9].

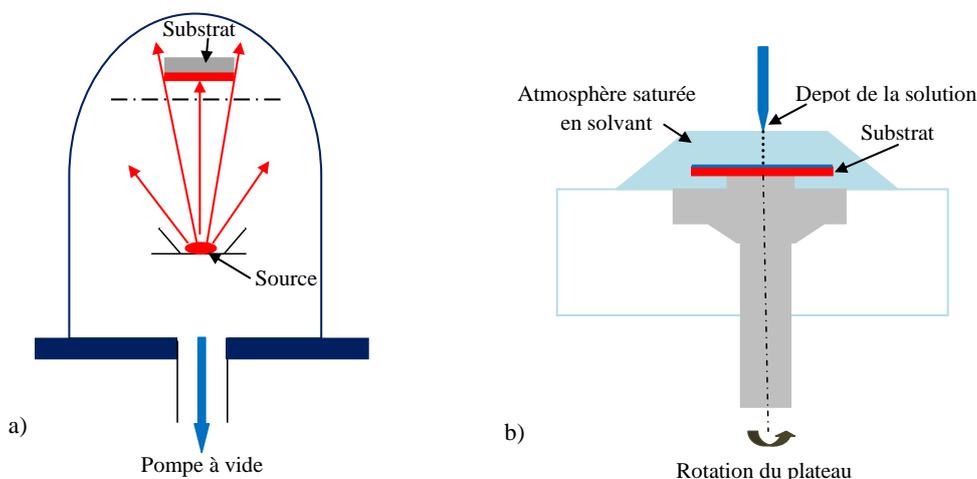


Figure 5 :(a) Evaporation sous vide de "petites molécules" et (b) Spin-coating de polymères.

#### **I-4. Les excitons dans les semi-conducteurs organiques**

La luminescence des matériaux organiques conjugués est due à la recombinaison radiative d'excitons singlets (fluorescence) ou d'excitons triplets (phosphorescence). L'exciton, qui est une quasi-particule non chargée, est formée d'une paire électron-trou liés par interaction coulombienne. Quand un électron est excité, il passe à un niveau d'énergie plus élevé et laisse à sa place un trou qui est une particule fictive avec une charge positive, résultant de l'absence de l'électron dans cette bande. Ainsi, l'électron et le trou sont liés par une force de Coulomb. L'exciton a une énergie légèrement inférieure à celle d'une paire électron-trou libre donnée par la somme des énergies des deux charges isolées. Cette différence est l'énergie d'interaction entre l'électron et le trou ; elle est appelée « énergie de liaison » et est de l'ordre de l'électron-volt dans les matériaux organiques [1].

Du fait du caractère aléatoire des déformations possibles des molécules, et donc de la dispersion des énergies des excitons, les spectres d'émission des matrices organiques sont généralement larges (largeur à mi-hauteur de l'ordre de 0,5 eV). Il existe deux types de modèles d'approximation concernant les excitons. La première, due à Frenkel, correspond aux cas où l'électron et le trou sont fortement liés, avec des énergies de liaison supérieures ou égales à  $\sim 1$ eV. Dans ce cas, ils tendent à être confinés dans un secteur autour d'un atome. Cette localisation de l'exciton implique que nous pouvons le considérer comme l'état excité d'un atome, qui peut se déplacer d'un atome à un autre à cause du recouvrement entre sites voisins. L'exciton de Frenkel est caractérisé par une distance électron-trou inférieure ou égale à la taille de la molécule.

Dans la seconde approximation due à Mott et Wannier, la paire électron-trou est liée par une faible énergie de liaison de l'ordre de 0,1eV. Alors, la distance moyenne entre la paire électron-trou est grande comparée à la taille de la molécule, ce qui lui permet de couvrir un domaine de plusieurs molécules (Figure 6). On considère que les excitons qui se créent dans les molécules organiques conjuguées à la base des diodes électroluminescentes organiques sont des excitons de Frenkel [10]. Leur désexcitation est à l'origine de la luminescence.

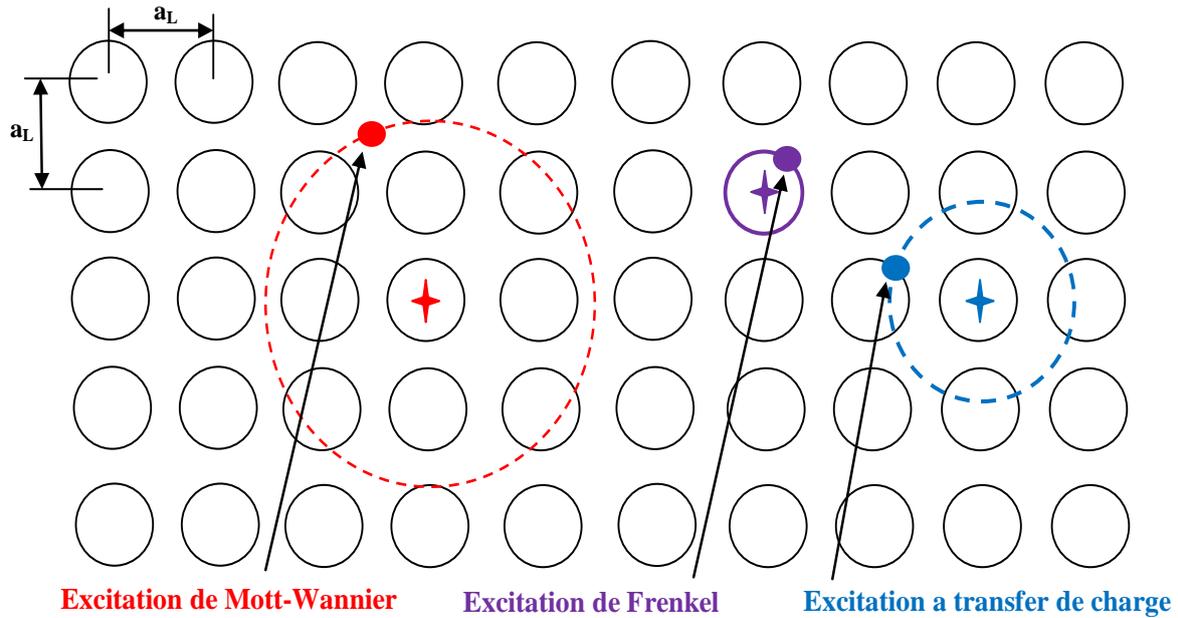


Figure 6 : Représentation schématique des différents types d'excitons.

Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, l'absorption de la lumière par le semiconducteur crée des excitons. Ils sont présents sous deux formes : les excitons de Wannier-Mott et les excitons de Frenkel. Un autre type d'exciton peut exister dans les structures organiques à savoir, l'exciton de transfert de charge (CT). Ce dernier est un cas intermédiaire entre les deux systèmes précédents. Il décrit un système où l'exciton est délocalisé à travers plusieurs unités de répétition d'un polymère en raison de leur nature anisotrope. La diffusion des excitons peut se faire par le mécanisme de Förster [11], une interaction de longue portée (1 à 10 nm) entre le dipôle de la molécule qui donne l'exciton et le dipôle de la molécule qui accepte l'exciton. Lorsque les deux dipôles entrent en résonance, la molécule donneuse émet l'énergie de l'excitation qui est ensuite absorbée par la molécule acceptrice pour générer un autre exciton. Ce mécanisme, appelé transfert d'énergie par résonance Förster (*Förster resonance energy transfer*), nécessite donc un bon recouvrement entre le spectre d'émission et le spectre d'absorption des matériaux considérés [12].

Si les molécules donneuse et accepteuse d'excitons sont voisines, le transfert de l'excitation se fait préférentiellement par transfert de charges. Ce mécanisme, dit de Dexter, est le résultat d'un échange d'électrons entre les molécules voisines (Figure 7). Il nécessite donc un bon recouvrement des fonctions d'onde de la molécule acceptrice et de la molécule donneuse.

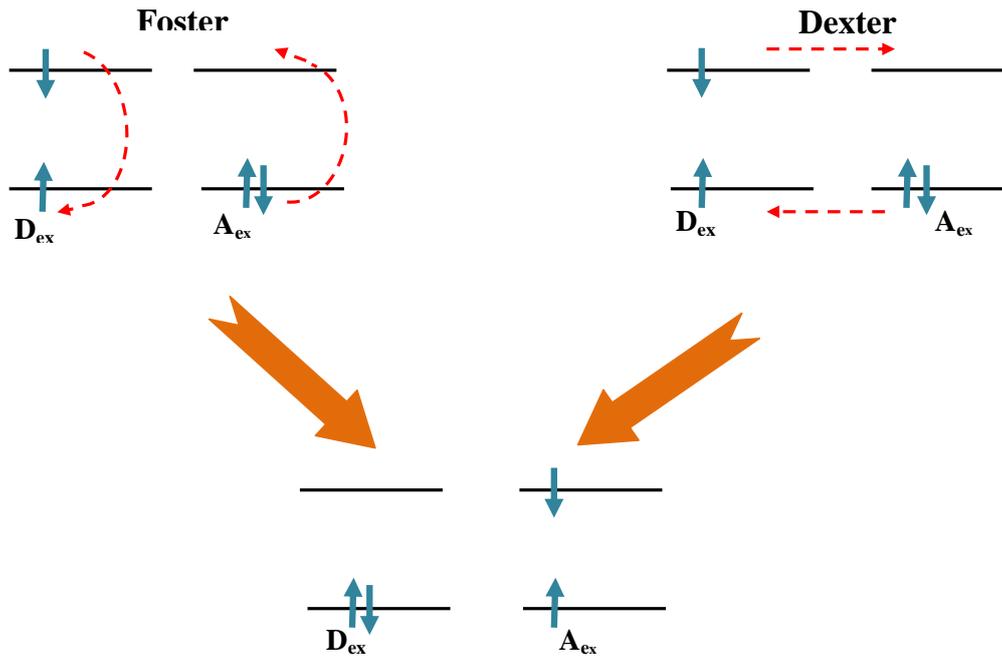


Figure 7. Diffusion des excitons, par le mécanisme de Förster (à gauche) et par le mécanisme de Dexter (à droite). Sur ce schéma, Dex désigne la molécule donneuse d'exciton et Aex la molécule acceptrice de l'exciton.

Ces deux mécanismes (Dexter et Förster) constituent les modes de diffusion des excitons dans les matériaux organiques. La distance moyenne parcourue par l'exciton avant de se recombiner est appelée la longueur de diffusion des excitons ; et la distance qui sépare l'électron du trou d'une même paire est définie par le rayon critique d'Onsager [13].

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT}$$

Avec

$e$ : charge élémentaire de l'électron,

$\epsilon_0$ : permittivité diélectrique du vide,

$\epsilon_r$ : permittivité relative du matériau,

$k$ : constante de Boltzmann et

$T$ : température.

$r_c$  est la distance pour laquelle l'énergie d'interaction coulombienne entre les deux charges est égale à l'énergie thermique  $kT$ . Comme dans les matériaux organiques  $\epsilon_r \approx 3$  à température ambiante,  $r_c$  est de l'ordre de 20 nm. La section efficace de capture étant définie par  $\sigma = \pi r_c^2$ , toute charge se trouvant dans la même sphère de Coulomb (de rayon  $r_c$ ) qu'une charge opposée peut former un exciton.

## I-5.L'électroluminescence des semi-conducteurs organiques

La première OLED, rapportée en 1990 par Burroughes et al [14], était composée d'un seul film de polymère pris en sandwich entre deux électrodes, dont l'une est transparente à 85% afin de permettre la transmission de la lumière. Malgré les progrès technologiques qui ont eu lieu depuis, ceci demeure la structure fondamentale des OLEDs. Le processus de fabrication commence par le dépôt d'un ou plusieurs film(s) organique(s) (constitué de polymère ou petites molécules) sur un substrat de verre revêtu d'une couche mince d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), matériau conducteur et transparent. Une électrode métallique est ensuite déposée par évaporation à travers un masque sur le film organique.

L'électrode supérieure est utilisée pour l'injection des électrons. C'est la raison pour laquelle les métaux utilisés pour cette électrode ont un faible travail de sortie. L'ITO assure l'injection des trous à travers l'interface ITO/organique. Lorsqu'une tension est appliquée entre les deux électrodes, le champ électrique résultant induit un courant bipolaire dans le film organique. La formation d'excitons et leur recombinaison radiative dans la couche organique mène à l'émission de lumière. La figure 8 illustre les principaux processus physiques régissant le fonctionnement d'une OLED en polarisation directe.

- (a) L'injection des électrons (de la cathode) et des trous (de l'anode) se produit à travers l'interface électrode/organique vers la couche organique de polymère.
- (b) Le transport des porteurs de charges se produit par diffusion et dérive vers l'électrode opposée sous l'influence du champ électrique.
- (c) Formation d'excitons et recombinaison (paires électron/trou singulets ou triplets).
- (d) Certains excitons se recombinent par émission de photons, dont une partie est extraite du dispositif.

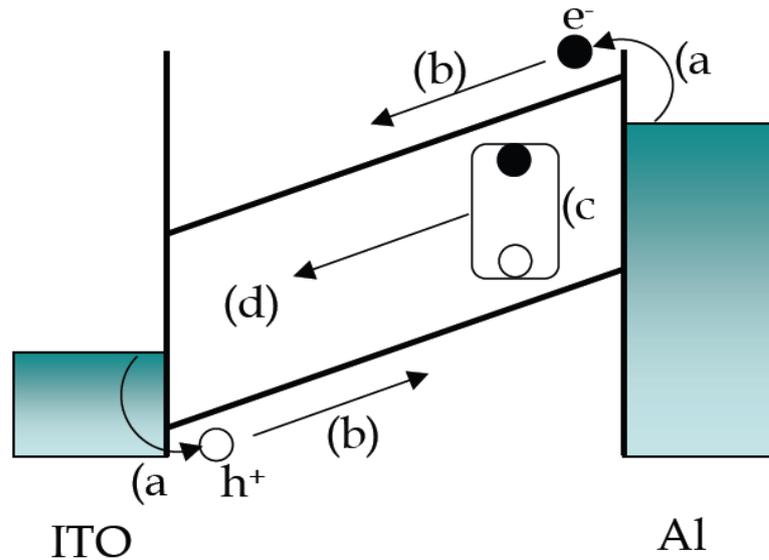


Figure 8. Schéma des principaux processus physiques régissant le fonctionnement d'une OLED [1].

### I-5-1. Injection des porteurs de charge.

#### Interface métal – polymère.

Il est intéressant de rappeler que les métaux et les polymères, en absence de contact, ont une énergie relative déterminée, pour les premiers, par la fonction de travail (différence énergétique entre le niveau de Fermi et le vide) et pour les seconds, par l'électroaffinité et le potentiel d'ionisation. Selon la concentration de défauts et donc du dopage du polymère, les OLEDs à base de polymères peuvent être décrits comme des dispositifs Métal – Semi-conducteur – Métal (MSM) ou Métal – Isolant – Métal (MIM). L'interface entre le métal et le semi-conducteur est différente dans des dispositifs dopés ou non dopés [9].

#### ✓ Dans des dispositifs à polymère dopé (MSM).

Les polymères conjugués dopés (avec des atomes, molécules ou sels) qui présentent une grande concentration de porteurs peuvent être décrits comme des semi-conducteurs de type p. Le système électrode (métal) – polymère dopé est comparable à une jonction de Schottky entre un métal et un semi-conducteur classique.

Dans de tels dispositifs à l'équilibre, lorsque le semi-conducteur est connecté à un métal, les porteurs de charge (ici de type « p ») diffusent sous l'effet d'une force de diffusion (due à la différence entre le potentiel d'ionisation du semi-conducteur et la fonction de travail du métal) dérivant d'un certain potentiel de diffusion. En effet, un échange de trous va se faire

au détriment du semi-conducteur. A chaque fois qu'un trou de la bande de conduction du semiconducteur passe dans le métal, il en résulte une charge négative à l'interface. Le potentiel du semi-conducteur va donc diminuer au voisinage du contact, tandis que le métal se chargera positivement. A une grande distance d'interface, le semi-conducteur n'est pas altéré par ce qui se passe au niveau du contact. Cela revient à dire que dans une zone finie, le niveau du bas de la bande de conduction (et du haut de la bande de valence) s'incurve partant du niveau  $E_c$  pour atteindre le niveau de Fermi du métal. Dans tout ce domaine il y aura un appauvrissement en trous entraînant la création d'une zone de déplétion. Comme la concentration en trous est une fonction croissante de  $x$ , un champ électrique dérivant d'un potentiel de contact se crée simultanément dans la jonction. Le processus de migration des trous se poursuit jusqu'à le potentiel de diffusion soit équilibré par le potentiel de contact. Ce processus prend place aux deux extrémités du polymère [9].

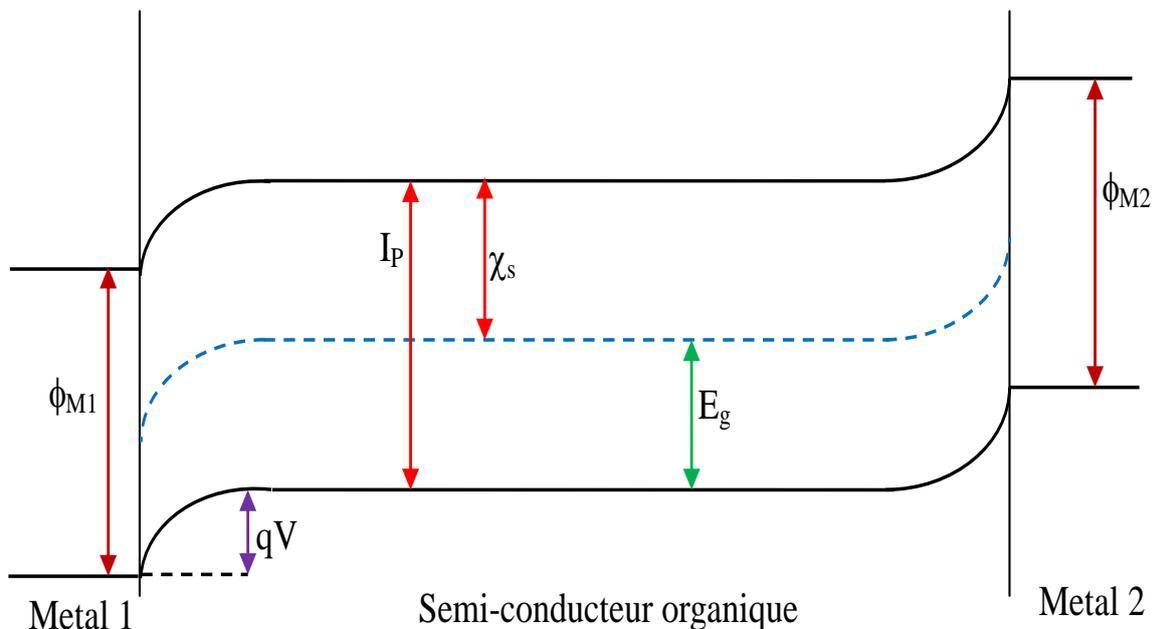


Figure 9 : Jonction métal-semiconducteur-métal.

Plus le polymère est dopé, plus ce dernier présentera une jonction abrupte au contact du métal et une zone de déplétion étroite. Inversement, si un polymère est très faiblement dopé, la déplétion se fera sur une grande distance et la courbure peut devenir presque imperceptible. L'utilisation de polymères dopés dans la couche active permet d'améliorer drastiquement la conductivité en augmentant le nombre de porteurs.

Malheureusement, le processus d'électroluminescence est défavorisé suite à la présence de dopants qui introduisent des niveaux électroniques au cœur de la bande interdite. En effet, la

présence de sites extrinsèques dans la bande interdite empêche l'exciton de passer directement du niveau excité au niveau fondamental en émettant une lumière dont la longueur d'onde correspondrait à l'énergie de la bande interdite. Or, pour émettre une lumière dans le visible, les polymères doivent présenter des bandes interdites dont la largeur est supérieure à 2 eV. C'est pourquoi récemment, des systèmes non dopés ont été développés.

✓ **Dans des dispositifs à polymère non-dopé.**

Un polymère, non dopé et à faible concentration de défauts intrinsèques, compris entre deux électrodes, peut être décrit comme une structure MIM. On se retrouve dans la situation extrême du cas faiblement dopé de ci-dessus.

En raison du manque de charges au sein d'un polymère non dopé, la zone de charges d'espace et le champ électrique en résultant, qui entraînaient la courbure des bandes d'énergie dans un polymère dopé, ne peuvent pas se produire. Ce sont dès lors les conditions de bandes rigides qui sont postulées.

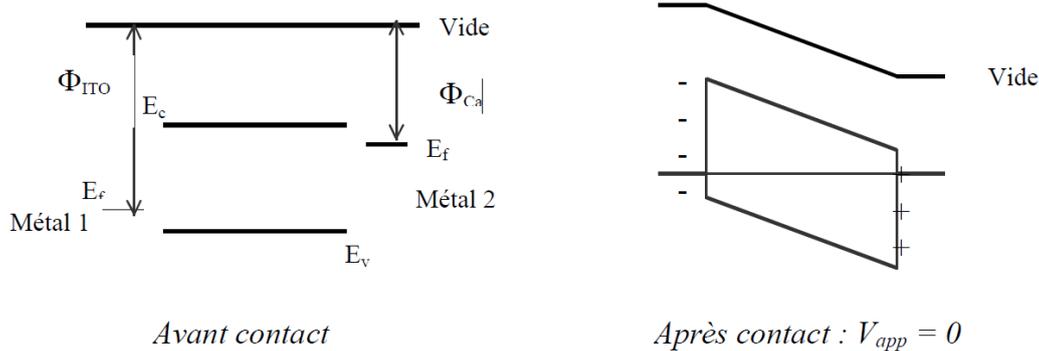


Figure 10 : Diagramme des bandes, Avant et Après contact [9].

Lorsque le dispositif est mis ensemble, les deux métaux avec des niveaux de Fermi différents sont en contact. Il existe alors un potentiel de diffusion dû à la différence de leurs fonctions de travail ( $\phi_{ITO} = 4.8$  eV et  $\phi_{Ca} = 2.8$  eV) qui entraîne la migration des électrons du métal 2 vers le métal 1. Par ce mouvement de diffusion des électrons, la région de surface du premier métal se charge négativement et celle du second métal positivement. Il se crée simultanément un champ électrique (de contact) dans le polymère s'opposant au transfert d'électrons par diffusion. La migration des électrons se produit jusqu'à ce que le potentiel de diffusion soit contrebalancé par le potentiel dérivant du champ électrique de contact ; ce qui revient à dire que les niveaux de Fermi s'égalisent.

En accord avec la loi de Poisson illustrée ci-dessous, le potentiel dans le polymère évolue de manière linéaire en absence de charge :

$$\frac{d^2V}{dz^2} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2)$$

Avec  $\rho$ , la densité de charge. [9]

### b) Potentiel interne ( $V_{bi}$ ).

Ce potentiel de contact ( $V_{bi}$ ), résultant de la différence significative entre les fonctions de travail, est responsable d'un seuil de potentiel qu'il faut appliquer pour que le passage du courant et de l'émission de lumière soient possibles. Ceci est illustré sur la figure suivante obtenue suite à nos calculs présentés dans le chapitre 3 :

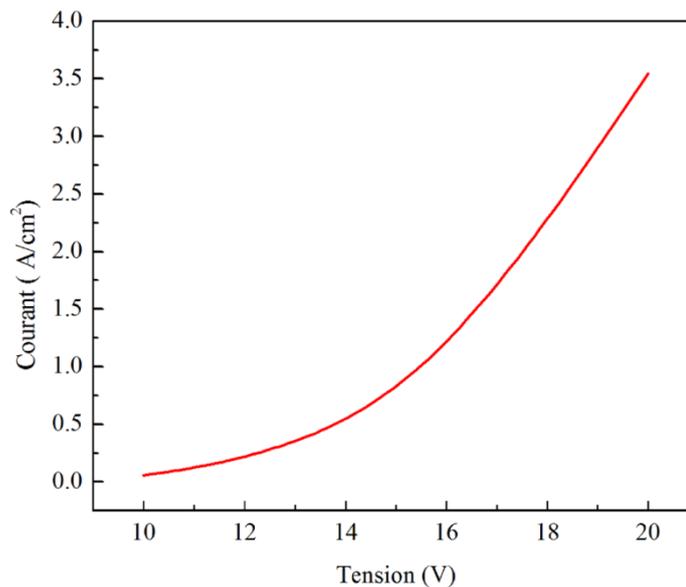


Figure 11: Caractéristique I-V d'une diode électroluminescente organique.

