

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة ابي بكر بلقايد - تلمسان -

Université Aboubakr Belkaïd – Tlemcen –

Faculté de TECHNOLOGIE



THESE

Présenté pour l'obtention du **grade de DOCTEUR EN SCIENCES**

En : Electronique

Spécialité : Electronique

Par : BOUANATI Sidi Mohammed

Sujet

Étude et modélisation des diodes électroluminescentes organiques

(OLED)

Soutenu publiquement, le 31 / 05 / 2025 devant le jury composé de :

Mme BOUAZZA Née GUEN Ahlam	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
M. CHABANE SARI Nasr Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
M. KERAÏ Salim	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
M. BOUKLI HACENE Mohammed EL Amine	Professeur	Université de Sidi Bel Abbès	Examineur
M. CHIALI Anisse	MCA	ESSA- Tlemcen	Examineur
M. BENNEKROUF Mohammed	MCA	ESSA- Tlemcen	Examineur

Dédicaces

Ce modeste travail est dédié :

A mes chers parents.

A mon frangin et sa petite fille.

A mes frangines et leurs enfants.

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Ce projet a été réalisé à l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université de Tlemcen, sous la direction du Professeur CHABANE SARI Nasr Eddine. Je souhaite lui exprimer ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant de prendre en charge mon encadrement. Je lui adresse également mes sincères remerciements et mon immense reconnaissance.

Je remercie Madame BOUAZZA Née GUEN Ahlam Professeur au Département de Génie Electrique et Electronique (GEE), Faculté de technologie, Université de Tlemcen, d'abord pour son aide et ses précieux conseils tout au long de ce travail doctoral ainsi que pour l'honneur qu'elle m'accorde en s'engageant de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur KERAÏ Salim Professeur au Département de Génie Biomédical, Faculté de technologie, Université de Tlemcen de l'intérêt qu'il a manifesté pour cette recherche en acceptant d'être examinateur.

Mes remerciements vont à Monsieur BOUKLI HACENE Mohammed El Amine Professeur au Département de Physique, Faculté des sciences exactes, Université de Sidi Bel Abbès pour avoir accepté d'évaluer les résultats de cette recherche.

Je remercie vivement Monsieur CHIALI Anisse, Maître de conférence A à l' Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen (ESSAT) pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également Monsieur BENNEKROUF Mohammed, Maître de conférence A à l' Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen (ESSAT) pour avoir accepté d'intégrer le jury de cette thèse.

J'exprime aussi ma reconnaissance envers tous les membres de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'Université de Tlemcen.

Enfin, j'adresse ma gratitude à tous ceux qui m'ont consacré du temps et m'ont apporté un soutien constant tout au long de ce travail de recherche. Un remerciement tout particulier à Madame KARA MOSTEFA SELMA.

Table des matières

Dédicaces.....	II
Remerciements.....	III
Table des matières.....	IV
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux.....	X
Liste des abréviations.....	XI

Introduction Générale

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre 1

I.1 Semi conducteurs organiques.....	4
I.2 Types de semi conducteurs organiques.....	4
I.2.1 Petites molécules.....	4
I.2.2 Polymères conjugués.....	5
I.3 Caractère semi conducteur des matériaux organiques.....	5
I.4 Structure électronique des semi conducteurs organiques.....	9
I.5 Propriétés électriques des semi conducteurs organiques.....	15
I.5.1 Charges dans un matériau organique.....	15
I.5.1.a Injection par un champ électrique.....	15
I.5.1.b Génération de charges dans le polymère – Dopage.....	16
I.5.2 Nature de porteurs de charge dans un matériau organique.....	17
I.6 Conduction dans les semi conducteurs organiques.....	21
I.6.1 Déplacement des charges.....	22
I.7 Conclusion.....	26