$V_{bi}$  est égal, si le transfert de charges entre le métal et les niveaux électroniques intrinsèques ou extrinsèques du polymère est négligeable, à la différence entre les fonctions de travail des électrodes:

$$V_{bi} = W_2 - W_1$$

Avec  $W_1$ ,  $W_2$  : les fonctions de travail de l'anode et la cathode.

Ce seuil résulte de la présence de ce champ interne qui modifie considérablement les caractéristiques opérationnelles de la diode. En effet, pour une polarisation dans le sens direct inférieure au  $V_{bi}$ , le champ électrique présent au sein du polymère s'oppose au passage du courant. Il faut appliquer une tension supérieure à ce  $V_{bi}$  pour favoriser le transfert des charges ainsi que le passage des électrons dans la bande de conduction et le passage des trous dans la bande de valence (voir mécanismes d'injection de charges au point suivant).

La figure ci-dessous représente le diagramme d'énergie des électrons dans une structure métal – polymère – métal :

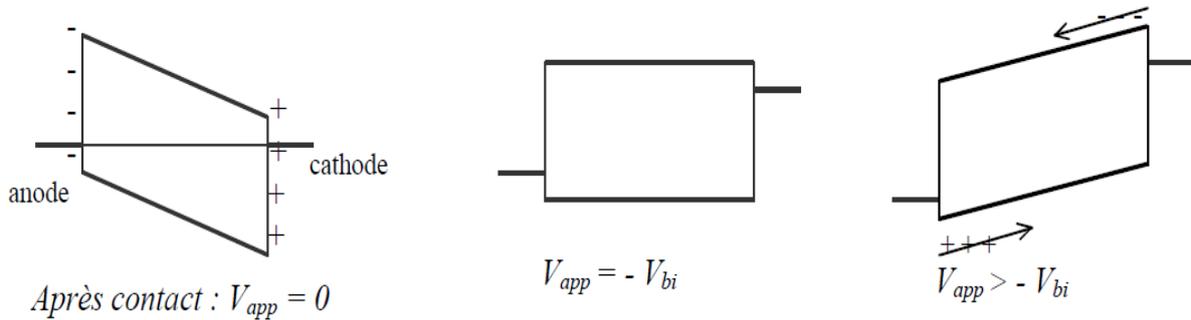


Figure 12 : différents cas pour  $V_{bi}$  [9].

Une accumulation de charges aux interfaces, la formation d'un dipôle à l'interface ou une réaction chimique peuvent modifier le champ interne de telle sorte qu'il ne soit plus égal à la différence des fonctions de travail. Mais, quoiqu'il arrive, lorsque les fonctions de travail sont différentes, un certain potentiel interne subsiste.

**c) Barrière de potentiel à l'injection.**

Le modèle idéal de Schottky qui s'applique dans le cas d'absence d'interactions entre le polymère et l'électrode en contact décrit une barrière énergétique à l'injection d'électrons (trous) à l'interface électrode – polymère égale à

$$\Phi_e(t) = | E_c(v) - W | \text{ avec } E_v, \tag{3}$$

le potentiel d'ionisation (énergie requise pour extraire un électron du niveau HOMO)  $E_c$ , l'électroaffinité (énergie gagnée pour accepter un électron du niveau LUMO),  $W$ , la fonction de travail des électrodes.

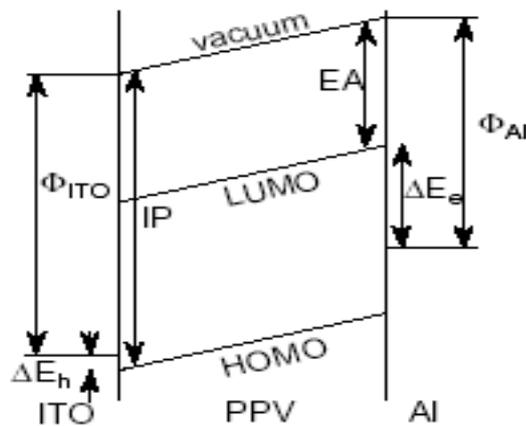


Figure 13 : Barrières de Schottky aux interfaces [9].

Ce modèle idéal de Schottky correspond parfaitement aux résultats trouvés pour les diodes utilisant du PPV non dopé comme couche active. Cette barrière Schottky de potentiel aux interfaces détermine les propriétés de l'injection de charges au sein du polymère.

Il est maintenant intéressant de souligner que les diodes électroluminescentes organiques se différencient de leur homologue minéral par les matériaux utilisés mais surtout par leurs principes opérationnels. Les propriétés électroluminescentes des LEDs inorganiques sont dues à la jonction de deux semi-conducteurs minéraux dopés différemment, l'un de type p et l'autre de type n. En contraste, les OLEDs qui utilisent des polymères non dopés et isolants présentent des propriétés électroluminescentes dues à l'utilisation d'électrodes asymétriques : une capable d'émettre que des trous et l'autre que des électrons ; ceci en raison de leurs fonctions de travail respectives [9].

### I-5-2. Mécanismes d'injection à l'interface métal / semi-conducteur.

#### a)- Description.

L'étude des interfaces métal / semi-conducteur inorganique est abondamment traitée dans la littérature [15]. Les principaux mécanismes d'injection des porteurs de charges en présence d'une barrière de potentiel sont illustrés sur la **figure 14**.

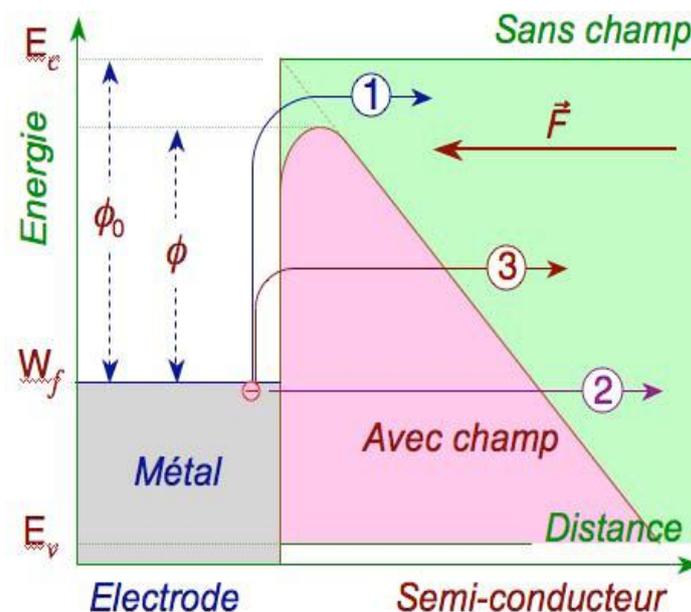


Figure 14. Représentation schématique des mécanismes d'injection des électrons d'un métal vers un semiconducteur organique. (1) émission thermoionique, (2) émission de champ ou injection tunnel, (3) émission thermoionique assistée par le champ électrique (d'après cours Pierre Destruel) [1].

Fowler et Nordheim [11] ont étudié l'injection des porteurs de charge par effet tunnel à travers une barrière de potentiel triangulaire. L'effet de la force image et la contribution des porteurs chauds sont négligés. Les auteurs ont montré que la densité de courant à travers l'interface métal/semi-conducteur est alors donnée par la relation (4) :

$$J_{FN}(F) = BF^2 \exp \left[ -\frac{4(2m^*)^{1/2} \phi_0^{3/2}}{3heF} \right] \text{ avec } B = \frac{e^3}{16\pi^2 \hbar \phi_0} \quad (4)$$

Avec

F : champ électrique à l'interface,

$m^*$  : masse effective du porteur de charge dans le semi-conducteur,

e : charge élémentaire de l'électron,

$\hbar = h/2\pi$  constante de Planck réduite,

$\phi_0$  : hauteur de la barrière.

Dans le cas des électrons, la hauteur de la barrière est donnée en première approximation par  $\phi_e = W_{cathode} - \chi$  pour les électrons et  $\phi_t = I_p - W_{anode}$  pour les trous, W étant le travail de sortie de l'électrode et  $\chi$  et  $I_p$  étant respectivement l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation du semi-conducteur. Dans le mécanisme de l'émission thermoïonique, on néglige l'effet tunnel. L'émission des charges est fortement dépendante de la température, et la densité de courant est donnée par la relation (5) :

$$j_{sat} = A^* T^2 \exp \left( -\frac{\phi_0}{kT} \right) \text{ avec } A^* = \frac{em^* k^2}{2\pi^2 \hbar^3} \quad (5)$$

Avec

$A^*$  : constante effective de Richardson,

$k$  : constante de Boltzmann,

$T$  : température.

L'équation (4) ne prend pas en compte l'effet Schottky, à savoir la diminution de la hauteur de la barrière causée par l'effet de force image en présence d'un champ électrique. A une distance de l'interface métal / semi-conducteur, l'énergie potentielle d'un porteur mesurée par rapport au niveau de Fermi du métal est donnée par la somme du potentiel image et du potentiel externe, soit:

$$E_p(x) = \phi_0 - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} - eF_x \quad (6)$$

La figure 15 illustre l'émission thermoïonique assistée par le champ électrique. Le calcul de la dérivée de  $E_p(x)$  permet de démontrer aisément que le maximum de la barrière se trouve à la distance  $x_m$  de l'interface métal / semi-conducteur :

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r F}} \quad (7)$$

La hauteur effective de la barrière est diminuée de la valeur  $\Delta\phi_0$

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (8)$$

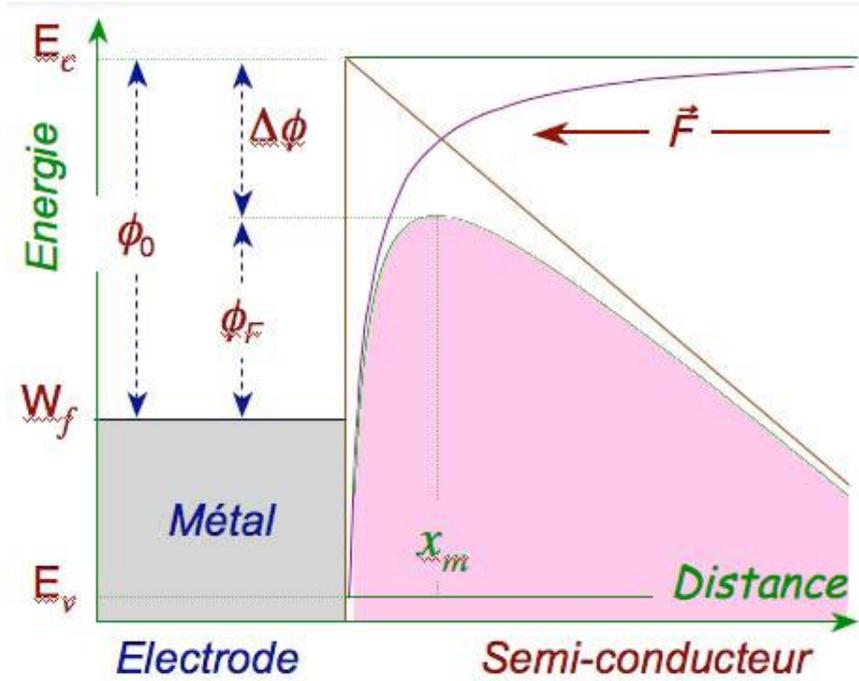


Figure 15. Emission thermoïonique assistée par le champ électrique. L'origine des énergies est prise au niveau de Fermi de l'électrode [1].

La densité de courant dans le modèle Richardson-Schottky est donc obtenue en remplaçant  $\phi_0$  par  $(\phi_0 - \Delta\phi)$  dans l'équation (4), ce qui donne :

$$J_{rs} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_0 - \beta\sqrt{F}}{KT}\right) \quad \text{avec} \quad \beta = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (9)$$

Par ailleurs, les courants mesurés sont beaucoup plus faibles que ceux prévus par la théorie. De nombreuses expériences ont mis en évidence une dépendance de la densité de courant avec la température [16, 17]. Des publications récentes [18-21] attribuent l'injection des porteurs à une combinaison des mécanismes d'émission de champ et d'émission thermoïonique. A champ électrique faible et à température élevée, l'émission thermoïonique est généralement considérée comme le mécanisme dominant. Au contraire, lorsque le champ électrique appliqué est élevé, les porteurs seraient injectés essentiellement grâce à l'effet tunnel puisque l'épaisseur de la barrière décroît lorsque l'amplitude du champ électrique augmente. En réalité, ni le modèle de Fowler-Nordheim [22], ni celui de Richardson-Schottky

ne peuvent être appliqués de manière générale aux diodes électroluminescentes organiques. Ces modèles correspondent en effet à des contacts idéaux pour lesquels le semi-conducteur a la même structure en surface que dans le volume. De plus, ils ne sont valables en toute rigueur que pour des semi-conducteurs cristallins, pour lesquels la notion de bandes d'énergie est adaptée. Dans les semi-conducteurs organiques, les interactions électron-réseau et/ou électron-électron peuvent remettre en cause le modèle à un seul électron.

Pour modéliser correctement l'injection des porteurs dans ces composants, il faut donc prendre en compte :

- ✓ Les effets du désordre,
- ✓ Le mode de transport par sauts,
- ✓ La distribution dans l'espace des sites disponibles pour le saut,
- ✓ La distribution en énergie de ces sites.

C'est ce qu'ont fait, d'une part Gartstein et Conwell [23, 24], et d'autre part l'équipe de Arkhipov [25]. La différence entre ces deux modèles est la suivante : contrairement au modèle de Conwell, le modèle de Arkhipov établit une distinction entre le premier saut (de l'électrode vers le semi-conducteur) et les sauts ultérieurs (à l'intérieur du semi-conducteur). La barrière de potentiel à franchir lors de ce premier saut est en effet plus grande.

#### ***Le modèle de Arkhipov :***

La relation (6) permet de calculer, pour un matériau organique caractérisé par  $\epsilon_r$  de l'ordre de 3, la distance entre l'interface et le maximum de la barrière ; elle varie entre 1nm et 3,2nm pour une valeur de champ électrique comprise entre  $10^5$  V/cm et  $10^6$  V/cm. La distance entre deux sites de sauts étant de l'ordre du nanomètre [25], la barrière de potentiel ne peut être franchie en un seul saut. Le franchissement de la barrière est donc un processus en plusieurs étapes, dont la première est primordiale (Figure 16).

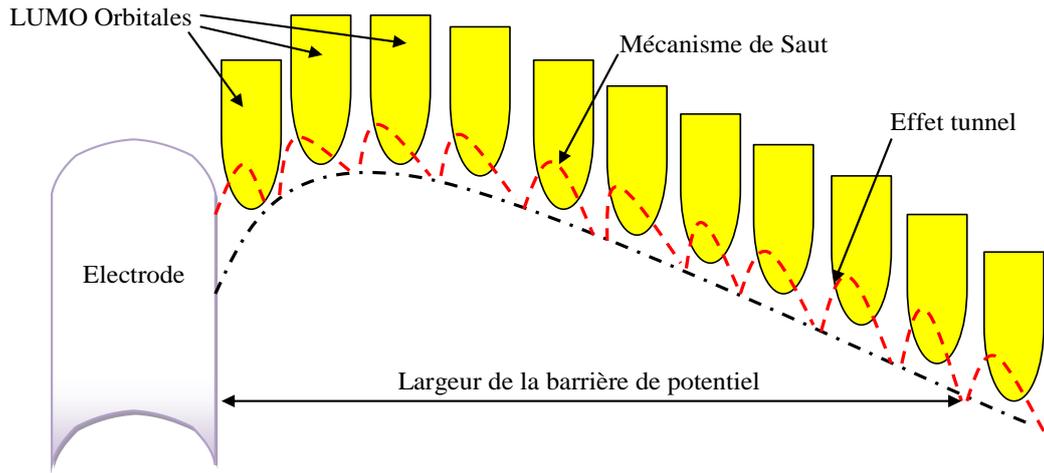


Figure 16. Mécanisme de l'effet tunnel à l'électrode responsable de l'effet de charge d'espace à l'intérieur de la couche Alq3, en particulier à basse tension.

La fréquence des sauts entre différents sites est donnée par la relation de Miller-Abrahams :

$$\mathbf{v}(E, E', r) = \mathbf{v}_0 \exp(-2\gamma r) \mathbf{Bol}(E, E')$$

$$\text{Avec } \mathbf{Bol}(E, E') = \exp\left(-\frac{E-E'}{KT}\right) \quad \text{Si } E' > E \quad (10)$$

$$\text{Et } \mathbf{Bol}(E, E') = 1 \quad \text{Si } E' < E \quad (11)$$

$E$  et  $E'$  sont les énergies des sites initial et final respectivement,

$r$  est la distance séparant les deux sites,

Le facteur  $v_0$  est la fréquence à laquelle le porteur tente de quitter le site qu'il occupe,

$1/\gamma$  représente la localisation du porteur,

$K$  est la constante de Boltzmann,

$T$  est la température.

En cherchant une condition permettant de maximiser, Arkhipov [26] démontre que l'énergie d'un porteur de charge dans le semi-conducteur organique est donnée par :

$$E(x) = \chi - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r} - eF_x - F_{tr} \quad (12)$$

Où  $\chi$  est la distance séparant le porteur de charge de l'interface après ce saut et dépend uniquement des caractéristiques du semi-conducteur organique.

Deux cas de figures peuvent se présenter selon que le porteur de charge doive ou non acquérir de l'énergie pour sauter de l'électrode vers le semi-conducteur. Dans le premier cas, le premier saut est le facteur limitant le courant d'injection. Après ce saut, le porteur peut soit revenir dans l'électrode, soit sauter vers d'autres sites dans le semi-conducteur. La densité de courant injectée s'écrit alors :

$$j = e \int_a^{+\infty} dx_0 \int_{-\infty}^{+\infty} dE' V(0, E', x_0) w_{esc}(x_0) g[E(x_0)] \quad (13)$$

Avec

a: distance minimale entre l'électrode et un site où le porteur peut sauter,

$x_0$ : distance à laquelle se trouve le porteur après son premier saut,

$w_{esc}$ : probabilité que le porteur parvienne à s'échapper de l'électrode,

$g(E)$ : densité d'états localisés dans le semi-conducteur.

Dans le deuxième cas, les porteurs de charges occupent au cours de leurs sauts successifs des sites dont l'énergie est de plus en plus faible. Tous les sites proches de l'interface, dont l'énergie est plus faible que le niveau de Fermi du métal sont donc occupés et un quasi-niveau de Fermi apparaît dans le semi-conducteur. La limitation du courant injecté vient alors de l'engorgement des sites proches de l'interface.

Ce modèle, contrairement aux modèles de Fowler-Nordheim et de Richardson-Schottky, prend en compte le désordre existant dans les semi-conducteurs organiques et son effet à la fois sur la distribution des niveaux d'énergie et sur le mode de transport des porteurs de charges (transport par sauts). Il fait également apparaître la dépendance du courant avec la température et le champ électrique, sans exclure aucun des deux phénomènes. Il permet enfin de justifier l'existence d'un courant contraire dirigé du semi-conducteur vers l'électrode.

### b)- Optimisation de l'injection de charges

#### ➤ Choix des électrodes :

Le choix d'électrodes possédant des fonctions de travail adaptées aux positions des bandes de valence et de conduction du polymère est crucial.

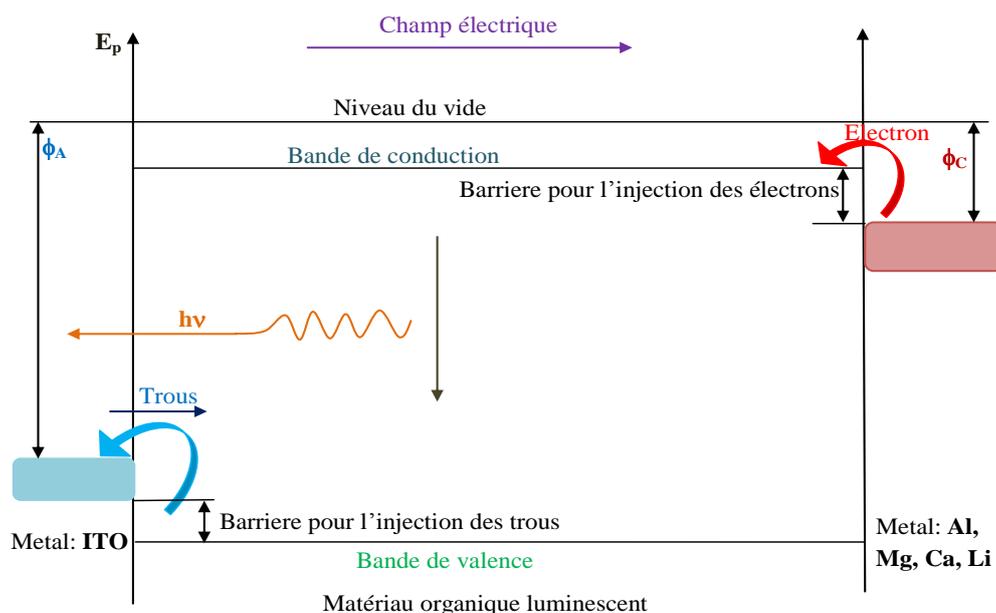
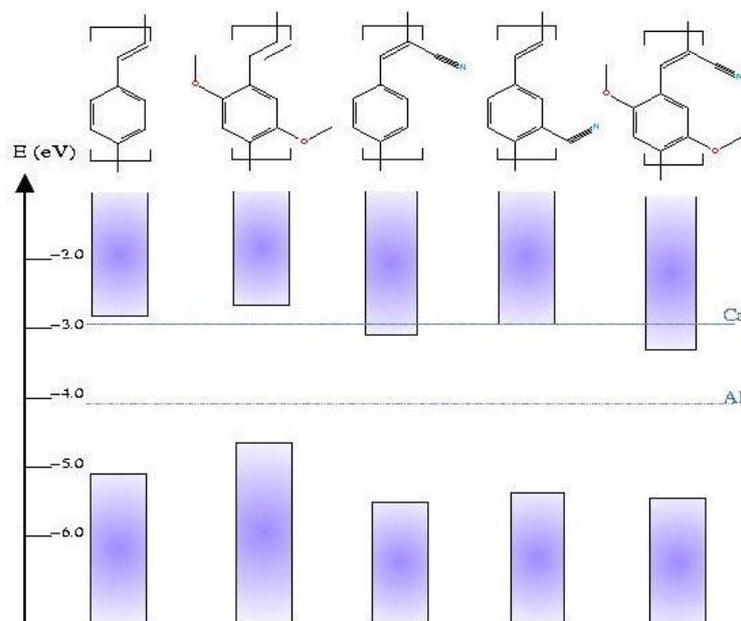


Figure 17: Choix des électrodes.

L'anode, injectrice de trous, doit présenter une fonction de travail proche de l'énergie du sommet de la bande de valence (niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), correspondant au potentiel d'ionisation.

En effet, il est important de minimiser la barrière énergétique, ce qui facilite ainsi l'injection de trous. Cette barrière est directement liée à la tension qu'il est nécessaire d'appliquer aux bornes de la diode pour permettre son fonctionnement. Toutefois, l'injection spontanée de trous (électrons) entraînerait un fonctionnement anarchique de la diode et doit être alors évitée. Pour ce faire, le potentiel de l'anode (cathode) doit toujours rester supérieur (inférieur) au niveau du sommet de la bande de valence [9].

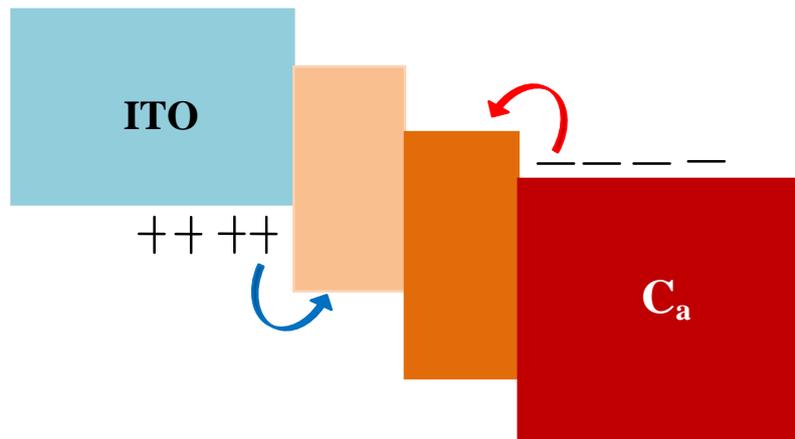
- Le greffage de petites molécules ou d'oligomères à la surface de l'ITO permet d'améliorer l'injection de trous et de diminuer le voltage nécessaire au fonctionnement. Il a été suggéré que le dipôle introduit par la fonction chimique assurant le greffage crée un champ supplémentaire à l'interface favorisant l'injection.
- Des substituants peuvent être ajoutés sur le squelette aromatique du polymère et peuvent modifier, en fonction de leur nature, la position des bandes de valence et de conduction, ainsi que la largeur de la bande interdite et peut donc accroître l'efficacité de l'injection des électrons dans la bande de conduction.



**Figure 18** : Présence de substituants [9].

➤ Structure bicouche :

Dans une structure à couche organique simple, bien que les niveaux d'énergie de la cathode et de l'anode soient déjà bien ajustés aux niveaux moléculaires de la couche organique, une structure bicouche permet d'obtenir un meilleur équilibre en optimisant les niveaux d'énergie entre l'anode et la couche conductrice des trous et entre la cathode et la couche de transport des électrons. L'injection des porteurs et leur transport sont améliorés.



**Figure 19:** Illustration de la structure bicouche.

La structure bi-couche permet aussi l'accumulation de charges à l'interface des deux couches organiques actives, facilitant ainsi l'injection.

➤ Structure multi-couches :

L'utilisation, comme électrode injective, d'une couche supplémentaire de polymère conducteur (polypyrrole, dérivés du polythiophène, polyaniline, ..) dont la fonction de travail peut être ajustée en jouant sur le taux de dopage permet de réduire la barrière de potentiel.

Ces groupes manifestent une bonne stabilité dans l'environnement et améliorent, non seulement les performances d'émission, mais aussi la durée de vie des LEDs organiques [9].

➤ Contrer le dopage spontané :

Une autre difficulté réside dans le fait qu'il faut éviter le dopage spontané des polymères par les électrodes, responsable de la perte des propriétés de luminescence. Or les métaux alcalins utilisés comme cathode donnent lieu lors de l'injection des électrons à une migration de cations métalliques dans le matériau, le rendant par là même conducteur électrique par dopage de type n. Le calcium, souvent utilisé en raison de son bon rendement, est un cas un peu limite.

Lorsque la couche organique est posée sur la cathode en présence d'oxygène ou d'eau, une réaction chimique peut se dérouler et donner naissance à une couche d'oxyde. La présence de cette faible couche d'oxyde de calcium entre le polymère et la couche métallique est un élément favorable puisqu'elle crée une barrière au dopage. L'aluminium bien que moins efficace que le calcium, suite à sa fonction de travail plus importante, est un compromis intéressant compte tenu de sa meilleure stabilité à l'air. Mais des liaisons Al-polymère ont été mises en évidence par XPS et celles-ci peuvent dégrader la surface en détruisant localement la conjugaison [9].

➤ Diminution de la tension de seuil :

Certaines molécules (surtout l'oxygène et l'eau), absorbées à la surface, peuvent intensivement interagir avec le polymère et entraîner une réaction chimique à l'interface. Il a été découvert que ces états de surface, ainsi que certaines couches isolantes, réduisent le potentiel nécessaire pour que l'électroluminescence débute. En effet, le champ appliqué sur l'électrode se propage dans l'isolant et réduit l'épaisseur de la barrière métal-isolant. Les électrons du métal peuvent alors traverser cette barrière par effet tunnel, du niveau de Fermi du métal vers le bas de la bande de conduction de l'isolant, et remplir tous les états de surfaces non occupés à l'interface isolant-semi-conducteur. La présence de charges dans l'isolant induit une courbure de bande aux interfaces, et un abaissement de la barrière Schottky.

➤ Utilisation d'une couche d'injection

Des couches intermédiaires peuvent être utilisées pour améliorer l'injection des porteurs de charges aux interfaces métal/semi-conducteur organique.

Ainsi, il a été montré que la phthalocyanine de cuivre (CuPc) favorisait l'injection de trous dans le  $\alpha$ -NPD et le TPD avec une électrode d'ITO [26].

De même, une fine couche isolante (0,6nm) de LiF déposée entre une cathode d'aluminium et un film d'Alq3 améliore l'injection des électrons [27].

Les porteurs de charges peuvent en effet passer dans le semi-conducteur par effet tunnel si l'épaisseur du film isolant est suffisamment fine (de l'ordre du nanomètre). Arkhipov et al. [28] ont montré qu'en présence d'une couche intermédiaire de LiF, les porteurs peuvent sauter sur des sites relativement éloignés de l'interface, voire franchir la barrière de potentiel en un seul saut, ce qui limite les risques de recombinaison à l'électrode.

### I-5-3: Propriétés physico-chimiques des interfaces métal/semi-conducteur organique

Nous avons vu que la présence d'une barrière de potentiel aux interfaces métal/semiconducteur organique jouait un rôle déterminant dans le fonctionnement des diodes électroluminescentes. L'optimisation des composants passe donc par la connaissance des facteurs susceptibles d'affecter les hauteurs de barrières.

Le premier paramètre à prendre en compte pour évaluer la hauteur de la barrière est le travail de sortie des matériaux d'électrode (Figure 20.a). Un métal à faible travail de sortie, comme le calcium (3 eV) ou le magnésium (3,7 eV), constitue a priori une meilleure cathode qu'un métal à travail de sortie élevé comme l'or (5 eV). Inversement, des matériaux à fort travail de sortie sont utilisés pour la réalisation d'anodes [1].

Les propriétés intrinsèques des différents matériaux ne suffisent pas à déterminer les barrières d'énergie. En effet, plusieurs types de phénomènes peuvent se produire aux interfaces métal/organique, modifiant ainsi leurs propriétés physiques :

- l'oxydation de l'électrode,
- les réactions chimiques entre l'électrode et la couche organique,
- la diffusion d'atomes de l'électrode dans la couche organique.
- les conditions de fabrication et la présence d'impuretés sur le substrat.

L'oxydation de l'électrode est un problème d'autant plus sensible que le matériau qui la constitue est réactif. Ceci est particulièrement vrai pour le calcium et le magnésium, ce qui a conduit rapidement à l'utilisation de matériaux plus stables pour les cathodes, comme l'aluminium ou l'alliage Mg-Ag ; la composition de ce dernier assure une bonne tenue mécanique de l'électrode et empêche l'oxydation en volume de l'argent.

Des matériaux très réactifs sont par ailleurs susceptibles de réagir chimiquement avec les couches organiques sur lesquelles ils sont déposés, créant de nouvelles couches interfaciales dont les propriétés sont déterminantes pour l'injection des porteurs. Mason et al [29-35] ont montré notamment qu'une couche de calcium d'épaisseur 0,4 nm déposée sur de l' $\text{Alq}_3$  suffisait à induire des réactions chimiques, à tel point qu'une oxydation contrôlée du calcium peut être bénéfique pour le rendement [36].

Le dépôt d' $\text{Alq}_3$  sur une couche d'aluminium n'endommage pas les molécules [29, 37, 38]. Lors du processus de fabrication standard des OLEDs, les cathodes sont néanmoins déposées en dernier : les atomes métalliques arrivent individuellement sur la couche organique et peuvent donc éventuellement réagir avec les atomes centraux de la molécule. Ainsi, le dépôt

d'aluminium sur  $\text{Alq}_3$  produit une réaction chimique sur une épaisseur de l'ordre de 10nm dans laquelle la structure moléculaire d' $\text{Alq}_3$  est détruite [29].

Par ailleurs, les atomes métalliques arrivent sur la couche organique avec une certaine vitesse, ce qui favorise leur diffusion. Même si le métal déposé ne réagit pas avec le matériau organique sous-jacent, on observe un élargissement de l'interface, avec la formation d'une couche contenant à la fois des molécules organiques et des atomes métalliques [29].

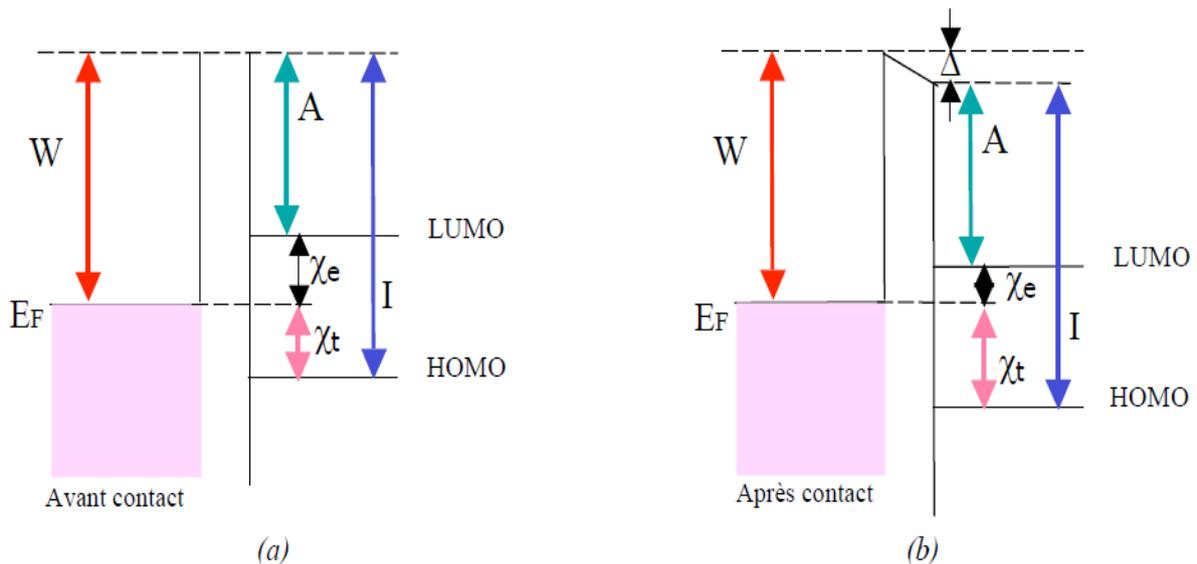


Figure 20. Niveaux d'énergie à l'interface métal / semi-conducteur organique (a) le niveau du vide est le même pour les deux matériaux ; (b) effet des dipôles présents à l'interface [1].

La présence d'impuretés dépend de l'atmosphère dans laquelle les structures sont fabriquées. D'une part, il est d'une importance primordiale d'employer des matériaux organiques les plus purs possible, d'autre part, il convient d'assurer des conditions de dépôt sous une atmosphère contrôlée afin d'avoir des résultats reproductibles. Enfin, des adsorbants tels que LiF (fluorure de lithium) sont connus pour modifier le travail de sortie en réarrangeant les charges électroniques et en créant des nouveaux dipôles [39]. Ils peuvent être insérés intentionnellement pour décaler le travail de sortie et la hauteur de la barrière dans le composant [40-42]. L'adsorption de molécules peut également se produire involontairement car des contaminants résiduels peuvent être présents [34, 43] dans l'enceinte d'évaporation, où règne un vide secondaire. L'injection des porteurs de charges de l'électrode vers le semi-conducteur organique se faisant essentiellement vers les molécules proches de l'interface, des charges de signes opposés peuvent s'accumuler de part et d'autre de la première couche de molécules. On voit alors apparaître une couche de dipôles à l'interface, dont la présence modifie la hauteur de barrière de  $\Delta$  (Figure 20.b). L'existence de  $\Delta$  a été mise en

évidence par de nombreuses mesures de spectroscopie par photoémission sous ultra-violet (UPS) technique généralement utilisée pour mesurer les niveaux d'énergie aux interfaces [44-46]. Des mesures similaires sur des interfaces  $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub> et TPD/Alq<sub>3</sub> ont montré que dans ce cas  $\Delta=0$  [47,48]. Ceci peut être expliqué par le fait que les interactions entre ces matériaux organiques sont faibles.

## I-6 Transport de charges

La mobilité des porteurs de charges dans les semi-conducteurs organiques est nettement plus faible que dans leurs homologues inorganiques. De plus, les mobilités des deux types de porteurs sont très différentes dans un matériau donné. A titre d'exemple, dans le cas de l'Alq<sub>3</sub>, les mobilités d'électrons et de trous sont de l'ordre de  $\mu_e=10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs et  $\mu_p=10^{-6}$ cm<sup>2</sup>/Vs respectivement à température ambiante, lorsque le champ appliqué au matériau est d'environ 10<sup>6</sup> V/cm [49]. De ce fait, les porteurs de charges ont tendance à s'accumuler à proximité des électrodes, et la charge d'espace est susceptible de limiter le courant dans la structure si le nombre de porteurs injectés est suffisant.

Les couches organiques mises en œuvre dans les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques organiques sont généralement amorphes. L'utilisation des modèles développés pour les semi-conducteurs cristallins pose donc problème. Ces modèles supposent que la mobilité des porteurs est une constante : ceci n'est plus valable lorsque la conduction est régie par un mécanisme de sauts. En effet, les porteurs de charges doivent alors franchir des barrières de potentiel pour se déplacer d'un site à l'autre ; ce processus est favorisé par l'énergie d'activation thermique des phonons et par la présence d'un champ électrique [50, 51]. La dépendance en température et en champ électrique de la mobilité des porteurs dans un semi-conducteur organique amorphe est alors donnée par une relation empirique de la forme :

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{\Delta}{KT}\right) \exp(\gamma\sqrt{F}) \quad (14)$$

Où  $\mu_0$  est une constante, est K la constante de Boltzmann, et T la température et F le champ électrique.

$$\Delta = \frac{(2\sigma)^2}{9KT} \text{ et } \gamma = c \left[ \left(\frac{\sigma}{KT}\right)^2 - \Sigma^2 \right] \quad (15)$$

Où  $\sigma$  est la largeur de la distribution d'états et c et  $\Sigma$  sont des constantes.

Des mesures de  $\mu$ ,  $\Delta$  et  $\gamma$  [52-55] pour les deux types de porteurs donnent des valeurs différentes selon les méthodes de dépôt et de mesure de mobilité employées (temps de vol,

mesure du retard à l'allumage de diodes électroluminescentes). Cependant, il est acquis que, dans les semi-conducteurs organiques, les mobilités des deux types de porteurs sont très différentes.

## I-7. Formation et recombinaison de paires électron–trou

La luminescence des matériaux organiques est due à la recombinaison radiative des excitons. Lorsque la distance entre un électron et un trou est inférieure à  $r_c$  (rayon critique d'Onsager), le mécanisme qui régit la recombinaison des porteurs est appelé « mécanisme de Langevin ».

Le taux de recombinaison  $R$  est alors donné par :

$$R = \gamma np \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{e(\mu_n + \mu_p)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (16)$$

Où  $n$  et  $p$  sont les concentrations en électrons et en trous, et les  $\mu$  sont leur mobilité.

Une fois formés, les excitons peuvent être soumis à divers mécanismes :

- désexcitation radiative vers l'état fondamental,
- interaction avec un autre exciton,
- migration vers une autre molécule d'espèce semblable ou non,
- désexcitation vibrationnelle vers l'état fondamental,
- interaction avec un porteur de charge,
- dissociation,
- interaction avec une impureté chimique ou un état de surface,
- interactions intermoléculaires.

Dans les matériaux organiques, lorsqu'une molécule est excitée, les électrons peuvent accéder à des orbitales supérieures inoccupées et, suivant les différentes configurations possibles, il se forme une multitude d'états excités. Selon leur valeur de spin, on parle d'états triplets ( $S = 1$ ) ou d'état singulets ( $S = 0$ ). C'est à partir de l'état singulet  $S_1$  que les transitions radiatives sont permises (fluorescence). Ceci est représenté sur la Figure 21, qui montre les transitions possibles entre l'état fondamental ( $S_0$ ) et les états excités ( $S_1$ ) et ( $T_1$ ). La transition radiative entre le premier état triplet et l'état fondamental (phosphorescence) est théoriquement interdite, cependant elle devient possible pour certaines molécules en raison du couplage spin-orbite [11]. De manière générale, ce mécanisme est beaucoup plus lent que la fluorescence (typiquement  $10^{-3}$  à quelques secondes,  $10^{-10}$  s à  $10^{-6}$  s pour la fluorescence) et on ne le détecte qu'à basse température [56]. Les excitons sont par ailleurs susceptibles de

subir une conversion inter-systèmes qui sont des transitions non radiatives entre états vibrationnels proches en énergie et de multiplicités différentes. Un couplage spin-orbite prononcé peut rendre cette transition possible. Elles interviennent entre les états  $S_1$  et  $T_1$ .

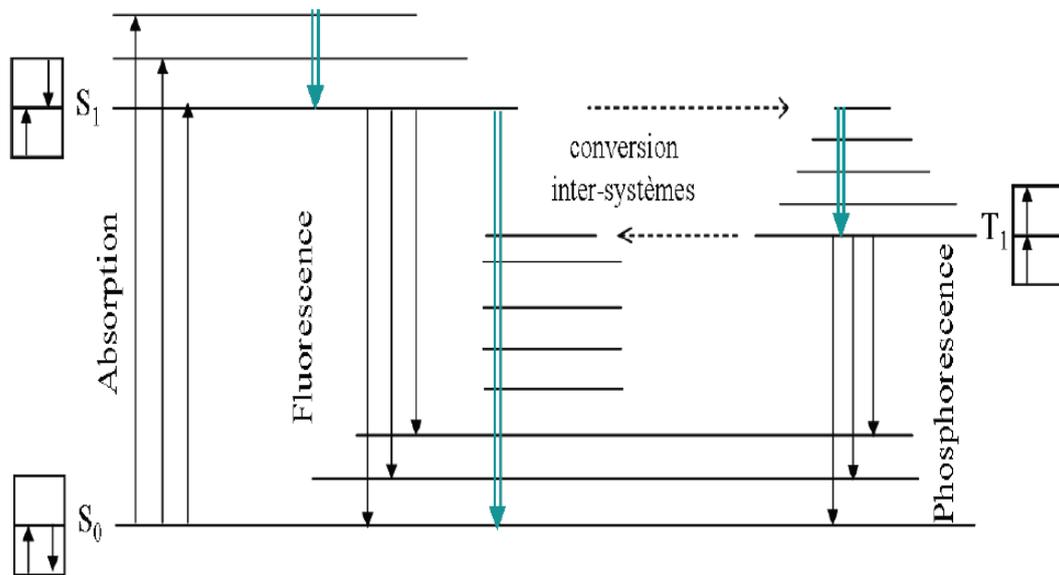


Figure 21. Transitions entre l'état fondamental  $S_0$  et les deux premiers états excités  $S_1$  et  $T_1$ . Les flèches doubles représentent les mécanismes non radiatifs de relaxation [1].

La collision de deux excitons triplets peut également produire un exciton singulet, l'excès d'énergie étant évacué par des phonons (fusion d'excitons) : les excitons singulets ainsi créés peuvent se relaxer par fluorescence. Grâce à ce mécanisme, le rendement interne  $\eta_{int}$  (rapport entre le nombre de photons, émis par la couche organique et le nombre de porteurs injectés) d'électroluminescence peut atteindre, dans le meilleur des cas,  $\eta_{int}=0.4 \eta_{pl}$ , où  $\eta_{pl}$  est le rendement de photoluminescence du matériau. Notons que le phénomène inverse de fission d'excitons peut également se produire et être un mécanisme de création d'excitons triplets très efficace [11].

Tous les excitons ne se recombinent pas en émettant un photon. Parmi les mécanismes de relaxation non radiative, on peut citer la désexcitation vibrationnelle vers l'état fondamental. Un exciton peut également retourner à l'état fondamental en transférant son énergie à un porteur de charge : l'existence de ce phénomène est une des raisons pour lesquelles on cherche à créer les excitons loin des électrodes dans les diodes électroluminescentes organiques. Les excitons peuvent enfin aussi se dissocier. Ceci est particulièrement vrai si le champ électrique est intense (notamment près d'une électrode). On peut ajouter que les impuretés chimiques et les états de surface peuvent être des pièges

profonds, et leur présence favorise les interactions exciton-porteur de charge et les conversions inter-systèmes.

En pratique, de nombreux matériaux ont un rendement de photoluminescence beaucoup plus faible à l'état solide qu'en solution. Cela est lié au fait que les molécules forment des agrégats. Ces nouvelles entités ont des propriétés différentes des molécules isolées en raison des interactions intermoléculaires. On montre notamment [57,58] que si les moments dipolaires des différentes molécules constituant l'agrégat sont parallèles, la transition dipolaire électrique entre le premier état excité et l'état fondamental de l'agrégat devient une transition interdite. Un moyen de limiter ce phénomène consiste à empêcher le matériau de cristalliser, par exemple en le mélangeant à un autre matériau si on travaille avec des petites molécules. Si on travaille avec des polymères, une stratégie possible consiste à les modifier en leur donnant des groupes latéraux volumineux, ce qui empêche les chaînes conjuguées d'être trop près les unes des autres à l'état solide.

## I-8. Extraction des photons

La dernière étape de l'électroluminescence consiste dans l'extraction des photons de la couche luminescente à travers le substrat transparent. Le rendement de cette extraction conditionne le rendement quantique externe de la diode électroluminescente : celui-ci est défini comme le rapport entre le nombre de photons effectivement émis par la diode et le nombre de charges injectées. Il est donné par :

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \cdot \eta_0 \quad (17)$$

Où  $\eta_{int}$  est le rendement quantique interne et  $\eta_0$  est le rendement optique d'extraction des photons.

Plusieurs facteurs limitent rendement optique d'extraction. On peut citer l'absorption des matériaux autres que le matériau émetteur, les réflexions aux interfaces et le guidage interne de la lumière émise. Les photons émis dans des directions éloignées de la normale peuvent facilement être guidés, notamment par le substrat de verre couramment employé dans les diodes électroluminescentes organiques (voir la Figure 22). L'angle critique  $\theta_c$  correspondant à la réflexion totale est donné par:

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_{verre}}{n}\right) \quad (18)$$

Où  $n$  l'indice de réfraction de l'ensemble matériau émetteur ITO.

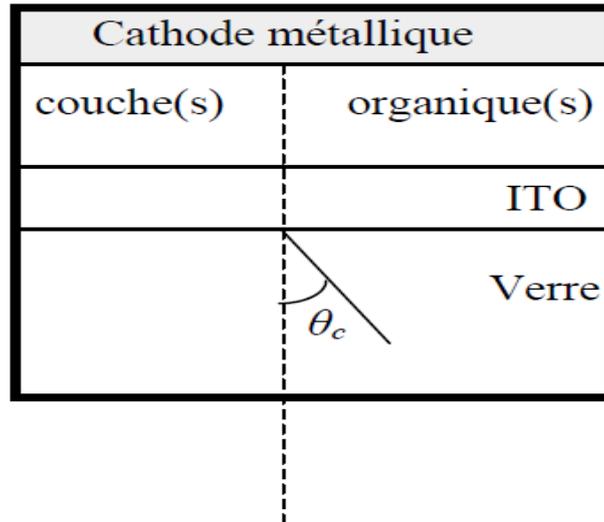


Figure 22. Structure d'une diode électroluminescente organique sur verre [1].

## Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté les matériaux semi-conducteurs organiques et expliqué leurs propriétés physico-chimiques et de conduction. Ensuite nous avons étudié le fonctionnement des OLEDs ainsi que les principaux facteurs qui jouent un rôle important dans l'amélioration de leur rendement. Nous avons décelé l'importance des effets d'interface qui influencent fortement sur la tension de bandes plates, paramètre fondamental pour améliorer le fonctionnement et étudier les niveaux d'énergie dans ces composants.

## Références

- [1] **Hani KANAAN**, «Spectroscopie d'électro-absorption appliquée aux diodes électroluminescentes (OLEDs) et aux cellules photovoltaïques (OPVs). », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2009
- [2] **Anne-Laure DEMAN**, «Influence du diélectrique de grille et de la structure moléculaire du semi conducteur sur les performances de transistors organiques. », Thèse de Doctorat, L'Ecole Centrale de Lyon, 2005
- [3] **Rémi de BETTIGNIES**, «Cellules photovoltaïques organiques dérivées de nouveaux systèmes conjugués. », Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale d'Angers, 2003
- [4] **J. Kido and T. Matsumoto**, «Bright organic electroluminescent devices having a metal doped electron-injecting layer. », Appl. Phys. Lett., 1998 vol. 73, p. 2866.
- [5] **P.A. Lane**, Ed. J. Shinar, «Polyfluorene electroluminescence. », in "Organic light emitting devices, a survey. », 2003
- [6] **C. Zhang, D. Braun, A.J. Heeger**, «Light-emitting diodes from partially conjugated Poly (p-phenylene vinylene) », J. Appl. Phys., 1993, vol. 73, p. 5177.
- [7] **E. Gautier-Thianche**, «Réalisation de diodes électroluminescentes en polymères. », Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay, 1999.
- [8] **C.W. Tang et S.A. VanSlyke**, «Organic electroluminescent diodes. », Appl. Phys. Lett., 1987, vol. 51, p. 913.
- [9] «L'électronique Organique. », ELEC 2550, p.1-49, Professeur : **V. BAYOT**, 2001.
- [10] «Réalisation de diodes électroluminescentes en polymères. », Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay, **E. Gautier-Thianche**, 1999.
- [11] **A.Moliton**, «Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants. », Collection technique et scientifique des télécommunications, Springer, 2003.
- [12] **M. Pope and C.E. Swenberg**, «Electronic processes in organic crystals and polymers. », Oxford Science Publications, New York, 1999.
- [13] **L. Onsager**, «Initial recombination of ions. », Phys. Rev., 1938, vol. 54, p. 554,
- [14] **J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, and A.B. Holmes**, «Light-emitting diodes based on conjugated polymers. », Nature, 1990, vol. 347, p. 539,
- [15] **S. M. Sze**, «Physics of semiconductor devices. », Wiley, 2nd edition, 1981
- [16] **P.W.M. Blom, M.J.M. de Jong and J.J.M. Vlegaar**, «Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices. », Appl. Phys. Lett., 1996 vol. 68, p. 3308.