Chapitre 2

II.1 Introduction.....	28
II.2 Evolution de la technologie OLED (Historique).....	28
II.3 Avantages et inconvénients.....	32
II.4 Structure d'une OLED.....	33
II.5 Principe de fonctionnement.....	34
II.6 Propriétés physiques.....	36
II.6.1 Injection des charges.....	36
II.6.1.1 Choix des électrodes.....	37
II.6.1.1.1 Choix de l'anode.....	37
II.6.1.1.2 Choix de la cathode.....	37
II.6.1.2 Jonction métal – semi-conducteur.....	38
II.6.1.2.1 Charges aux interfaces.....	39
II.6.1.2.2 Interface métal/semi-conducteur.....	42
II.6.2 Transport des porteurs de charge.....	44
II.6.2.1 Modes de transport.....	44
II.6.2.1.1 Transport par bande.....	45
II.6.2.1.2 Transport de charges par saut (hopping).....	45
II.6.2.1.2.1 Modèles de transport par saut.....	46
II.6.2.1.2.1.a Piégeage – De-Piégeage Multiple (MTR).....	47

II.6.2.1.2.1.b	Modèle de saut à distance variable.....	47
II.6.2.1.2.1.c	Modèle de désordre gaussien (GDM).....	50
II.6.3	Recombinaison des charges.....	52
II.6.4	Modèles théoriques de caractérisation des diodes organiques.....	54
II.6.4.1	Modèles théoriques d'injection.....	55
II.6.4.1.1	Mécanismes d'injection possibles.....	55
II.6.4.1.1.a	Emission thermoélectronique	55
II.6.4.1.1.b	Effet Shotteky.....	56
II.6.4.1.1.c	Effet Tunnel.....	58
II.6.4.2	Piégeage et dépiégeage.....	60
II.6.4.2.1	Origine et distribution des pièges dans les matériaux organiques.....	60
II.6.4.2.2	Statistique de piégeage-dépiégeage pour des pièges correspondant au niveau discret E_t	61
II.6.4.3	Modèles théoriques de transport.....	63
II.6.4.3.1	Courant limite par le volume.....	63
II.6.4.3.1.a	Application de faible tension.....	63
II.6.4.3.1.b	Application des tensions moyennes.....	64
II.6.4.3.2	Effet Poole-Frenkel.....	68
II.7	Propriétés optiques.....	69
II.7.1	Etats excités: Singulet et Triplet.....	69
II.7.2	Types D'excitons.....	71
II.7.3	Emission de la lumière.....	73
II.7.4	Transfert de l'énergie d'excitation.....	75
II.7.5	Annihilation: Extinction d'exciton.....	78
II.7.6	Rendements quantiques externe et interne.....	80
II.7.6.1	Rendement quantique externe.....	80
II.7.6.2	Rendement quantique interne.....	81
II.7.7	Rendement énergétique.....	83
II.7.8	Rendement lumineux, rendement en courant.....	83
II.7.9	Amélioration des performances optiques.....	84
II.8	OLED multicouches.....	86
II.8.1	Couche d'injection de trous HIL.....	87
II.8.2	Couche de transport de trous HTL.....	88
II.8.3	Couche de transport d'électrons ETL.....	89
II.8.4	Couches EBL et HBL.....	90
II.9	Conclusion.....	91

Chapitre 3

III.1	Introduction.....	93
III.2	Outil de simulation – TCAD –.....	93
III.3	Présentation du logiciel TCAD - Silvaco.....	94
III.3.1	Présentation des modules du simulateur Silvaco.....	94
III.3.1.1	Outils d'automatisation (Vwf Automation Tools).....	95
III.3.1.2	Outils interactifs (Vwf Interactive Tools).....	96
III.3.1.3	Outils de simulation (Vwf Core Tools).....	97
III.4	Présentation d'ATLAS.....	98
III.4.1	Entrées et sorties d'ATLAS.....	98
III.4.2	Commandes dans un programme ATLAS.....	99