- [17] **A.J. Campbell, D.D.C. Bradley and D.G. Lidzey**, «Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light-emitting diodes. », *J. Appl. Phys.*, 1997, vol. 82, p. 6326,
- [18] **J. Kalinowski**, «Electronic processes in organic electroluminescence, in "Organic electroluminescent materials and devices. », éd. S. Miyata et H. S. Nalwa, Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [19] **P.S. Davids, I.H. Campbell and D.L. Smith**, «Device model for single carrier organic diodes. », *J. Appl. Phys.*, 1997, vol. 82, p. 6319.
- [20] **S. Karg, M. Meier and W. Riess**, «Light-emitting diodes based on poly-pphenylenevinylene I. charge-carrier injection and transport. », *J. Appl. Phys.*, 1997, vol. 82, p 1951.
- [21] **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.*, 1998, vol. 73, p.3162.
- [22] **P.S. Davids, S.M. Kogan, I.D. Parker and D.L. Smith**,«Charge injection in organic light-emitting diodes: tunneling into low mobility materials. », *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, p. 2270.
- [23] **Y. Gartstein and E.M. Conwell**, «Field-dependent thermal injection into a disordered molecular insulator. », *Chem. Phys. Lett.*, 1996, vol. 255, p. 93.
- [24] **Y. Park and N. Shivaparan**, «Deposition-induced photoluminescence quenching of tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum. », *Appl. Phys. Lett.*, 1997, vol. 71, p. 1005, V.E. Choong.
- [25] **V.I. Arkhipov, E.V. Emelianova, Y.H. Tak and H. Bäessler**, «Charge injection into lightemitting diodes: theory and experiment. », *J. Appl. Phys.*, 1998, vol. 84, p. 848.
- [26] **Y. Divayanaa, B.J. Chena, X.W. Suna, T.K.S. Wonga, K.R. Sarmab and X. Huc**,«Hole injection or blocking, the role of CuPc in Alq<sub>3</sub>-based organic light-emitting devices. », *Journal of Crystal Growth*, 2006, vol. 288, p. 105.
- [27] **T.M. Brown, R.H. Friend, I.S. Millard, D.J. Lacey, T. Butler, J.H. Burroughes and F. Cacialli**, «Electronic line-up in light-emitting diodes with alkali-halide metal cathodes. », *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, p. 6159.
- [28] **U. Wolf et H. Bäessler**, «Enhanced electron injection into light-emitting diodes via interfacial tunneling. », *Appl. Phys. Lett.*, 1999, vol. 74, p. 3848.
- [29] **M.G. Mason, C.W. Tang, L.S. Hung, P. Raychaudhuri, J. Madathil, D.J. Giesen, L. Yan, Q.T. Le, Y. Gao, S.T. Lee, L.S. Liao, L.F. Cheng, W.R. Salaneck, D.A. dos Santos**

**and J.L. Brédas**, «Interfacial chemistry of Alq<sub>3</sub> and LiF with reactive metals. », *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, p. 2756.

[30] **Y. Park, V. Choong, E. Etedgui, Y. Gao, B.R. Hsieh, W.T., and M.K.**, «Energy level bending and alignment at the interface between Ca and a phenylene vinylene oligomer. », *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, p. 1080.

[31] **Y. Park, V.E. Choong, B.R. Hsieh, C.W. Tang and Y. Gao**, «Gap-state induced photoluminescence quenching of phenylene vinylene oligomer and its recovery by oxidation. », *Phys. Rev. Lett.*, 1997, vol. 78, p. 3955.

[32] **J. Kido and T. Matsumoto**, «Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer. », *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 73, p. 2866.

[33] **J.M. Bharathan and Y. Yang**, «Polymer/metal interfaces and the performance of polymer light-emitting diodes. », *J. Appl. Phys.* 1998, 84, p. 3207.

[34] **J. Bigerson, M. Fahlman, P. Broms, and W.R. Salaneck**, «Conjugated polymer surfaces and interfaces: a mini-review and some new results. », *Synth. Met.*, 1996, vol. 80, p.125.

[35] **M. Stoessel, G. Wittmann, J. Staudigel, F. Steuber, J. Blassing, W. Roth, H. Klausmann, W. Rogler, J. Simmerer, A. Winnacker, M. Inbasekaran, and E.P. Woo**, «Cathode-induced luminescence quenching in polyfluorenes. », *J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 87, p. 4467.

[36] **V.E. Choong, Y. Park and N. Shivaparan**, «Deposition-induced photoluminescence quenching of tri-(8-hydroxyquinoline) aluminum. », *Appl. Phys. Lett.*, 1997, vol. 71, p. 1005.

[37] **A. Curioni and W. Andreoni**, «The organic-cathode interface in Alq<sub>3</sub>-based organic light-emitting devices: new insights from ab-initio molecular dynamics. », *Synth. Met.*, 2000, vol. 111-112, p. 299.

[38] **R.Q. Zhang, X.Y. Hou et S.T. Lee**, «Theory of magnesium/Alq<sub>3</sub> interaction in organic light emitting devices. », *Appl. Phys. Lett.*, 1999, vol. 74, p. 1612.

[39] **H. Lüth**, «Springer Series in Surface Sciences. », éd. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1993, vol. 15.

[40] **I.H. Campbell, J.D. Kress, R.L. Martin, D.L. Smith, N.N. Barashkov, and J.P. Ferraris**, «Controlling charge injection in organic electronic devices using self-assembled monolayers", *Appl. Phys. Lett.*, 1997, vol. 71, p. 3528.

[41] **I.H. Campbell, S. Rubin, T.A. Zawodzinski, J.D. Kress, R.L. Martin, D.L. Smith, N.N. Barashkov, and J.P. Ferraris**, «Controlling Schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled monolayers. », *Phys. Rev. B*, 1996, vol. 54, p.14321.

- [42] **H. Fujikawa, T. Mori, K. Noda, M. Ishii, S. Tokito, and Y. Taga**, «Organic electroluminescent devices using alkaline-earth fluorides as an electron injection layer. », *J. Lumines.*, 2000, vol. 87-9, p.1177.
- [43] **R. Schlaf, B.A. Parkinson, P.A. Lee, K.W. Nebesny, G. Jabbour, B. Kippelen, N. Peyghambarian, and N.R. Armstrong**, «Photoemission spectroscopy of LiF coated Al and Pt electrodes. », *J. Appl. Phys.*, 1998, vol. 84, p. 6729.
- [44] **H. Ishii et K. Seki**, «Energy level alignment at organic/metal interface studied by uv photoemission: breakdown of traditional assumption of a common vacuum level at the interface. », *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1997, vol. 44, p. 1295.
- [45] **S.T. Lee, X.Y. Hou, M.G. Mason and C.W. Tang**, «Energy level alignment at Alq<sub>3</sub>/metal interfaces. », *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 72, p. 1593.
- [46] **I.G. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn and Y. Hu**, «Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces. », *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 73, p. 879.
- [47] **R. Schlaf, B.A. Parkinson, P.A. Lee, K.W. Nebesny and N.R. Armstrong**, «Determination of frontier orbital alignment and band bending at an organic semiconductor heterointerface by combined x-ray and ultraviolet photoemission measurements. », *Appl. Phys. Lett.*, 1998, vol. 73, p. 1026.
- [48] **S.T. Lee, Y.M. Wang, X.Y. Hou and C.W. Tang**, «Interfacial electronic structures in an organic light-emitting diode. », *Appl. Phys. Lett.*, 1999, vol. 74, p. 670.
- [49] **A. Moliton, W. Rammal, B. Lucas**, «Field and temperature effects on the electronic mobility in Alq<sub>3</sub> structures. », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2006, vol.33, p. 175.
- [50] **H. Bässler**, «Charge transport in disordered organic photoconductors. », *Phys. Stat. Solidi B*, 1993, vol. 175, p.15.
- [51] **P.T. Henderson, D. Jones, G. Hampikian, Y. Kan, and G.B. Schuster**, «Long-distance charge transport in duplex DNA: the phonon-assisted polaron-like hopping mechanism. », *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1999, vol. 96, p. 8353.
- [52] **A.G. Muckl, S. Berleb, W. Brutting and M. Schwoerer**, «Transient electroluminescence measurements on organic heterolayer light emitting diodes. », *Synth. Met.*, 2000, vol. 111-112, p. 91.
- [53] **S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, Y. Yamaguchi and T. Tsutsui**, «Carrier transport properties of organic materials for el device opération. », *Synth. Met.*, 2000, vol. 111-112, p. 331.

- [54] **B.J. Chen, W.Y. Lai, Z.Q. Gao, C.S. Lee, S.T. Lee, and W.A. Gambling**, «Electron drift mobility and electroluminescent efficiency of tris(8- hydroxyquinolinolato) aluminium. », *Appl. Phys. Lett.*, 1999, vol. 75, p. 4010.
- [55] **W. Riess, H. Riel, T. Beierlein, W. Brutting, P. Muller et P.F. Seidler**, «Influence of trapped and interfacial charges in organic multilayer light-emitting devices. », *IBM J. Res. & Dev.*, 2001, vol. 45, p. 77.
- [56] **M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson et S.R. Forrest**, «Very highefficiency organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. », *Appl. Phys. Lett.*, 1999, vol. 75, p. 4.
- [57] **M. Pope and C.E. Swenberg**, «Electronic processes in organic crystals. », Oxford University Press, 1982.
- [58] **J. Cornil, D. Beljonne, D.A. Dos Santos, J. Calbert, Z. Shuai and J. Bredas**, «A theoretical insight into the solid-state optical properties of luminescent materials: the supermolecular approach. », *C. R. Acad. Sci. Paris*, 2000, vol. 1, p. 403.

## Chapitre. II. Description du Logiciel de Simulation

---

## **Chapitre .II. Description du Logiciel de simulation.**

### **II.1. Introduction**

Le grand intérêt dans les nouvelles technologies d'affichage a fortement stimulé la recherche sur les Diodes Electroluminescentes Organiques OLED, dans la dernière décennie. Depuis qu'il a été démontré qu'une construction multicouche pourrait conduire à un dispositif d'une importance pratique, de nombreux nouveaux matériaux ont été synthétisés et de nombreux dispositifs ont été assemblés et étudiés. D'une part, elle implique un examen détaillé et la compréhension des processus et des paramètres importants pour le fonctionnement du dispositif, comme l'injection de charge, le transport, la recombinaison et les propriétés des interfaces, tandis que d'autre part, un modèle théorique complet de l'OLED est nécessaire pour comprendre l'interaction entre les divers mécanismes dans le dispositif et de déterminer quelles sont les points critiques. Un modèle complet serait également d'un grand apport pour accélérer le processus d'optimisation du dispositif, qui est long et fastidieux si l'approche expérimentale systématique est utilisée. La nécessité de ces modèles est illustrée par l'intérêt croissant qu'ils ont acquis entre plusieurs groupes de recherche [1-4].

Dans ce chapitre nous présentons un modèle numérique qui a été récemment mis au point par Tutis et al. [5] et l'utilisé pour étudier un certain nombre de dispositifs réels. Il convient de souligner d'emblée que les valeurs des paramètres réels de nombreux dispositifs multicouches ne sont généralement pas assez précis pour fournir un point de départ sans ambiguïté pour la simulation. Par exemple, les barrières d'énergie sont généralement connues avec une plus grande incertitude que la température de fonctionnement (300 K, 0.25 eV). En outre, au moins une des mobilités est généralement inconnue pour un matériau donné organique. Très souvent, une bonne idée de ces paramètres ne peut être obtenue après avoir comparé une famille des dispositifs similaires avec des simulations correspondantes. En ce qui concerne les simulations, deux approches distinctes peuvent être utilisées. L'approche habituelle consiste à faire produire les meilleurs ajustements possibles pour un ensemble de courbes qui caractérisent le dispositif. Cependant, une autre approche est généralement plus féconde: étant donné l'incertitude de l'ensemble des paramètres, les simulations peuvent être utilisées pour identifier tous les régimes de fonctionnement possibles compatibles avec cette incertitude. Une telle approche permet de mieux comprendre les régimes d'exploitation "les plus proche voisins" - ceux qui pourraient se percuter dans la modification de certaines des paramètres de l'appareil. Ce modèle a pour but de développer une approche qualitative qui

servira comme guide dans la prédiction des dispositifs performants. Nous décrivons comme suit le modèle de dispositifs en bicouches.

## II.2. Modèle numérique

L'homogénéité du dispositif dans le plan parallèle aux électrodes est considérée comme modèle unidimensionnel avec un système d'axe perpendiculaire aux électrodes du dispositif. Le modèle comprend les électrons et les trous et il est discret dans l'espace. Nous considérerons "nœuds" toutes molécules organiques ou monocouches parallèles à l'électrode. Alternativement, cette discrétisation peut être considérée comme un moyen de résoudre numériquement l'ensemble effectif des équations qui s'appliquent au milieu continu avec les équations du modèle décrivant des liens efficaces entre les nœuds. Notons, cependant, que le système étudié diffère fortement du dispositif à semi-conducteur inorganique habituel où la limite du continuum est plus appropriée. Les bandes classiques des semi-conducteurs ne peuvent pas être correctement définies dans notre matériau organique amorphe, le libre parcours moyen d'un porteur de charge n'a pas de sens. Au lieu d'être dispersé / piégé après avoir voyagé sur une distance plus grande que la taille atomique / moléculaire, le porteur de charge saute d'une molécule à l'autre, en passant beaucoup de temps sur la molécule, entre deux sauts. En ce qui concerne la discrétisation, il peut également être noté que le type nœud-nœud à distance que nous utilisons par exemple, 100 nœuds pour un dispositif de 100 nm d'épaisseur est typiquement de l'ordre des distances intermoléculaires réelles.

Enfin, une fois la représentation du dispositif choisie, l'état du système est décrit par la distribution d'électrons  $n_m$  et trous  $p_m$  à travers le dispositif qui traduisent l'occupation de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) et la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) de la molécule / nœud dans la monocouche  $m$ th.

### II.2.1. Effets de Coulomb

Les niveaux d'énergie intéressants sont les niveaux d'énergie moléculaires frontières LUMO et HOMO. Ces niveaux varient dans l'espace selon les changements de molécules organiques à travers le dispositif. D'autres variations sont dues au champ électrique externe et les effets de charge d'espace. Ils sont en outre responsables de la variation du champ électrique à travers le dispositif. Les effets de Coulomb sont relativement faciles à calculer lorsque l'on suppose une distribution de charge strictement homogène dans les couches

parallèles aux électrodes. Toutefois, compte tenu du fait que les porteurs de charge restent localisés dans des petites orbitales moléculaires relatives entre deux sauts de phonons assistés, on peut argumenter contre l'hypothèse d'homogénéité de charge. En effet, l'effet de la discontinuité n'est pas négligeable, en particulier à proximité de la surface de l'électrode métallique. Comme il a été montré dans les références [6] et [7], la couche dipolaire à proximité de l'électrode et la barrière d'injection résultante sont sensiblement modifiés lorsque la discontinuité est prise en compte. Dans le cas discret, on calcule le potentiel coulombien d'un porteur de charge par la somme du potentiel de l'image due à la polarisation du métal et l'interaction avec d'autres porteurs de charge et de leurs images sur les électrodes. Deuxièmement, on doit prendre en compte le fait que la distribution de charge due à d'autres porteurs de charge est inhomogène, avec une probabilité assez faible pour un chevauchement avec le site d'intérêt. Ce type de correction s'avère très important pour la première monocouche près de l'électrode, et alors seulement pour une barrière d'injection essentiellement faible. Puisque la valeur absolue de la correction est proportionnelle à la densité, cette correction est moins importante pour les monocouches supplémentaires qui sont moins chargées, ainsi que dans le cas de la barrière d'injection la plus haute. Ces considérations nous amènent à la formule suivante pour le niveau d'énergie d'électrons sur le site local  $m$  LUMO.

$$\begin{aligned} \check{E}_m = & E_{0m} + E_{IF}(x_m) + \frac{q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A_1} \sum_{\substack{i=0..m \\ i \neq 1, N}} (x_i - x_m) (n_i - p_i) - \frac{q^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r A_1} x_m (n_1 - p_1) - \\ & \frac{q^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r A_1} \left[ \sqrt{(x_m - x_1)^2 + r^2} - \sqrt{(x_m + x_1)^2 + r^2} \right] (n_1 - p_1) - \\ & \frac{q^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r A_1} \left[ \sqrt{(x_m - x_N)^2 + r^2} - \sqrt{(x_m - x_{RI})^2 + r^2} \right] (n_N - p_N) + \frac{q^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r A_1} \left[ \sqrt{x_N^2 + r^2} - \right. \\ & \left. x_{RI} + r^2 n_N - p_N \right] \end{aligned} \quad (1)$$

$E_{0m}$  est le niveau d'énergie apparent ( $E_{0m}=E_{LUMO}$ ,  $m$  pour  $1 \leq m \leq n$ ) et  $x_m$  désigne la position de la  $m$ -ième monocouche. Les électrodes d'entrée, par convention, auront les sites de  $m=0$  et  $m=N+1$  avec  $x_0=0$  et  $x_{N+1}=L$  qui désigne la position des électrodes tout en  $E_{00}=\mu_L$ ,  $E_{0, N+1}=\mu_R$  sont donnés par la valeur des potentiels chimiques nominale des électrodes ( $|\mu_L|$  et  $|\mu_R|$  sont respectivement les fonctions de travail).

Dans la formule ci-dessus, le troisième et quatrième termes représentent le décalage de Coulomb entre le niveau d'énergie provoquée par des couches chargées de manière homogène à des positions  $x_i$ , avec une densité de charge  $q(n_i-p_i)/A_1$ , où  $A_1$  représente la surface occupée par chaque nœud (molécule). Les termes restants représentent l'effet de la discontinuité dans

les couches à  $m=1$  et  $m=N$ . Nous adoptons la formule simple dans laquelle la discontinuité est simulée par un trou de rayon  $r$  dans une distribution de charge homogène par ailleurs. L'image du potentiel s'applique pour les sites de l'intérieur,  $1 \leq m \leq N$ .

$$E_{IF}(x_m) = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x_m} - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r(L-x_m)} \quad (2)$$

### II.2.2. Equations de mouvement

Nous en venons maintenant aux équations de mouvement de la distribution de charge d'électron et de trou. Le changement de  $n_m$  et  $p_m$  dans le temps provient de trois processus:

- (i) L'injection de porteurs à partir d'électrodes dans des nœuds du substrat (aussi bien que le processus inverse, dans lequel les porteurs de charge sautent de la molécule organique à l'électrode)
- (ii) le saut des porteurs de charge entre les molécules organiques, et
- (iii) recombinaison électron-trou. D'où :

$$\frac{dn_m}{dt} = \left(\frac{dn_m}{dt}\right)_{inj} + \left(\frac{dn_m}{dt}\right)_{hop} + \left(\frac{dn_m}{dt}\right)_{rec} \quad (3)$$

$$\frac{dp_m}{dt} = \left(\frac{dp_m}{dt}\right)_{inj} + \left(\frac{dp_m}{dt}\right)_{hop} + \left(\frac{dp_m}{dt}\right)_{rec} \quad (4)$$

Pendant que la recombinaison provoque le changement simultané de  $n_m$  et  $p_m$ , le couplage entre les électrons et les trous dans les deux premiers termes ne vient que implicitement par l'interaction de Coulomb (i.e., les valeurs locales des niveaux d'énergie électroniques et les champs électriques locales).

### II.2.3. Injection des porteurs de charge

L'injection des porteurs de l'électrode vers les molécules se produit par l'effet tunnel. En principe, quatre termes apparaissent pour chaque site: l'effet tunnel se produit à la fois pour des électrons et des trous et pour les deux électrodes. En pratique, seul l'effet tunnel se produit dans les couches avoisinantes des électrodes. Chaque processus est décrit par sa propre intégrale d'effet tunnel  $J^{tun}$ . Une fois que cette intégrale est connue, le transfert de la charge entre l'électrode et la molécule est décrit par le carré de sa valeur absolue (la règle d'or de Fermi). En outre, comme la séparation des niveaux LUMO et HOMO est relativement grande ( $\sim 3$  eV). Les processus d'effet tunnel avec des énergies proches de LUMO et ceux avec des énergies proches des HOMO peut être considéré séparément. Par exemple, dans le cas de Alq3 l'injection des électrons de l'électrode de gauche est décrit par la figure 1 ci-dessous :

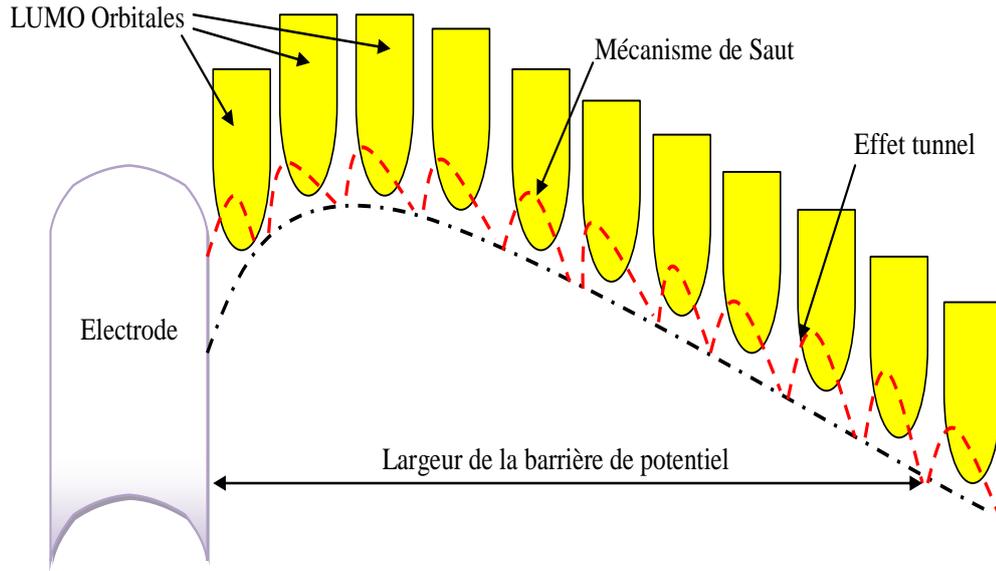


Figure 1. Le mécanisme de l'effet tunnel à l'électrode responsable de l'effet de charge d'espace à l'intérieur de la couche Alq3, en particulier à basse tension.

$$\left(\frac{dn_m}{dt}\right)_{inj} = +g_L |J_{0,m}^{tun}|^2 \{f(\check{E}_m - \mu_L)(1 - n_m) - n_m[1 - f(\check{E}_m - \mu_L)]\} \quad (5)$$

Ici  $g_L$  désigne la densité d'états à l'électrode.  $J_{0,m}^{tun}$  est l'intégrale d'effet tunnel, qui dépend de la forme du potentiel électrostatique locale ainsi que la structure des états électroniques de la matière organique.

Afin de saisir les éléments essentiels du processus de l'effet tunnel à travers le milieu moléculaire (du métal vers une certaine distance remplie de molécules organiques) nous procédons en considérant la barrière d'énergie potentielle effective pour l'effet tunnel. Comme la fonction d'onde d'électron (compte tenu de la décroissance de la fonction d'onde telle qu'elle s'étend depuis le côté du métal dans la couche organique avec une énergie qui est entre les niveaux HOMO et LUMO de la matière organique) doit être décroissante plus rapidement si son énergie est plus loin des états permis de LUMO (HOMO), le potentiel effectif  $V_{eff}(x)$  doit refléter, en premier lieu, la forme globale de la courbe  $\check{E}_m(x)$ . Deuxièmement, il doit refléter le fait que les états des porteurs de charge dans les molécules sont localisées et avec un chevauchement intermoléculaires plutôt petit. Ces deux caractéristiques sont reproduites de manière qualitative par l'intermédiaire de la forme du potentiel effectif de la figure. 1. Puis, de la même manière que dans la forme exponentielle de Wentzel-Kramers-Brillouin, l'intégrale de l'effet tunnel peut être paramétrée comme :

$$|J_{0,m}^{tun}|^2 = \gamma_L p^{(m-1)} e^{-2I_{1,m}(\check{E}_m)} \quad (6)$$

Ici le facteur avec

$$I_{r.s}(E) \approx \int_{x_r}^{x_s} dx \sqrt{\frac{2m_e^*}{(\hbar)^2} (\check{E}(x) - E)} \theta[\check{E}(x) - E] \quad (7)$$

reflète la variation globale lente de la position de l'énergie LUMO dans l'espace, avec le  $m_e^*$  représentant la masse effective des porteurs de charge. Le facteur  $\gamma_L$  correspond à l'effet tunnel entre le métal et la première couche organique, alors que le facteur  $p^{(m-1)}$  provient de l'effet tunnel intermoléculaire. Les deux derniers paramètres dépendent en principe de l'énergie  $E$  de l'effet tunnel, mais cette dépendance est vraisemblablement beaucoup moins prononcée que la dépendance intervenant par l'exp[-2I<sub>1,m</sub>( $\check{E}_m$ )]. L'affaiblissement de l'intégrale de l'effet tunnel présentée par le facteur  $p^m$  est essentiel. Son absence ainsi que celles des barrières correspondantes impliqueraient l'accélération libre des porteurs de l'intérieur profond du matériel organique vers l'électrode de sortie.

Quant à la hauteur de la barrière de l'effet tunnel, sa valeur absolue est indiquée par la différence entre le niveau de LUMO de la molécule organique et le niveau de Fermi du métal (si nous considérons l'injection des électrons). Cependant, il est bien connu dans la physique des interfaces métal/semi-conducteur, la courbure de la courbe d'énergie potentielle due à la force d'image qui induit l'abaissement de la barrière au fur et à mesure que le champ électrique externe augmente. D'une part, cette flexion peut également augmenter le transfert de charges entre le métal et les premières couches organiques les plus proches [7]. Ce qui agit dans le sens d'augmenter la barrière d'injection. Les deux effets sont inclus dans le modèle par l'équation (1).

#### II.2.4. Les électrodes

La charge aux électrodes est de nouveau exprimée comme nombre d'électrons par secteur  $A_I$ . Elle est donnée comme  $qn_0/A_I$  et  $qn_{N+1}/A_1$ , respectivement pour les électrodes gauche et droite. Aux électrodes il n'y a aucun sens pour des électrons et des trous séparément (aucun  $p_0$  ou  $p_{N+1}$ ) et trou entrant dans les couches organiques de l'électrode apparaissent à l'électrode comme un électron supplémentaire. Les équations du mouvement pour les électrodes prennent en compte l'effet tunnel aux sites moléculaires et le changement de la charge d'électrode due à la tension externe.

$$\left(\frac{dn_0}{dt}\right) = \sum_{m=1}^N g_L^{(n)} * \gamma_L^{(n)} * p_n^{(m-1)} * e^{-2I_{1,m}^{(n)}(\check{E}_m^{(n)})} * \left[ f(\check{E}_m^{(n)} - \check{E}_0) - n_m \right] + \sum_{m=1}^N g_L^{(p)} * \gamma_L^{(p)} * p_n^{(m-1)} * e^{-2I_{1,m}^{(p)}(\check{E}_m^{(p)})} * \left[ 1 - f(\check{E}_m^{(p)} - \check{E}_0) - p_m \right] + dn_0/dt_{bat}$$

(8)

et pareillement pour l'électrode droite. Le dernier terme représente le courant dans le circuit externe (à partir et vers la batterie, respectivement)

$$I_{bat} = \left( \frac{dn_0}{dt} \right)_{bat} = \left( \frac{dn_{N+1}}{dt} \right)_{bat} \quad (9)$$

et est déterminé d'une manière tels qu'à tout moment

$$qU = (\check{E}_0 - \check{E}_{N+1}) \quad (10)$$

L'équation (10) peut être écrite explicitement comme :

$$qU = \mu_L - \mu_R + \frac{q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A_1} \sum_{i=0}^N (L - x_i) n_i \quad (11)$$

Après avoir négligé les termes « sans importances »  $O(r^2/L^2)$ . On peut noter a partir de l'Eq. (9) que toute la charge du dispositif ne change pas dans le temps ; le dispositif dans son ensemble, avec la prise en compte des électrodes, reste toujours neutre,  $\sum_{m=0}^{N+1} (n_m - p_m) = 0$

### II.2.5. Transport dans les couches organiques

Le transport dans la couche organique est régit par le saut de proche-voisin. Le changement dans la densité d'électrons est alors écrit

$$\left( \frac{dn_m}{dt} \right)_{hop} = \Omega_m^{(n)} * [-n_m e^{(\check{E}_m - \check{E}_{m-1})/2T} + n_{m-1} e^{(\check{E}_{m-1} - \check{E}_m)/2T}] - \Omega_{m+1}^{(n)} * [-n_{m+1} e^{(\check{E}_{m+1} - \check{E}_m)/2T} + n_m e^{(\check{E}_m - \check{E}_{m+1})/2T}] \quad (12)$$

Avec une formule similaire pour les trous. Les facteurs de micro-équilibre tel que l' $\exp[(\check{E}_m - \check{E}_{m-1}) / 2T]$  assurent que le dispositif se comporte correctement dans la limite du champ faible. Ceci inclut un essai évident pour le modèle correct du dispositif. Quand la batterie est déconnectée le dispositif avec des électrodes faites de deux métaux différents doit fonctionner vers l'état stationnaire dans lequel les potentiels chimiques des deux électrodes deviennent égaux. En outre, ceci assure que le courant de charge va dans la direction implicite par la tension externe même lorsque cette tension est au-dessous de la tension intégrée. Dans ce régime le champ électrique de la couche organique est opposé à celui induit par la tension externe avec le courant de charge et le champ électrique interne ayant des signes opposés. A noter aussi que le maintien de la forme exponentielle pour l' $\exp[(\check{E}_m - \check{E}_{m-1}) / 2T]$ , au lieu du développement dans  $(\check{E}_m - \check{E}_{m-1})/2T$ , justifie le comportement approprié même pour des champs (locaux) assez grands pour rendre la relation linéaire entre la mobilité et le coefficient de diffusion (selon la formule bien connue d'Einstein) inapplicable. La fréquence du saut  $\Omega_m = \Omega_0(F, T)$  peut varier dans l'espace parce qu'il peut dépendre du champ électrique local où il peut varier comme la composition des variations du dispositif. Dans le modèle qui inclut seulement le saut des proches voisins, cette fréquence est liée à la mobilité des porteurs par la relation connue :

$$\mu_{n,p}(F, T) = \frac{a^2 q}{T} \Omega_0^{(n,p)}(F, T) \frac{\sinh(Fqa/2T)}{Fqa/2T} \quad (13)$$

Ici (a) est la distance entre les deux nœuds,  $q$  est la charge de porteur et  $F$  le champ électrique (local). La formule changerait si d'autres processus de saut étaient inclus. A noter, cependant, que le changement correspondant à la mobilité peut toujours être accompli en ajustant la dépendance effective de  $\Omega_0(F, T)$  du champ.

## II.2.6. Recombinaison

Une image très simple de la section transversale de la recombinaison est celle dans laquelle la recombinaison a lieu toutes les fois que l'attraction entre l'électron et le trou surmonte les forces électriques produites par le champ électrique externe et autre charges. Par exemple, le changement de la densité d'électrons  $\rho_n(x_m) = n_m / (aA_l)$ , due a la recombinaison peut être écrit comme

$$\frac{dp_n(x)}{dt} = -[J_n(x)\rho_p(x) + J_p(x)\rho_n(x)]\sigma \quad (14)$$

Là où le  $\rho_p$  représente la densité des trous,  $J_n$  et le  $J_p$  sont des densités de courant de particules d'électron et de trou. La section efficace de capture  $\sigma$  est exprimée par le rayon de capture  $r_\sigma$  ( $\sigma = \pi r_\sigma^2$ ) déterminé par le champ électrique

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q}{r_\sigma^2} = \eta F(x) \quad (15)$$

où le facteur géométrique  $\eta$ , est de l'ordre de l'unité. Si la région distante des interfaces est considérée, le composant de dérive du courant est dominant,  $J_n(x) \approx \rho_n(x) \mu_n F$  (et pareil pour les trous), ayant pour résultat

$$\frac{dp_n(x)}{dt} = \frac{dp_p(x)}{dt} = -[\mu_n(F, T) + \mu_p(F, T)] \frac{q}{\eta\epsilon_0\epsilon_r} \rho_n(x)\rho_p(x) \quad (16)$$

qui est une formule bien connue. Cependant, une importante accumulation de charge prend place habituellement dans les régions d'interface, impliquant de grands gradients (variations) de densité et le courants de diffusion. Dans ce cas-ci on doit retourner à la formule générale (14).

Pour compléter cette section, nous nous sommes intéressés à séparer les processus radiatifs et non-radiatifs dans les couches électroluminescentes. Il n'est pas facile calculer le pourcentage des processus de recombinaison qui mènent à la création des photons avec précision. Une évaluation grossière pour le rendement quantique interne peut être obtenue en considérant qu'environ 25% des processus de recombinaison dans la couche électroluminescente induit un photon (par le comptage du triplet habituel contre le singulet). Cependant, la détermination des valeurs précises est au delà de la portée du modèle actuel. Le

calcul du rendement quantique externe exigerait la prise en compte des nombreux processus qui peuvent provoquer la génération des photons ou leur sortie du dispositif sur l'échelle microscopique (par exemple : l'inversion du spin) et l'échelle mésoscopique (par exemple, photons s'échappant latéralement du dispositif et les effets de microcavité). Il semble plus important de considérer d'abord les changements du taux de recombinaison et de sa distribution dans la couche émissive comme changement de tension et de géométrie de dispositif.

### **II.2.7. Interface organique/organique (o/o)**

Il est bien connu qu'une structure multicouche peut améliorer les performances des diodes organiques [4, 9, 10]. Les propriétés des interfaces organique/organique (o/o) influencent dans une large mesure les propriétés de la diode dans son l'ensemble.

La barrière d'énergie à l'interface est introduite principalement afin d'arrêter le courant porteur à ce point et augmenter la recombinaison. Alternativement, l'accumulation des porteurs augmente la diffusion et les courants dus à l'effet tunnel par la barrière. Ceci est dû au grand gradient de la densité comme les variations induites par effet Coulomb dans les niveaux d'énergie. Selon les paramètres de l'interface et le courant porteur venant vers l'interface, la densité de la charge accumulée varie. La taille de la barrière d'interface est le facteur le plus important. Pour le transport par l'interface, l'approche microscopique à cette issue exigerait la diffusion et l'effet tunnel dans cette région. Le transport par l'interface est modélisé d'une façon simple une fois que l'arrangement que nous employons pour le transport de charge à l'intérieur de la couche organique. Le saut entre les couches des côtés opposés de l'interface est décrit par la fréquence efficace  $\Omega_I$  (un par type de porteur). Bien qu'en général cette fréquence ne puisse être impliquée directement dans la détermination des propriétés de transport des matériaux impliqués, il est évident que le transport par l'interface tire profit des chevauchements entre le même type de fonctions d'onde et les modes d'oscillation qui contribuent au transport des deux côtés de l'interface. Par conséquent, la fréquence qui se trouve (dans l'ordre de grandeur) entre ceux indiquées par les mobilités des deux matériaux impliqués semble un choix raisonnable.

### **II.2.8.Procédure numérique**

L'algorithme que nous appliquons dans les simulations des dispositifs est relativement simple. Dans tous les cas nous considérons l'évolution dans le temps du dispositif. Dans la plupart des cas nous sommes intéressés à trouver la solution de l'état d'équilibre et déterminer

les valeurs stationnaires du courant, du taux de recombinaison, de la dépendance de la charge d'espace, de la recombinaison et des densités de courant. Pour le calcul, les équations du mouvement sont discrétisées dans le temps. En tenant compte de la distribution de la charge dans l'espace et les décalages de coulomb pour la force, nous appliquons le procédé implicite pour exécuter l'étape de temps, une procédure bien connue pour être stable contre des divergences des solutions numériques des équations de diffusion [11].

### II.3. Dispositifs à une Seule Couche

Dans des dispositifs à une seule couche on peut d'abord considérer le cas dans lequel le transport est effectivement effectué par un seul type de porteur. Ceci est facilement réalisable par l'établissement du contact d'injection pour le porteur qui a la plus haute mobilité et plus efficace que le contact d'injection pour le type opposé de porteur. Bien que cette configuration ne semble pas réelle du point de vue de la fabrication d'une OLED correcte, elle permet au moins d'étudier d'une part l'injection et d'autre part le transport pour un type particulier de porteurs. Un article récent d'un groupe de Los Alamos [12] fournit un bon exemple. La figure 2 montre une série de courbes  $I=fct(V)$  pour la famille de dispositifs  $M/Alq_3/$  où  $M$  est un métal  $M=Al, Mg, Ca, \dots$  à de diverses épaisseurs. Ces courbes montrent un comportement limité du courant, se conformant à la loi de  $J=J(U/L)$ . La taille de la barrière d'injection a été étudiée dans le même article expérimentalement par photoémission interne et plus récemment théoriquement. Dans la référence [7], ces mêmes auteurs ont employé la version statique du modèle, où ils ont montré le rôle de l'image de la force dans la formation de la barrière d'injection et du transfert de charge dans la région d'interface. Ici nous employons le modèle complet et montrons que la dépendance du courant à l'égard de la tension appliquée suit l'expérimental.

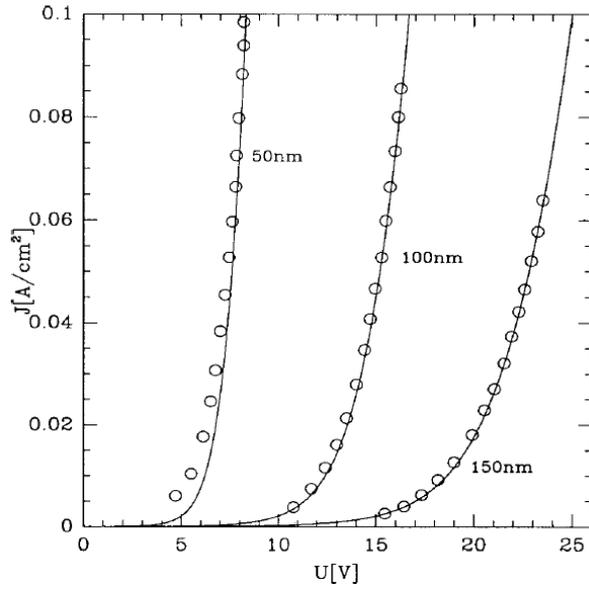


Figure 2 : Caractéristiques expérimentales courant-tension du dispositif Ca/Alq3/Ca avec des épaisseurs de 50, 100 et 150 nm (cercles) [12]. La ligne continue représente les résultats de la simulation [5].

Les ajustements obtenus à partir du modèle sont montrés sur la fig. 2 ainsi que les données expérimentales. La figure montre les courbes expérimentales et les courbes obtenues à partir de la simulation. Comme discuté dans la référence [7], c'est l'image de la force qui cause la valeur absolue *négative de la barrière*  $E_{LUMO, Alq3} - E_F, Ca$  ( $\sim 0.2$  eV) aux valeurs relativement positives de l'ordre de 0.5 eV sur la formation de l'interface. Les valeurs des paramètres de base utilisés dans la simulation sont montrés dans la figure 3.

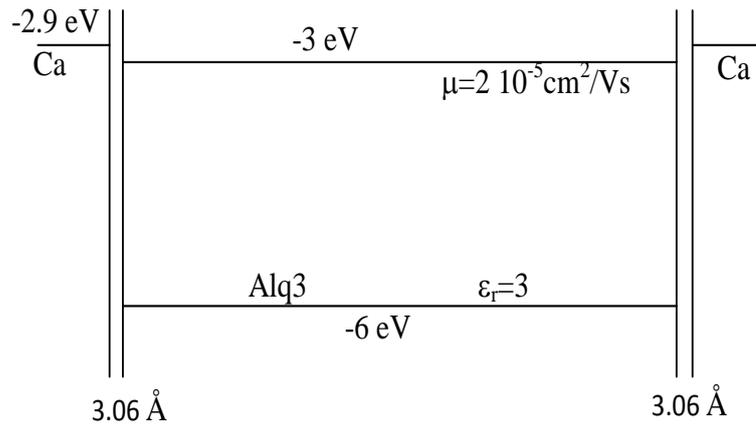


Figure 3 : Les paramètres utilisés dans la simulation pour ensemble de Los Alamos [7] des dispositifs Ca/Alq3/Ca. Avec,  $p=0.85$ ,  $\lambda=2.55$  A/eV<sup>1/2</sup>,  $g=6.10^7$  s<sup>-1</sup>, les facteurs  $\gamma$  et de  $p$  entrants dans les intégrales de l'effet tunnel.

Le courant est très sensible aux paramètres qui influencent la taille de barrière, et en particulier au paramètre  $x_1$  (distance entre la surface du métal et le centre de la première molécule) qui entre dans la formule du « potentiel image ». Nous illustrons cette importance en comparant les dispositifs de Los Alamos [7] au dispositif testé expérimentalement comme le dispositif Ca/Alq<sub>3</sub>/Ca qui montre un courant beaucoup inférieur que les dispositifs de Los Alamos (voir la fig. 4). Cependant, un petit changement de  $x_1$  du modèle reproduit la courbe expérimentale tout en laissant les mêmes autres paramètres.

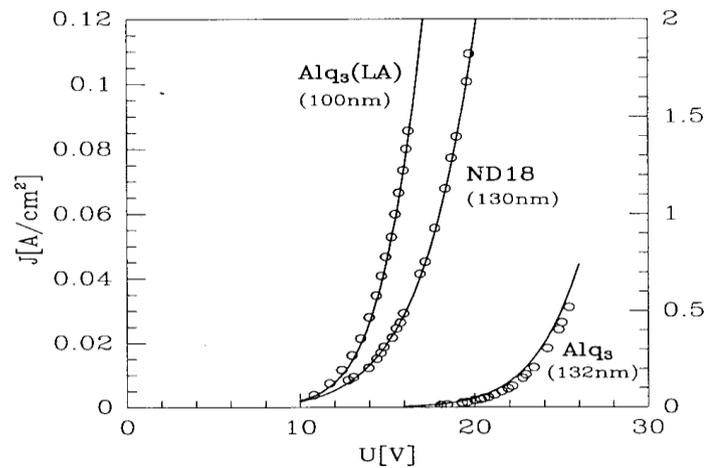


Figure. 4. Les résultats des composants Ca/molécules Organiques/Ca avec différentes compositions, les courbes expérimentales sont représentées par des cercles alors que celles en lignes continues représentent les courbes de simulations.

Nous montrons également sur la fig. 4, un dispositif semblable où Alq<sub>3</sub> est remplacé par un matériau de transport d'électron Zn (*q*-2-COOEt)<sub>2</sub> synthétisé expérimentalement [13]. Dans ce cas, le changement des caractéristiques courant-tension peuvent ne pas être expliqués en changeant seulement la valeur de  $x_1$ . Un changement de mobilité est aussi bien senti. Les simulations indiquent que la mobilité pour des électrons en Zn (*q*-2-COOEt)<sub>2</sub> peut être environ 5-10 fois plus grande que la mobilité correspondante dans le cas d'Alq<sub>3</sub>.

## II.4. Dispositifs à double couches

### II.4.1. Considérations qualitatives pour des bonnes diodes à double couches

On peut utiliser le code de deux manières. La première est de cibler la reproduction numérique des courbes expérimentales. Le deuxième but évident est d'explorer des cas théoriques et de déterminer un certain genre de carte qui classerait les conditions de base et les scénarios possibles pour la fabrication de bons dispositifs d'OLED. Limitant la discussion aux dispositifs de bicouches, cette carte s'avère être très simple, générale, et semble

intéressante. Les considérations qui mènent à la classification qualitative de bons dispositifs de bicouches sont comme suit.

Initialement, le champ électrique pour l'injection aux deux électrodes est identique avant que le remplissage du dispositif prenne lieu. Pour les champs égaux, une des interfaces injecteront mieux que les autres. Il y a deux manières de procéder.

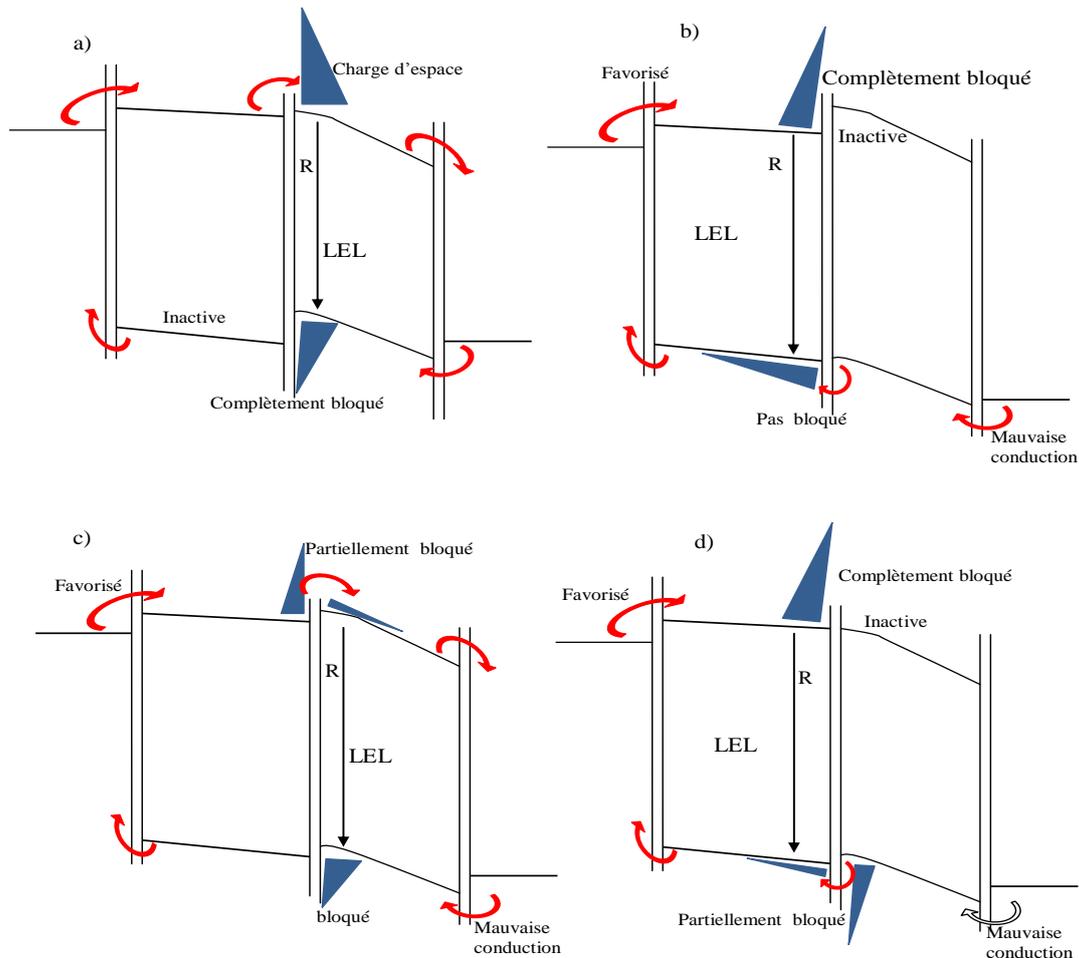
La charge injectée à la meilleure électrode (dominante) d'injection passera par l'ensemble du dispositif où elle subira quelques difficultés à la barrière d'énergie potentielle ou une plus faible mobilité à l'intérieur de l'appareil. Dans le cas précédent, l'efficacité de dispositif est basse, alors que dans le présent cas la charge accumulée dans les couches organiques causera une variation de champ électrique dans le dispositif. Dans le présent cas également, la valeur locale du champ deviendra plus grande près de l'électrode d'injection la plus pauvre. Ceci aidera l'électrode d'injection pauvre pour améliorer son taux d'injection en ce qui concerne l'électrode dominante. C'est en effet la bonne manière d'aller vers un meilleur dispositif de diode, à condition d'obéir aux impératifs suivants: (a) "*aucun croisement*" : le porteur ne devrait pas s'échapper du dispositif sans recombinaison. Au lieu de cela, il devrait être bloqué, avec pour résultat une concentration en porteur plus élevée à l'intérieur du dispositif et donc une augmentation de la recombinaison ; (b) "*taux d'injection égaux*" : les taux d'injection des deux électrodes devraient être égaux ; (c) "*l'endroit idéal de recombinaison*": le taux de recombinaison augmentera l'accumulation de charge, jusqu'à ce qu'il atteigne le taux d'injection des deux côtés. La recombinaison devrait avoir lieu dans le matériau électroluminescent. Évidemment, les effets de charges d'espace sont utiles seulement dans la couche luminescente, autrement ils servent à augmenter seulement la recombinaison dans des couches non luminescente. Par conséquent, il ne devrait y avoir aucun chevauchement significatif entre les surfaces des trous accumulés et les électrons accumulés en dehors de la couche luminescente.

Dans ce qui suit nous supposons que les électrons sont injectés plus facilement que les trous. Nous employons cette hypothèse pour diviser en deux seulement le nombre de cas à considérer. Les cas opposés suivent la symétrie. Nous considérons la configuration habituelle de couche transportant des électron/trou et supposons que seulement une de ces couches est électroluminescente (dite *LEL* pour light-emitting layer) sinon ils servent uniquement à améliorer la recombinaison dans les couches émettant et non-lumineuse. Selon ce qui précède, la bonne bicouche OLEDs peut être divisée en quatre cas distincts selon deux critères :

(1) la quantité de trous accumulés dans les couches organiques est-elle assez large pour causer un changement crucial du champ électrique dans l'échantillon ? (Ou : la charge de trou accumulée à l'intérieur du dispositif est-elle du même ordre de grandeur que la charge due aux électrons accumulés ?)

(2) quel est le type de courant dominant dans l'interface organique/organique ?

Les quatre cas sont énumérés ci-dessous, ainsi que des réponses courtes à ces questions [5].



### Cas 1 (non/courant d'électrons)

Dans ce cas-ci, schématiquement montré sur la fig. 5(a), les électrons ne sont pas bloqués sensiblement à l'interface d'o/o et la mobilité des électrons dans ETL (pour *electron transport layer*) est assez haut telle qu'aucun effet de charges d'espace n'est produit dans cette couche. Par conséquent, la seule manière d'empêcher des électrons de s'échapper sans être recombiné est de les ralentir vers l'intérieur par leur basse mobilité dans le HTL (pour *hole transport layer*). Les électrons sont alors bloqués dans le HTL. L'Electroluminescence se produit dans le HTL et il y a aucuns trous qui passent à l'ETL. La chute de tension à travers

l'ETL est faible dans ce sens qu'elle sert comme une prolongation pure de la cathode. L'avantage en ce qui concerne les dispositifs à une seule couche est que la présence de l'ETL apporte le blocage des trous sur l'interface d'o/o.

### **Cas 2 : (non/courant de trous)**

Ce cas est schématisé sur la fig. 5(b). Le champ est inférieur dans l'ETL où les électrons sont bloqués à la fin de l'ETL. La barrière des trous est négligeable comparant aux cas des électrons. La concentration élevée des trous après leur injection dans l'ETL est provoquée par leur basse mobilité dans ETL. Ceci aide à avoir tous les trous recombinés dans cette région. L'électroluminescence se produit dans l'ETL.

Dans les deux autres cas l'accumulation des trous à l'intérieur du dispositif est substantielle. Alors qu'encore la charge accumulée d'électron est légèrement plus grande que la charge de trou, elle peut être beaucoup plus grande que dans les deux cas précédents. La raison vient de la contrainte sur toute la charge dans la région d'interface. Cette charge est limitée par la condition que la chute de tension au-dessus du HTL peut ne pas être plus grande que la tension extérieurement appliquée. Cependant, si les deux types de porteurs s'accumulent dans la région d'interface, formant un condensateur légèrement chargé, la charge de chaque composant peut monter aux niveaux élevés, pour autant que la différence entre concentration de l'électron et le trou soit assez basse pour satisfaire la contrainte. En même temps les barrières d'énergie des deux côtés de l'interface devraient être assez hautes et le taux de recombinaison **d'exciplexe** (*Complexe de stœchiométrie donnée, formé à partir d'au moins deux entités moléculaires chimiquement distinctes et qui n'existe que dans un état électronique excité.*) devrait être assez faible pour maintenir le condensateur dans l'état chargé. Puisque les charges des deux côtés sont plutôt élevées, la probabilité de recombinaison pour la charge croisant l'interface est tout d'abord augmentée.

### **Cas 3 (oui/courant d'électrons)**

Sur la [fig. 5 (c)], les électrons et les trous s'accumulent des côtés opposés de l'interface o/o due aux barrières d'énergie. Il y a plus d'électrons que les trous à l'interface et le courant dominant dans l'interface est dû aux électrons. Après le croisement de l'interface les électrons recombinent avec une probabilité élevée due à la concentration en trou élevée près de l'interface. Le HTL est la couche électroluminescente.

### **Cas 4 (oui/courant de trous)**

Ce cas [voir que fig. 5 (d)] est en quelque sorte peu semblable aux deux cas précédents. La différence en ce qui concerne le cas 3 est que le courant de trou est dominant

dans l'interface. La différence en ce qui concerne le cas 2 vient de l'accumulation des trous à l'extrémité de leur chemin par le HTL. L'électroluminescence se produit dans l'ETL.

#### **II.4.2. Un exemple du dispositif bicouches**

Comme un exemple d'application du modèle numérique aux dispositifs de bicouche nous considérons la famille des dispositifs de bicouche préparés expérimentalement [5] en utilisant deux matériaux pour les couches transportant les électrons et les trous. Comme couche transportant les électrons, il a été employé un matériau basé sur le Zn (*q-2-COOEt*) [13]. Pour la couche transportant de trou, le dérivé de CN du bicarbazyl, un matériau étroitement lié à ceux décrits précédemment dans la référence [14], est utilisé. Les mesures de quelques propriétés de base ont été effectuées comme les valeurs pour le niveau de LUMO et HOMO indiqués dans l'arrangement de dispositif sur fig. 6. Seulement le matériau de transport de trou est électroluminescent. Nous avons employé l'aluminium comme cathode et d'indium d'étain préparé avec le plasma de l'oxygène comme anode transparente. Les fonctions de travail respectives, mesurées en utilisant la sonde de Kelvin, sont également montrées dans l'arrangement. L'épaisseur de la couche de transport de trou (HTL) a été maintenue à 40 nm dans tous les dispositifs tandis que l'épaisseur de la couche transportant l'électron (ETL) variait de 17 à 60 nm. Les expériences préliminaires sur les dispositifs à une seule couche ont aidé à obtenir l'ordre de grandeur de la mobilité des électrons dans l'ETL, avec un exemple mentionné dans la section précédente. Ces huit paramètres restants à déterminer et qui sont la mobilité des électrons dans le HTL, les mobilités de trou dans le HTL et l'ETL, la distance efficace entre chaque électrode et l'emplacement moléculaire le plus proche, et les facteurs  $\gamma$  et de  $p$  entrants dans les intégrales de l'effet tunnel. La fraction de la recombinaison radiative dans le Cyano a été fixée à un dixième de toute la recombinaison, qui est une valeur raisonnable pour les OLEDs.

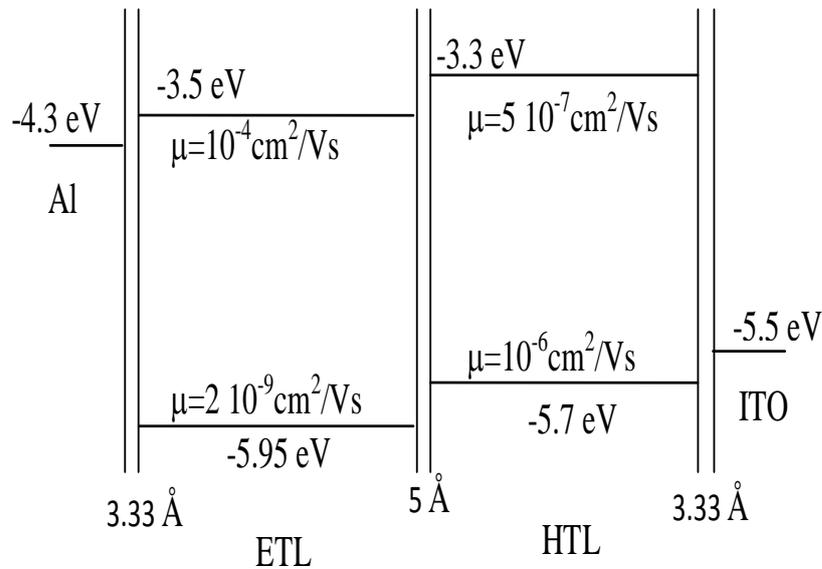


Figure 6 : Le schéma du dispositif bicouche, avec les paramètres utilisés dans la simulation. ou,  $p=0.2$ ,  $\lambda=2 \text{ A/eV}^{1/2}$ ,  $\gamma=4*10^7 \text{ s}^{-1}$  [5].

Les valeurs de ces paramètres ont été fixées par la simulation qualitative et quantitative des données expérimentales (et montré sur la fig. 6). Ces données étaient : (a) bas rendement quantique externe de l'ordre de 0.01%, qui diminue avec la densité de courant ; (b)  $j$  (V) caractéristiques des dispositifs avec 17-, 40-, et 60 nm de couches de transport d'électron d'épaisseur; (c) le courant d'électron de l'ordre de 5% de tout le courant dans le HTL électroluminescent, comme déduit du rendement quantique du dispositif relatif de trois couches en lequel les électrons ont été bloqués à la sortie du HTL par le  $N$  additionnel, BRI de  $N'$  - diphenylique-n,  $N'$  - (1-naphthyl) - 1.1' biphenyl-4,4' couche' de la diamine (NPD).

Ces données expérimentales se présentent comme contrainte sur les paramètres utilisés dans la simulation. Les résultats simulés pour les caractéristiques courant-tension de trois dispositifs ayant l'épaisseur d'ETL de 17, de 40, et 60 nanomètre sont montrés dans fig. 7, ainsi que les données expérimentales.

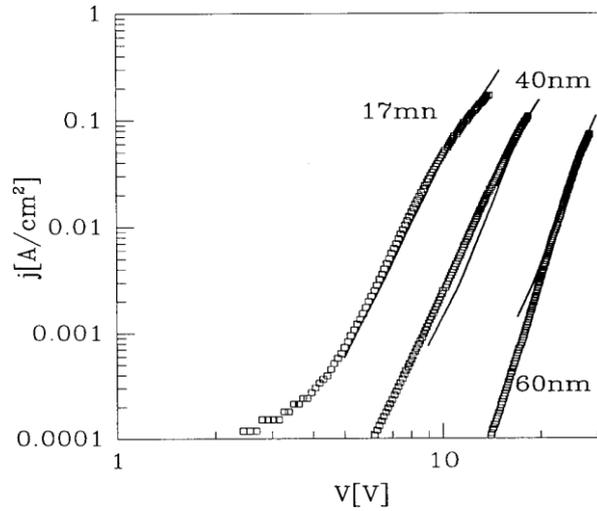


Figure 7 : Les caractéristiques courant-tension du dispositif bicouche. Les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation sont représentés respectivement par les carrés et la ligne continue [5].

A travers la simulation, il s'avère que ce type de dispositif est plutôt près du cas 1 de la section précédente, où des électrons sont remplacés par des trous. Cependant, il y a deux différences importantes : d'abord, les électrons ne sont pas entièrement bloqués à l'interface ; en second lieu, la couche émissive n'est pas la couche où les porteurs majoritaires s'accumulent. Les trous pénètrent le dispositif plus efficacement que les électrons. Ils s'accumulent dans l'ETL en raison de leur mobilité relativement faible dans ce matériau (cf. fig. 8).

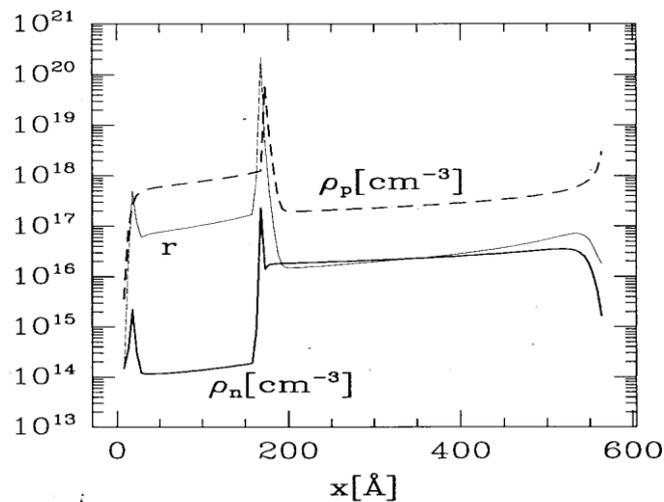


Figure 8 : La répartition des électrons et des trous dans le dispositif. La courbe désignée par r illustre la dépendance du taux de recombinaison de la position des sites (unités arbitraires) [5].

La charge d'espace résultante augmente le champ électrique dans l'ETL et le diminue dans le HTL, comme le montre la figure 9.

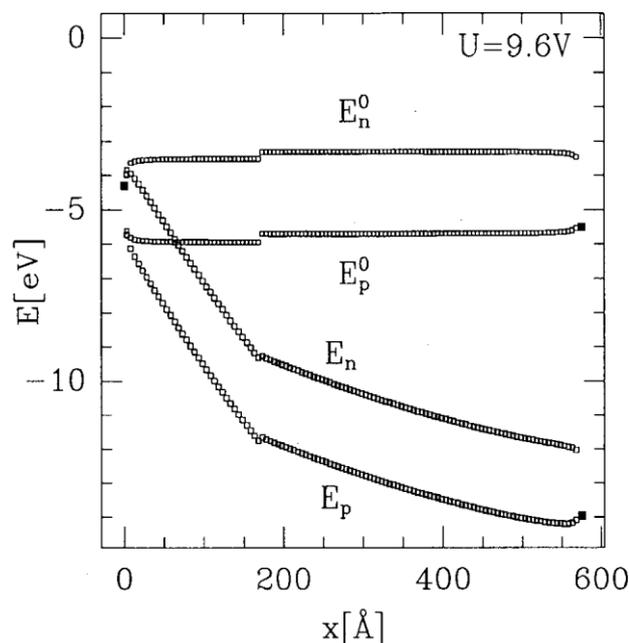


Figure 9 : Le changement dans la position des niveaux d'énergie LUMO et HOMO lors de l'application d'une tension externe [5].

La grande chute de tension à travers l'ETL explique l'influence énergétique de l'épaisseur d'ETL sur le  $j(V)$  des caractéristiques. En raison du champ fort dans l'ETL, l'injection d'électron est augmentée. La plupart des électrons injectés se recombinent sans émission radiative dans l'ETL. La recombinaison radiative se produit principalement sur les emplacements premiers du HTL après l'interface d'ETL/HTL. Ceci peut être vu sur la fig. 8, où le taux de recombinaison en fonction de la position est montré. Dans ces conditions, le rendement quantique externe demeure faible (cf. fig. 10) et la partie des électrons laissant le dispositif sans être recombinés est approximativement 5% de tout le courant. La distribution du courant parmi des électrons et des trous dans tout le dispositif est montrée dans fig. 11. Sur ce schéma on peut également voir que la recombinaison de l'électron (dominant dans ETL) et les courants de trou (dominants dans HTL) se produit dans une région relativement étroite d'interface organique/organique.

Les exemples présentés illustrent l'efficacité du modèle pour reproduire des données expérimentales et aider à une bonne compréhension du comportement des dispositifs correspondants [3]. C'est ce modèle que nous avons utilisé et dont les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

## CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit le modèle numérique pour la diode électroluminescente organique et nous avons illustré son application à quelques dispositifs réels testés expérimentalement ou publiés. Selon les travaux publiés dans la littérature. Un accord raisonnable a été obtenu entre les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation. Le modèle théorique présenté dans ce chapitre, partage quelques points communs avec les modèles qui ont été conçus par d'autres groupes. Cependant, il y a plusieurs différences que nous considérons importantes pour les souligner.

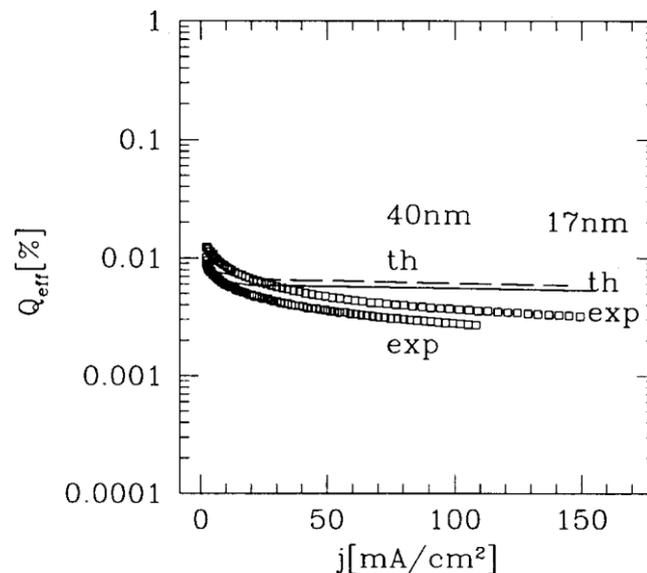


Figure 10 : Le rendement quantique mesuré et calculé pour deux épaisseurs différentes [5].

D'abord, la formation du contact dans le modèle vient parallèlement au fonctionnement de la diode. Ceci, par exemple, enlève la nécessité pour présenter phénoménologiquement les valeurs positives pour la barrière dans le cas quand la barrière absolue est négative.

L'injection par les processus de grande envergure de l'effet tunnel et l'injection thermoionique (effet de température) sont considérées dans le modèle. Les expériences récentes sur la dépendance de la température et du champ de l'injection suggèrent que les deux mécanismes sont importants.

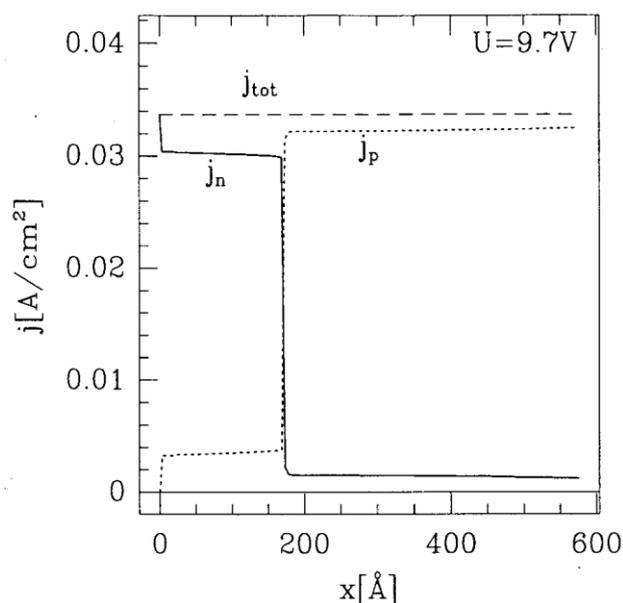


Figure 11 : Le courant total, le courant des électrons, et le courant des trous dans le dispositif [5].

La formule de la recombinaison dans les régions où la charge est bloquée est réexaminée et il s'avère être qualitativement différente de la formule habituelle où le coefficient de recombinaison est toujours proportionnel à la mobilité.

Le modèle permet de considérer des dispositifs à bas, à la haute et même à la polarisation d'inversion de l'alignement. Le courant global suit toujours le signe de la tension externe. Ceci est inapplicable avec les modèles où la direction du courant de charge est placée par la direction du champ local (dans les couches organiques ou aux interfaces).

Le transport par les couches organiques est modelé par un paramètre simple  $\Omega_0$  par couche et par type de porteur. De cette façon le nombre de paramètres dans le modèle est réduit au minimum. Le présent modèle permet la considération d'encore plus de formes compliquées de mobilité contre la dépendance de champ.

En conclusion, il y a des caractéristiques qui sont apparus dans d'autres modèles et ne sont pas considérés dans le modèle actuel pour différentes raisons. Une de ces caractéristiques est le désordre et le piégeage (peu profond). En effet, dans un modèle comme celui présenté chaque molécule organique peut être considérée comme un piège. Le désordre peut être introduit qualitativement dans le modèle par  $E_m$ , et par l'introduction de sauts au delà des plus proches voisins. Ceci n'a pas été considéré dans ce modèle. En outre, la diffusion d'exciton ne semble pas influencer les propriétés de dispositif, du point de vue électrique et la génération de lumière.

Dans le chapitre suivant nous avons utilise ce modèle ainsi que le programme de simulation pour déterminer les propriétés de dispositif OLED base sur de nouveaux matériaux de notre choix.

## Références

- [1] **P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith**, J. Appl. Phys, 1997, **82**, 6319; **B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith**, , *ibid*, 1998. **84**, 833.
- [2] **G. G. Malliaras and J. C. Scott**, J. Appl. Phys. 1999, **85**, 7426,.
- [3] **J. Staudigel, M. Stossel, F. Steuber, and J. Simmerer**, J. Appl. Phys. 1999, **86**, 3895.
- [4] **B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith**, J. Appl. Phys. 2000, **87**, 1974.
- [5] **E. Tutis, M. N. Bussac, B. Masenelli, M. Carrard, and L. Zuppiroli**, J. Appl. Phys 89, 430 (2001).
- [6] **M. N. Bussac, D. Michoud, and L. Zuppiroli**, Phys. Rev. Lett. 1998, **81**, 1678.
- [7] **E. Tutis, M. N. Bussac, and L. Zuppiroli**, Appl. Phys. Lett. 1999, **75**, 3880.
- [8] **C. W. Tang and S. A. van Slyke**, Appl. Phys. Lett. 1987, **51**, 913.
- [9] **C. Giebeler, H. Antoniadis, D. D. C. Bradley, and Y. Shirota**, J. Appl. Phys. 1999, **85**, 608.
- [10] **W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling**, *Numerical Recipes* Cambridge University Press, Cambridge, 1986, Chap. 17.
- [11] **I. H. Campbell, and D. L. Smith**, Appl. Phys. Lett. 1999, **74**, 561.
- [12] **N. Donze, P. Pechy, M. Graetzl, M. Schaer, and L. Zuppiroli**, Chem. Phys. Lett, 1999. **315**, 405,.
- [13] **D. Romero, F. Nu'esch, T. Benazzi, D. Ade's, A. Siove, and L. Zuppiroli**, Adv. Mater, 1997. **9**, 1158.

## **Chapitre. III. Modélisation et simulation d'une OLED : résultats numériques**

---

# Chapitre III : Modélisation et Simulation d'une OLED : résultats numériques

## III.1. Introduction

Nous avons appliqué le modèle et programme de simulation décrits précédemment à des structures OLEDs sur des matériaux potentiellement performants que nous avons choisi sur la base de la disponibilité des paramètres nécessaires à la simulation. En outre nous avons introduit une étude sur les effets de la température et de l'épaisseur de la couche du matériau organique donneur.

## III.2. Description du dispositif : schéma et description

Sur un substrat en verre, une couche d'oxyde d'indium d'étain est déposée, sur laquelle seront déposées quatre couches : CuPc,  $\alpha$ -NPD, Alq<sub>3</sub> et ALiF.

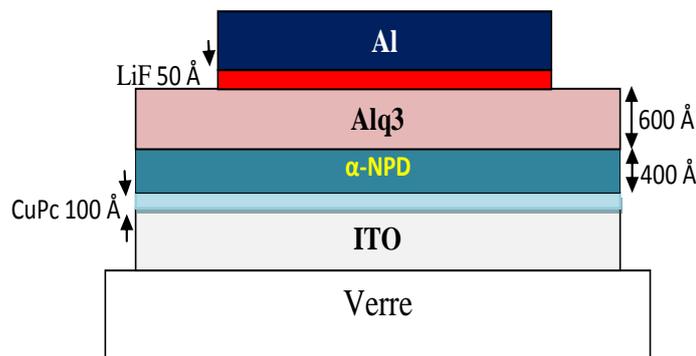


Figure 1 : Un dispositif OLED à base de Alq<sub>3</sub>, CuPc et NPD

La couche ITO (l'anode) est l'électrode des trous et elle est à 85% transparente : elle assure l'injection des trous à travers l'interface ITO/organique.

La couche CuPc favorise l'injection des trous.

La couche  $\alpha$ -NPD est la couche acceptrice.

La couche Alq<sub>3</sub> est la couche donneuse.

La couche en AlLiF forme l'électrode opaque (cathode): L'électrode métallique (Al) est utilisée pour l'injection des électrons. C'est la raison pour laquelle les métaux utilisés ont un faible travail de sortie.

Le champ électrique résultant induit un courant bipolaire dans la couche organique, La formation d'excitons et leur recombinaison radiative dans la couche organique mène à l'émission de lumière. **La figure2** illustre les principaux processus physiques régissant le fonctionnement d'une OLED en polarisation directe.

- (a) L'injection des électrons (de la cathode) et des trous (de l'anode) se produit à travers l'interface électrode/organique vers la couche organique de polymère.
- (b) Le transport des porteurs de charges se produit par diffusion et dérive vers l'électrode opposée sous l'influence du champ électrique.
- (c) Formation d'excitons et recombinaison (paires électron/trou singulets ou triplets).
- (d) Certains excitons se recombinent par émission de photons, dont une partie est extraite du dispositif.

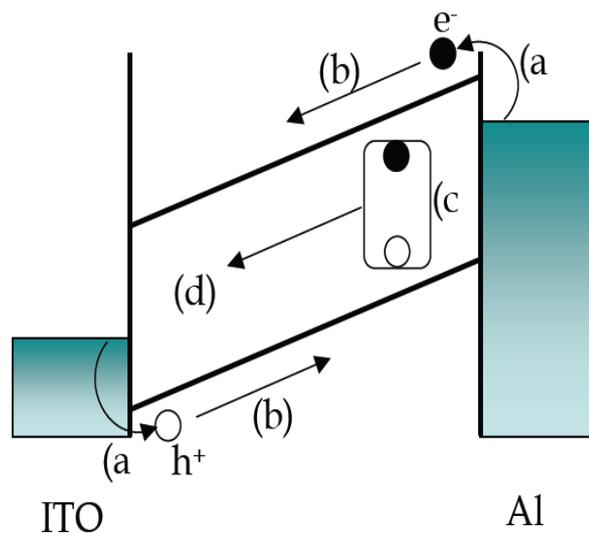


Figure 2 : Schéma des principaux processus physiques régissant le fonctionnement d'une OLED.

### III.3. Description des inputs/outputs du programme MOLED

Le code MOLED résout les équations du mouvement de l'électron et les distributions de charge des trous dans le dispositif. L'injection de charge et de transport est appliquée en imposant la tension entre les électrodes. Le comportement du système évolue pour arriver à un état d'équilibre. Les processus physiques de l'appareil sont paramétrés par le biais des

niveaux d'énergie moléculaire (HOMO et LUMO), les mobilités de porteurs et les paramètres de sauts / tunnel au niveau des interfaces.

A présent nous résumons les fichiers d'entrée et de sortie du MOLED.

### III.3.1. Description des inputs

#### 1. Liste des principales variables d'entrée

**ML** : Nombre des couches.

**LayName** : le nom de chaque couche et chaque électrode.

**LayWidth** : la largeur de chaque couche en (Å).

**ELUMO, EHOMO** : l'énergie des HOMO, LUMO de chaque couche en (eV).

**EF\_Left, EF\_Right** : travail de sortie des électrodes Gauche et Droite respectivement.

**muType\_n, muType\_p** : mobilité des électrons et des trous pour chaque couche.

**Inter\_muType\_n, Inter\_muType\_p** : mobilité des électrons et des trous inter couche (saut).

**recombFactor** : facteur de recombinaison  $\eta$  pour chaque couche.

**VoltageStart, VoltageEnd, nVoltageSteps** : tension de Debut et de Fin, et nombre de pas.

#### 2. Liste des résultats

Les trois tableaux suivants englobent tous nos résultats :

Tableau 1 : densité des électrons, densité des trous, LUMO et HOMO, densité de courant des électrons, densité de courant des trous, densité de courant total, la répartition du champ électrique, la recombinaison, le temps total de la simulation.

Tableau 2 : il contient : le temps en  $\mu$ s, le courant total et la charge des électrodes.

Tableau 3 : il contient : LUMO et HOMO près des électrodes, facteur de recombinaison, paramètre d'atténuation d'effet tunnel pour les électrons, paramètre d'atténuation d'effet tunnel pour les trous, mobilité des électrons et des trous.

### III.4. Calcul des HOMO-LUMO des molécules organiques CuPc et Alq<sub>3</sub>

L'application du modèle décrit dans le chapitre 2 pour simuler les structures OLED nécessite d'entrer précisément les paramètres de matériaux comme la densité d'états, la hauteur des barrières (niveaux HOMO et LUMO), la mobilité des porteurs de charges afin de fournir des résultats exploitables. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, ces paramètres de matériaux sont mal connus ou difficilement accessibles par l'expérience. Afin d'obtenir ces valeurs, nous allons utiliser le code DMol<sup>3</sup>.

DMol<sup>3</sup> est un programme de modélisation qui utilise la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) pour simuler les processus chimiques et prédire les propriétés des matériaux à la fois rapidement et avec précision. DMol<sup>3</sup> peut prévoir les processus en phase gazeuse, en solution, et les environnements solides. Il est largement applicable à la recherche des problèmes de chimie, les produits pharmaceutiques, science des matériaux et le génie chimique, ainsi que la physique des solides. D'une part, nous pouvons utiliser le programme pour enquêter sur la nature et l'origine des propriétés chimiques, électronique, et les propriétés structurelles d'un système sans la nécessité d'une entrée expérimentale. D'autre part, l'utilisation de DMol<sup>3</sup> aide à réaliser des expériences virtuelles, conduisant à des économies considérables en coût expériences et le raccourcissement des cycles de développement.

Les fichiers d'entrée de DMol<sup>3</sup> sont conçus pour offrir un maximum de flexibilité dans la spécification des options pour résoudre les équations DFT. Cette flexibilité nous permet d'équilibrer le coût de calcul d'un problème avec la précision désirée des résultats. DMol<sup>3</sup> peut atteindre une rapidité et précision remarquables en utilisant les fonctions numériques comparable aux fonctions atomiques [2]. Les fonctions de base atomiques sont obtenues à partir de résolution exacte des équations par la DFT pour des atomes individuels. La haute qualité des ensembles de base (basis sets) réduit les effets de la superposition des ensembles de base et permet une meilleure description des polarisabilités des molécules biologiques et organiques [3].

La densité électronique dans le code DMol<sup>3</sup> est développée en termes de densités partielles atomique centrées et multipolaires. Cela fournit une représentation compacte et très précise de la densité, et permet un changement d'échelle avec l'élargissement de la taille du système. Par conséquent, l'évaluation des échelles de potentiels de Coulomb varie linéairement avec l'augmentation de la taille du système. Les éléments de la matrice Hamiltonienne sont calculés en utilisant un algorithme d'intégration numérique sophistiqué qui évolue linéairement en fonction de la taille du système. Nous montrons sur les figures 3 et 4, les isosurfaces (HOMO-LUMO) des molécules Alq<sub>3</sub> et CuPc respectivement, telles qu'elles sont calculées par le code DMol<sup>3</sup>.

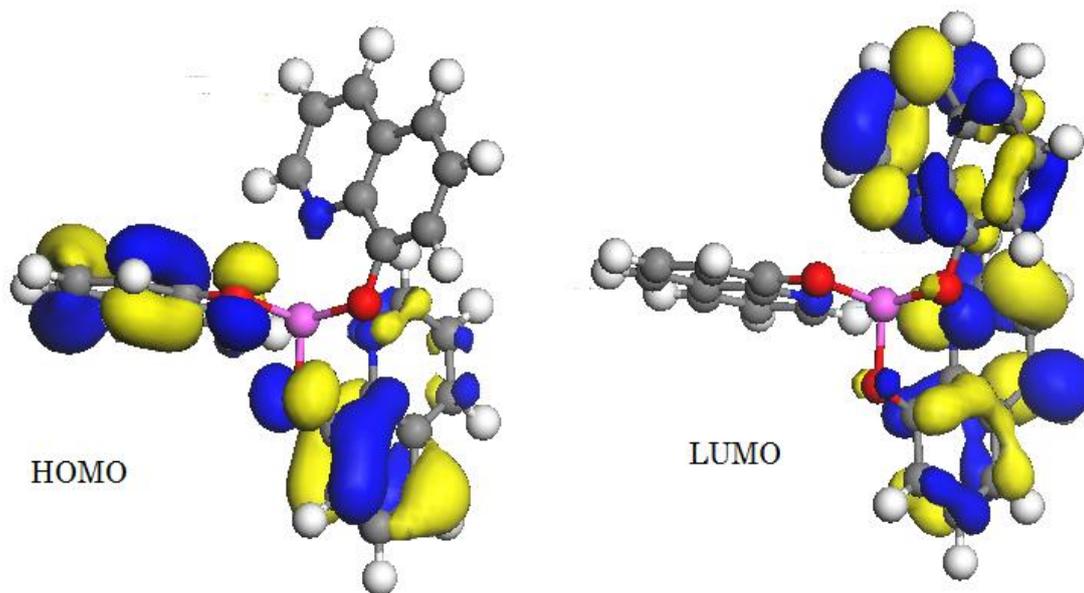


Figure 3 : HOMO-LUMO de la molécule Alq<sub>3</sub> calculées à partir du code DMol<sup>3</sup>

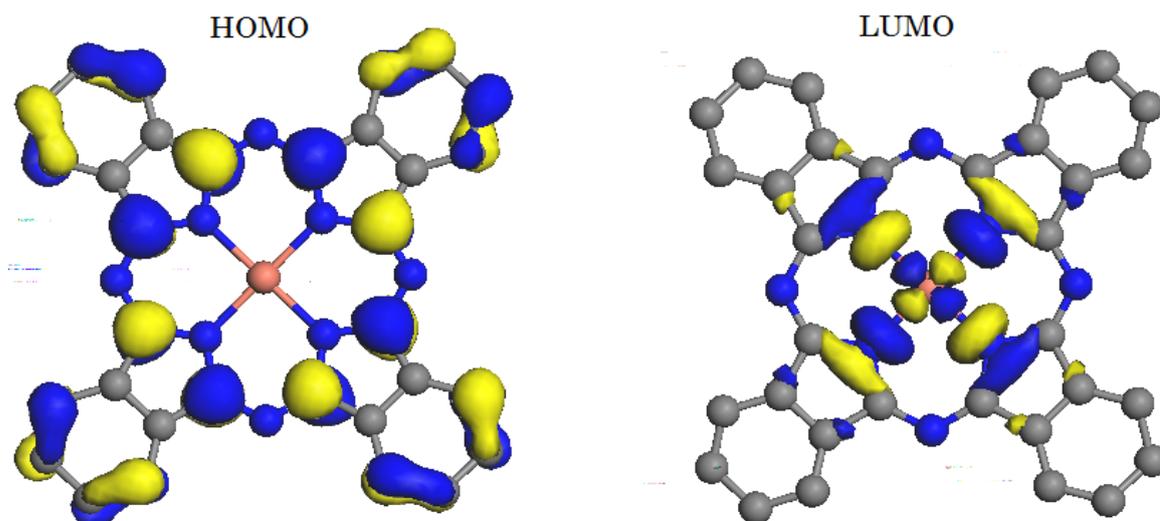


Figure 4: HOMO-LUMO de la molécule CuPc calculées à partir du code DMol<sup>3</sup>

Nous présentons sur la figure 5 les énergies requises par le code MOLED et telles quelles ont été calculées par le code DMol<sup>3</sup> pour les molécules organiques, pour les électrodes ITO et Al ainsi que le NPD, nous utilisons les données expérimentales trouvées dans la littérature [ 7-10].

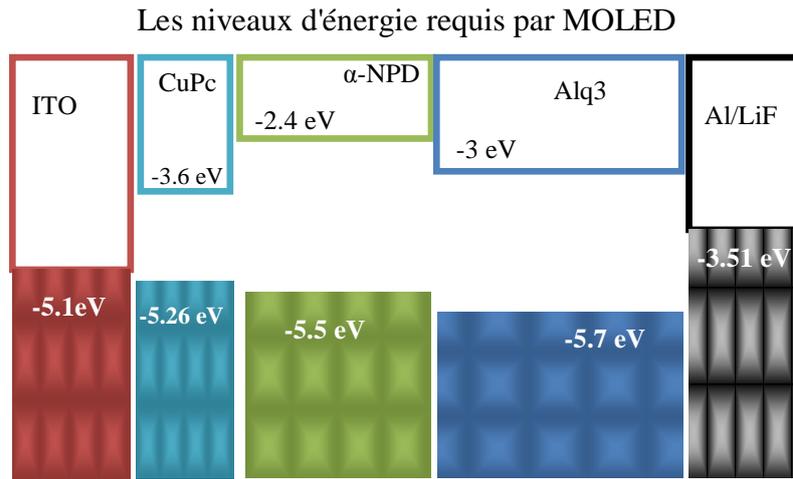


Figure 5 : Les niveaux d'énergie requis par les simulations avec le code MOLED

### III.5. Résultats CuPc / $\alpha$ -NPD / Alq3

Dans cette section, nous allons présenter les résultats relatifs a un dispositif OLED composée de 3 couches : ITO/CuPc/ $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub>/Al.

#### III.5.1. Caractéristique I(V)

Nous présentons sur la figure 6 la caractéristique I (V) qui est semblable à une caractéristique d'une diode PN avec un seuil de 12V qui est assez grand. Cette courbe est aussi semblable a un dispositif caractérisé par un **a** peu d'écoulement de courant jusqu'à ce que la tension de commande soit supérieure à 12 V.

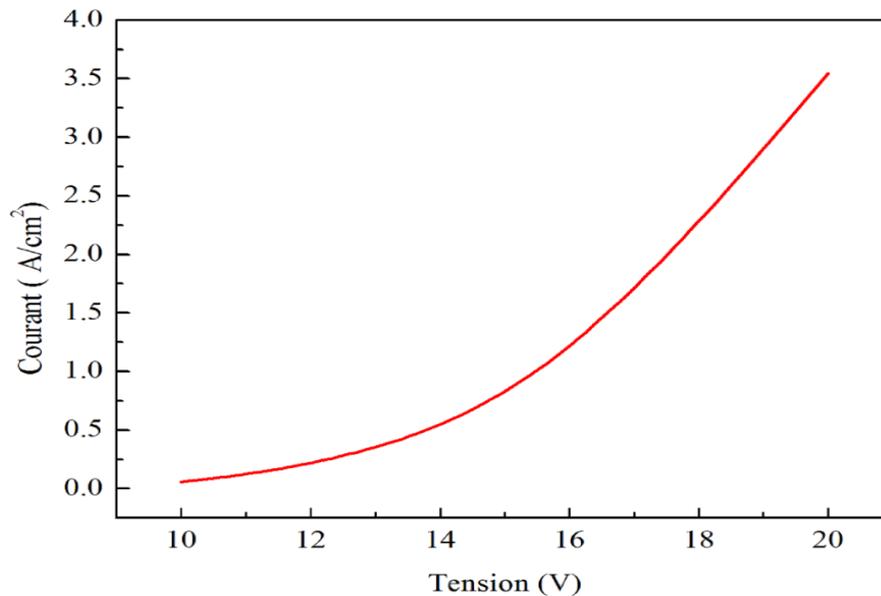


Figure 6 : Caractéristique de la MOLED ITO/CuPc/ $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub>/Al

### III.5.2. Densité des porteurs de charge & Champ Electrique

Comme dans les dispositifs électroniques, nous devons étudier les courants résultants du déplacement des porteurs de charges que sont les électrons et les trous. Ce déplacement de charges se fait sous l'action d'une force dont l'origine peut être un champ électrique ou un gradient de concentration de porteurs de charges. La figure 7 montre la répartition de la densité des électrons et des trous en fonction de la position des sites. La face supérieure de la couche ITO est prise comme plan de référence pour les distances (0Å).

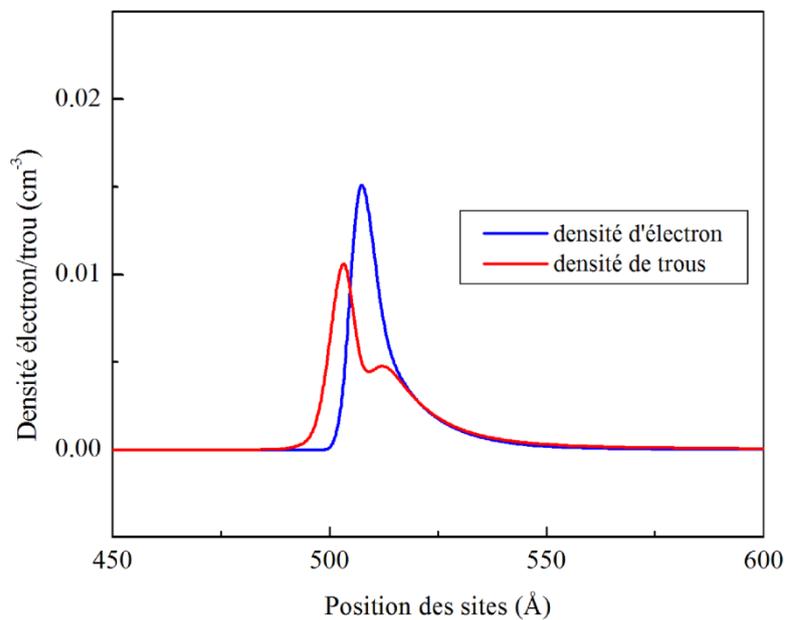


Figure 7 : Les densités des porteurs de charges : électrons et trous par molécule.

On remarque qu'il y a un pic pour chaque porteur de charge, pour les électrons il se trouve dans la couche Alq<sub>3</sub> puisque leur injection se fait par l'électrode droite (AIlLiF) et pour les trous il se trouve dans la couche  $\alpha$ -NPD puisque leur injection se fait par l'électrode gauche (ITO) [8,9].

La figure 8 représente la variation du champ électrique à l'intérieur de la structure.

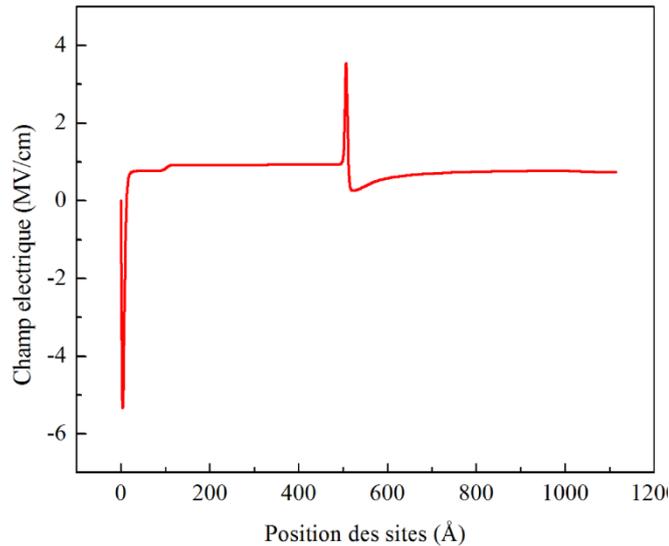


Figure 8 : Champ électrique en fonction des positions des sites

On remarque que le champ électrique est similaire au champ d'une diode à jonction, avec un maximum à l'interface  $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub> (sur la Figure 8). En effet, les forces électriques internes ont pour origine la formation d'une région de déplétion au voisinage direct de la jonction métallurgique. La région de déplétion est formée à la suite des deux mécanismes décrits ci-dessous.

1. Dans un premier temps, les électrons de la région  $n$  qui diffusent dans la région  $p$  laissent derrière eux des donneurs ionisés. Ceux-ci étant immobiles (car ancrés au réseau), ils ne sont plus neutralisés électriquement par les électrons. Il apparaît donc une charge d'espace positive au voisinage direct de la jonction métallurgique, côté  $n$ . Parallèlement, les trous qui diffusent de la région  $p$  vers la région  $n$  découvrent des ions accepteurs, chargés négativement, ce qui engendre une charge d'espace négative au voisinage direct de la jonction, côté  $p$ .

2. Dans un deuxième temps, les porteurs ayant diffusé se retrouvent dans une région où ils sont minoritaires ; par exemple, les électrons qui ont diffusé de la région  $n$  vers la région  $p$  sont minoritaires dans cette dernière. En conséquence, les porteurs ayant traversé la jonction subissent des recombinaisons. La disparition d'un grand nombre de porteurs de charge au voisinage direct de la jonction métallurgique renforce la formation d'une charge d'espace initiée par la diffusion.

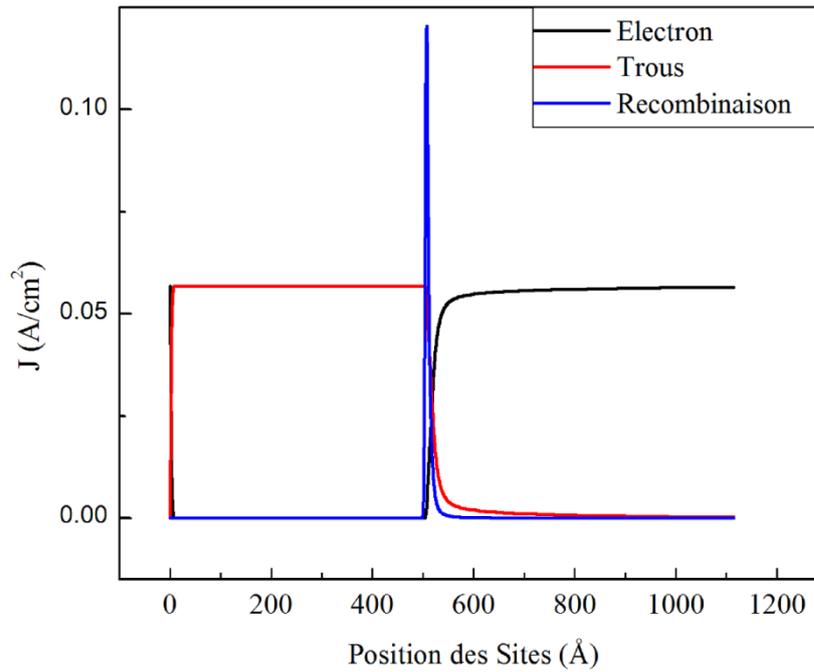


Figure 9 : la distribution de charges relatives aux électrons, trous et la recombinaison

Comme la charge d'espace est positive côté  $n$  et négative cote  $p$ , elle produit un champ électrique interne dirigé de la région  $n$  vers la région  $p$ . Ce champ électrique affecte la diffusion des porteurs libres : un trou qui diffuse de la région  $p$  vers la région  $n$  est soumis à une force de Coulomb dirigée vers la région  $p$ . De même, un électron diffusant de la région  $n$  vers la région  $p$  est freiné par la force de Coulomb due au champ interne. Dans les deux cas, les forces électriques s'opposent à la diffusion des porteurs majoritaires.

Sur la Figure 9 il est bien montré la distribution de charge avec une densité de courant des trous dans le coté  $\alpha$ -NPD, et une densité d'électron dans le coté  $\text{Alq}_3$ , et une diminution de chaque densité de charge à l'interface  $\alpha$ -NPD/ $\text{Alq}_3$  où le phénomène de la recombinaison est bien prononcé.

### III.5.3. Effet de la température

Etant donné que le courant de saturation  $i_{inv} = -I_S$  et la tension thermique  $V_T$  sont tous les deux fonctions de la température, la caractéristique  $I - V$  varie en fonction de la température. Sur la Figure 10, nous présentons les résultats de la simulation de la caractéristique  $I-V$  en fonction de la température [9-11].

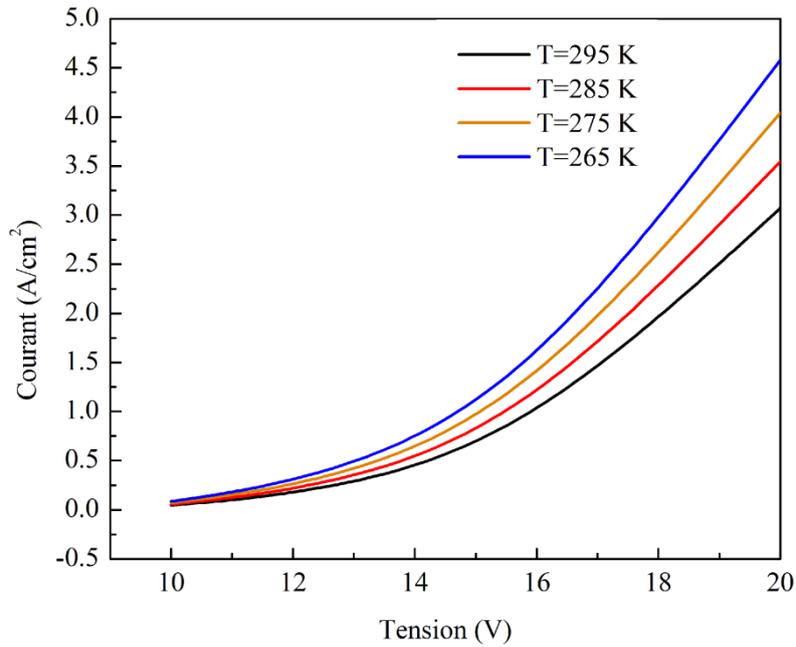


Figure 10 : Caractéristique de la MOLED ITO/CuPc/ $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub>/Al en fonction de la température

Nous pouvons observer que sur une plage importante de température et à courant  $V$  constante, notre programme MOLED montre en effet qu'avec un pas de 10 K, le courant a tendance à décroître quand la température augmente, notamment à partir de la tension de seuil, 12V. Sur les Figure 11,12 nous présentons les résultats de la simulation de la densité d'électron et la Recombinaison en fonction de la température.

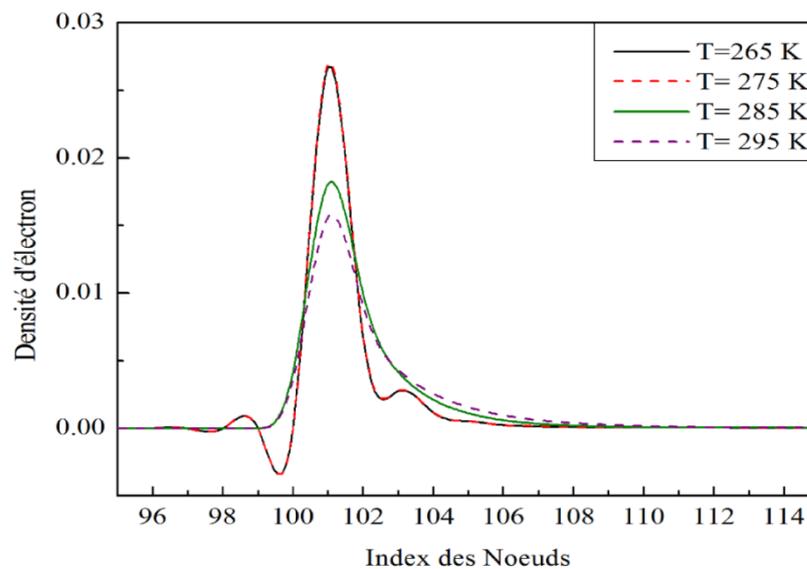


Figure 11 : la variation de la densité d'électron par molécule en fonction de la position des nœuds pour différentes valeurs de la température.

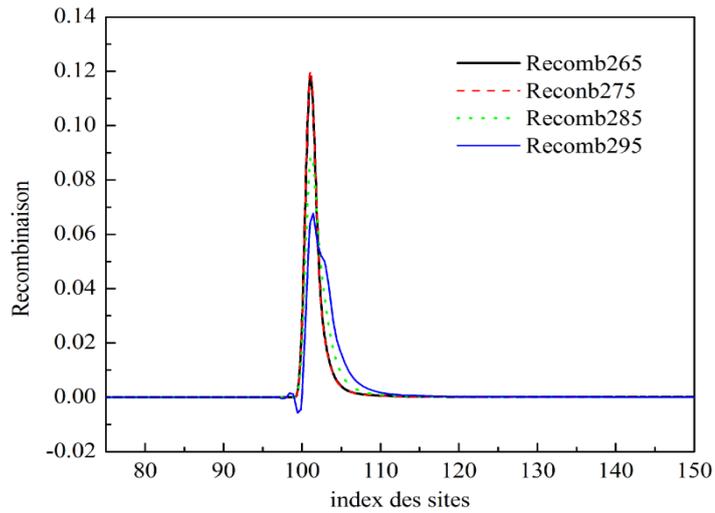
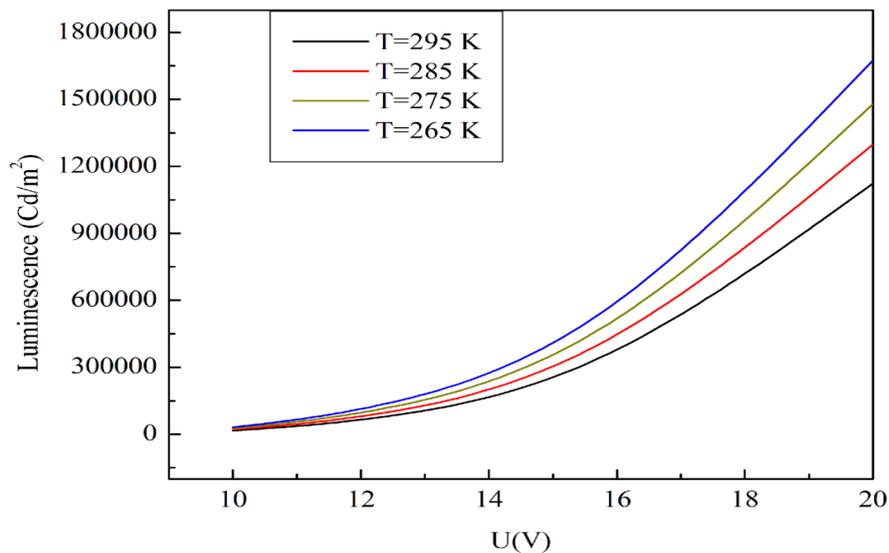


Figure 12 : la variation de la Recombinaison en fonction de la position des nœuds pour différentes valeurs de la température.

La figure 11 présente la variation de la densité d'électron en fonction de la position des nœuds pour différentes valeurs de la température allant de 265 K jusqu'à 295 K. On peut constater que l'effet de la température est remarquable sur la densité qui diminue quand la température augmente et aussi sur la recombinaison qui diminue de 50% lorsque la température augmente de 265 K jusqu'à 295 K [8-13].

Sur la Figure 13, nous présentons les résultats de la simulation de la luminescence en fonction de la température.

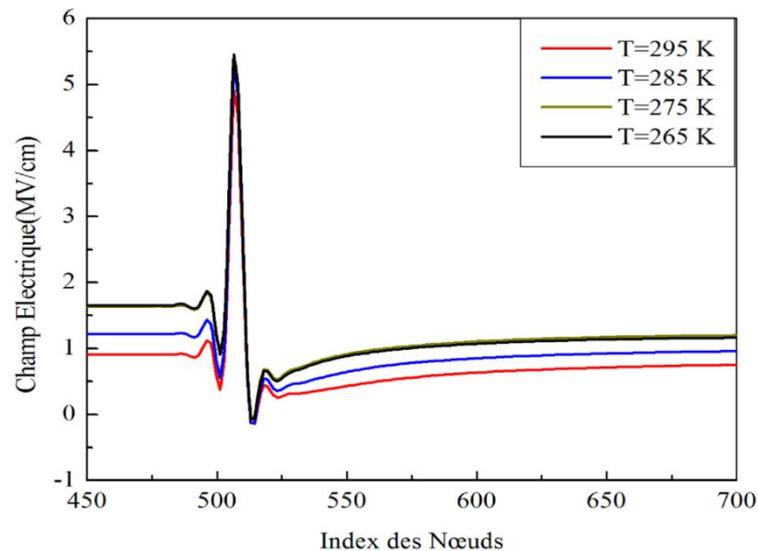


Figures 13 : la luminescence en fonction de la tension et pour différentes valeurs de la température

Sur la Figure 12 nous présentons la variation de la luminescence en fonction de la tension pour différentes valeurs de la température allant de 265 K jusqu'à 295 K. On remarque que l'augmentation de la température a un impact sur la luminescence qui est de même ordre que dans le cas de la caractéristique de la Figure 10. La luminescence augmente quand la température diminue.

D'autre part, pour toutes les températures, la valeur de la luminescence est de l'ordre de 1659241.93, 1458773.98, 1284838.56 et 1120730 cd/m<sup>2</sup> respectivement pour T= 265K, T=275K, T=285K et T=295K. Comme l'unité dans ce dispositif est identique pour toutes les températures, nous pouvons penser que la température joue un rôle crucial dans la détermination de la performance de l'appareil des OLEDs à base de multicouches.

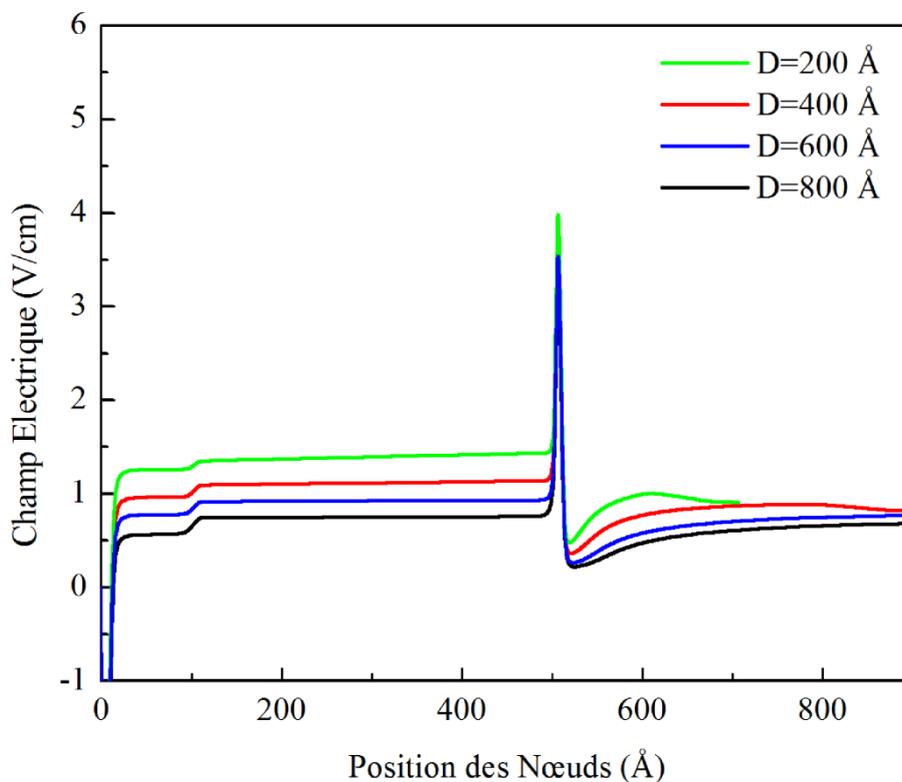
La température est un paramètre très important et souvent négligé dans le comportement des dispositifs électroniques. Dans le but de voir l'effet de la température sur les performances de notre dispositif, nous varions la température pour voir son effet sur le champ électrique, tel qu'il est présenté sur la Figure 14. Il est évident que plus la température augmente, l'intensité du champ électrique diminue, notamment à partir d'une certaine température de seuil. Cette température est égale à 275 K pour le cas de l'OLED modélisée dans notre travail.



Figures 14 : le champ E en fonction de la position des nœuds et pour différentes valeurs de la température

### III.5.4. Effet de l'épaisseur de la couche Alq<sub>3</sub>.

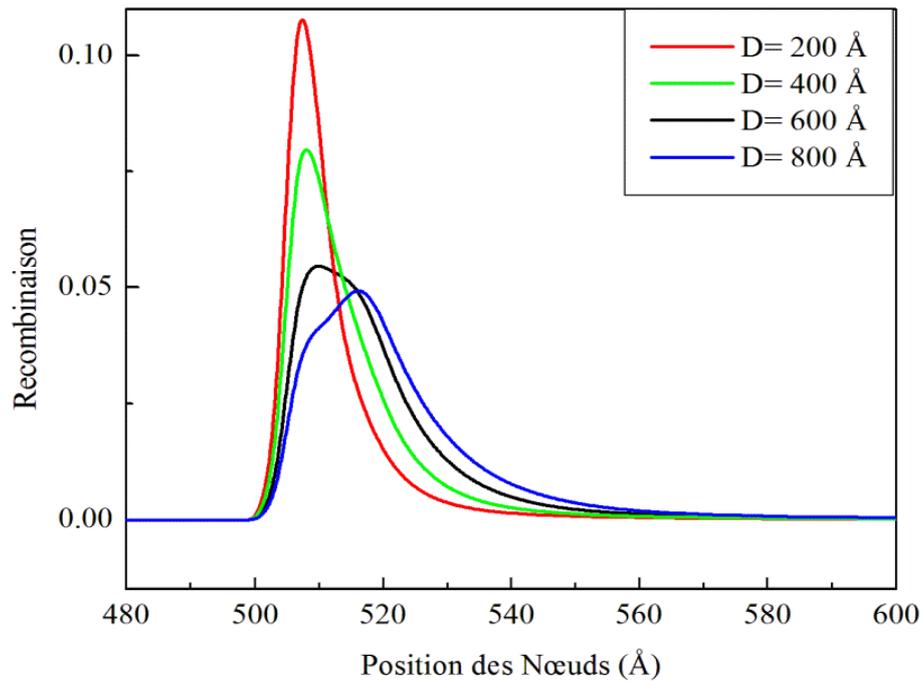
Un autre paramètre très important est la largeur de la couche organique, la couche Alq<sub>3</sub> dans notre dispositif. Nous présentons sur la Fig. 14, la variation du champ électrique en fonction de la position des nœuds et pour quatre valeurs de l'épaisseur D de la couche Alq<sub>3</sub>, (200,400, 600 et 800 Å). Nous remarquons que le comportement est toujours le même en fonction de la largeur. Le pic central observé dans l'intervalle des 500 Å reste prononcé pour les 4 épaisseurs considérées. Quand l'épaisseur augmente, une diminution de l'intensité de champ électrique est observée dans les intervalles [0,500] et à partir des 500 Å jusqu'à se confondre vers 850 Å



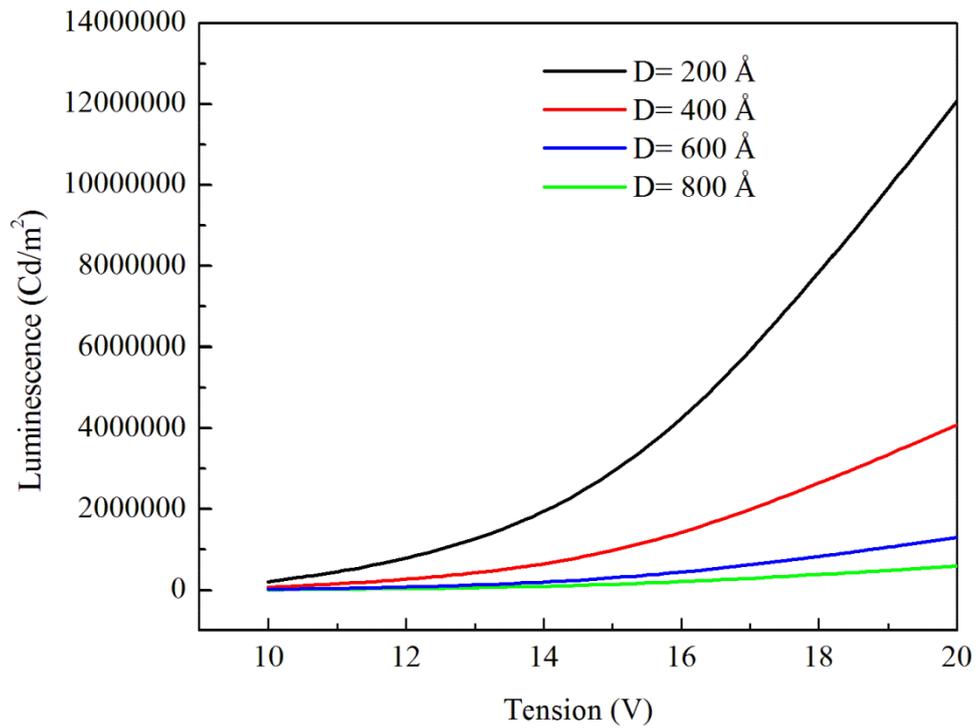
Figures 14 : le champ E en fonction de la position des nœuds et pour différentes valeurs de la largeur de la couche d'Alq<sub>3</sub>.

Pour élucider l'effet de la largeur sur les performances du dispositif, nous examinons à présent son effet sur la recombinaison et aussi sur la courbure de la caractéristique de notre MOLED. Sur les figures 15, 16 et 17, nous montrons les résultats de nos calculs de la recombinaison, Luminescence et la I-V pour les 4 épaisseurs, respectivement. Nous remarquons que la recombinaison est très affectée par le changement de la largeur,

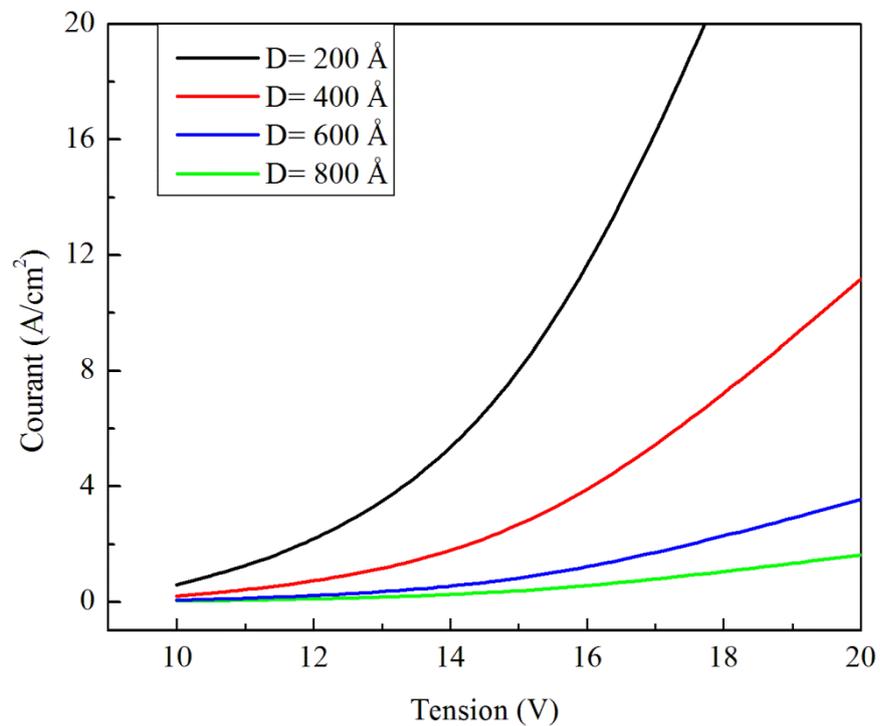
notamment le pic central entre 500 et 520 Å. En effet, ce pic a tendance à décroître au fur et à mesure que la largeur augmente. Il montre en outre que dans notre MOLED, la largeur  $D=200$  Å est celle la plus optimale. Les courbes de la caractéristique de la MOLED ITO/CuPc/ $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub>/Al, montrées sur la Figure 17, démontrent que la pente de ces courbes a tendance à décroître au fur et à mesure que la largeur augmente.



Figures 15 : la Recombinaison en fonction de la position des nœuds et pour différentes valeurs de la largeur de la couche d'Alq<sub>3</sub>. Un agrandissement dans la partie [480 - 600] Å.



Figures 16 : Caractéristique (luminescence) de la OLED ITO/CuPc/ $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub>/Al en fonction de la largeur de la couche Alq<sub>3</sub>



Figures 17 : Caractéristique (I(V)) de la OLED ITO/CuPc/ $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub>/Al en fonction de la largeur de la couche Alq<sub>3</sub>.

### **III.6. Conclusion**

Par simulation numérique, nous avons pu caractériser un dispositif OLED bicouche construit à partir de matériaux organique que nous avons choisi pour leurs performances potentielles. Nous nous sommes particulièrement intéressés au phénomène électrique et de luminescence à l'interface entre les deux couches organique puisque nos résultats montrent que ces effets ont lieu près de cette interface.

- Effets de la température.
- Effets de l'épaisseur.

## References

- [1]. B. Delley, J. Chem. Phys., 1990, 92, 508; *ibid*, 1991, 94, 7245; *ibid*, 2000, 7756.
- [2] B. Delley, J. Phys. Chem., 1996, 100, 6107.
- [3] N. Matsuzawa, J. Seto, and D. A. Dixon, J. Phys. Chem. A, 1997, 101, 9391.
- [4] B. Delley, Phys. Rev. B. 2002, 66, 155125.
- [5] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss, J. Chem Phys., 1987, 86, 866.
- [6] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, and H. Preuss, Mol. Phys., 1993, 80, 1431.
- [7] B. Masenelli, E. Tutiš, M.N. Bussac, L. Zuppiroli, Synthetic Metals 122 (2001) 141.
- [8] E. Tutiš, D. Berner, L. Zuppiroli, J. Appl. Phys. 93 (2003) 4594.
- [9] E. Tutiš, M.N. Bussac, B. Masenelli, M. Carrard, L. Zuppiroli, J. Appl. Phys. 89 (2001) 430.
- [10] D.H. Dunlap, P.E. Parris, V.M. Kenkre, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 542.
- [11] E. Tutiš, M.N. Bussac, L. Zuppiroli, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3880.
- [12] M. K. Fung, et al. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **104**, 034509 (2008).
- [13] K. Y. F. Tsai et al. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **105**, 083706 (2009)

## Conclusion Générale.

Le travail qui vient d'être rapporté dans ce manuscrit a consisté à approfondir les connaissances dans le domaine des matériaux organiques et leurs applications dans le domaine du photovoltaïque, par des méthodes théoriques et numériques. Nous avons réparti ce manuscrit en trois chapitres.

Le chapitre I se voulait introductif où nous avons fait connaissance avec les matériaux organiques. Ainsi, nous avons présenté en détail les paramètres de fonctionnement des composants organiques en rappelant leurs types (polymères et petites molécules), ainsi qu'une comparaison avec les semi-conducteurs inorganiques. Ensuite nous avons décrit les mécanismes physiques intervenant dans le fonctionnement des structures électroluminescentes (OLEDs) organiques (comme par exemple l'injection et le transport de charges, leurs recombinaisons et l'extraction de la lumière dans les OLEDs).

Dans le chapitre II, nous avons présenté le modèle théorique adopté pour l'étude numérique de la diode électroluminescente organique. Ce modèle a montré aussi son efficacité dans l'étude de quelques dispositifs réels testés expérimentalement. Selon les travaux publiés dans la littérature, l'application de ce modèle a permis d'obtenir un accord raisonnable avec les résultats expérimentaux et les résultats obtenus de la simulation.

A travers le chapitre III, nous avons découvert le processus de l'injection par les processus de grande envergure de l'effet tunnel et l'injection thermoionique (effet de température). En effet, nous avons présenté l'étude d'une OLED (ITO/CuPc/ $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub>/Al.). La détermination de la bande interdite (le gap) est une donnée clé dans notre modèle. Nous avons appliqué un outil numérique basé sur la méthode de la fonctionnelle de densité, où les isosurfaces HOMO, LUMO sont calculées. Cette théorie est appliquée aux molécules organiques de notre OLED, qui ne sont autres que la molécule Alq<sub>3</sub> et CuPc. Ces données ont été utilisées comme un point de départ ainsi que les informations sur les épaisseurs des différentes couches, leurs mobilités et la formule de la recombinaison dans les régions où la charge est bloquée, le transport par les couches organiques, et à la fin nous avons évoqué les avantages de ce modèle et leurs impacts sur les résultats. Ce chapitre a été consacré à l'application du modèle théorique sur une OLED ITO/CuPc/ $\alpha$ -NPD/Alq<sub>3</sub>/Al, où nous avons pu étudier ces caractéristiques ainsi que l'impact des paramètres physiques tels que les épaisseurs et l'effet de température. Il ressort de nos calculs que la densité des porteurs de charge et le champ électrique dépendent de la nature des électrodes, car ces dernières sont habilitées à fournir les porteurs de charges. D'autre part, l'effet de température montre une

similitude entre les diodes à base de silicium où sur une plage importante de température et à courant constant, la tension décroît. Nous avons extrait la luminescence où les effets de l'épaisseur et la température sont reportés. Ce travail nous a permis de montrer qu'à partir d'un modèle théorique, nous sommes en mesure d'étudier une OLED et ces caractéristiques, ce qui rend le modèle pertinent pour des prédictions en termes de performances potentielles de ce type de dispositif. Etant donné que la structure bi-couche étudiée est la même utilisée pour les cellules photovoltaïques organiques (OPVC), indépendamment des matériaux organiques choisis, le modèle et le programme de simulation peuvent aisément être transposés à des investigations sur les caractéristiques de cellules OPV, les phénomènes physiques de la création de charges et d'émission de lumière étant simplement inversés (absorption de lumière et création de charges). Une fois le modèle et le programme de calcul bien maîtrisés, nous projetons de déplacer leur application vers ce type de cellules photovoltaïques, et ce dans un très proche avenir.