Liste des figures

Chapitre 1

Figure I.1 Orbitales s et p du carbone	6
Figure I.2. Formation, représentation spatiale et modèles de la molécule de méthane (CH ₄)	7
Figure I.3. Molécule d'Acétylène	7
Figure I.4. Modèle de l'hybridation sp ² de l'atome de carbone	8
Figure I.5 Formation de la double liaison du carbone et hybridation des orbitales moléculaires en trois orbitales hybrides sp ²	9
Figure I.6. Formule chimique du pentacène	9
Figure I.7. Schéma de la double liaison entre deux atomes de carbone, où les orbitales π et π^* correspondent respectivement aux niveaux HOMO et LUMO de la molécule organique.	10
Figure I.8 Représentation schématique de bandes d'énergie d'un SCO.	12
Figure I.9 Représentation des orbitales moléculaires π et évolution du schéma des bandes d'énergie en fonction de la longueur de la chaîne.	13
Figure I.10. Présentation de dopage P	17
Figure I.11. Formes mésomériques du trans-polyacétylène (a) et de poly(p-phénylène)	18
Figure I.12. Formes mésomères du polyacétylène	19
Figure I.13. Structure électronique pour les trois types de solitons	19
Figure I.14. Diagrammes de bandes de polarons positifs et négatifs	20
Figure I.15. Diagrammes de bandes de bipolarons positifs et négatifs	21
Figure I.16. Différents modes de transport de charge	23
Figure I.17. Conductivités électroniques de polymères conjugués à différents taux de dopage	24

Chapitre 2

Figure II.1 Panneau OLED fabriqué par LG	30
Figure II.2 Structure de 'QD-OLED TV'	32
Figure II.3 Structure d'une diode organique	34
Figure II.4 Représentation des différents mécanismes de l'électroluminescence	34
Figure II.5 Diagramme d'énergie des polarons dans un système π -conjugué	35
Figure II.6 Évolution de l'inclinaison des bandes en fonction de la tension continue appliquée	39
Figure II.7 Contact neutre ($W_M = EF$)	40
Figure II.8 Contact métal-isolant, avec $W_M < W_{SI}$	40
Figure II.9 Contact métal – isolant avec $W_M > W_{SI}$	41
Figure II.10 Diagramme énergétique à l'interface métal/SCO suivant le modèle de Mott (à gauche) et avec des dipôles provoquant une discontinuité du niveau du vide à l'interface métal / matériau organique (à droite), où l'interface est modélisée par une couche de largeur δ , et Δ représente l'écart énergétique entre les niveaux.	43
Figure II.11 a) Modèle du déplacement d'un électron par saut dans une molécule d'Alq ₃ (en haut) et représentation de la distribution gaussienne des états énergétiques (en bas). (b) Illustration du transport par saut. Une vibration modifie localement les états énergétiques permettant le transfert des charges d'un site à un autre.	46
Figure II.12 Représentation du modèle MTR : le déplacement des charges par sauts s'effectue entre la bande de conduction (LUMO) et les niveaux de pièges situés dans la bande interdite	47
Figure II.13 Représentation des transitions lors de la conduction par sauts entre les niveaux d'énergie localisés situés au voisinage du niveau de Fermi (E_F)	49

Figure II.14 Représentation de la probabilité de Miller-Abrahams	51
Figure II.15 Mécanisme d'injection par effet thermoélectronique	56
Figure II.16 Mécanisme d'injection par effet de champ (émission Schottky)	58
Figure II.17 Mécanisme d'injection par effet tunnel	59
Figure II.18 Représentation des différents processus d'injection de charge à l'interface électrode/SCO.	59
Figure II.19. (a) Modélisation spatiale d'un système avec un piège neutre. (b) Comportement des électrons dans un isolant : Impact des pièges peu profonds et profonds	61
Figure II.20 Loi SCLC (a) dans le cas où un seul électron est injecté et avec un niveau de piège discret ou (b) dans le cas d'une distribution exponentielle	67
Figure II.21 (a) Etat singulet S et (b) état triplet T	70
Figure II.22 Différents types d'excitons : (a) exciton de Frenkel, (b) exciton de Wannier, (c) exciton à transfert de charge	71
Figure II.23 Cas possibles d'une désexcitation (a) une désexcitation radiative, (b) une désexcitation non radiative	73
Figure II.24 Diagramme de Jablonski	75
Figure II.25 Représentation des mécanismes de transfert d'énergie entre un donneur et un accepteur d'excitons	76
Figure II.26 Mécanisme de transfert de Förster	76
Figure II.27 Transfert de Dexter	78
Figure II.28 Représentation de l'annihilation triplet triplet TTA	79
Figure II.29 Représentation schématique des Mécanismes fondamentaux intervenant dans une diode organique fluorescente	83
Figure II.30 OLED multicouche	87
Figure II.31 Structures PDOT, CuPc et MTDATA	88
Figure II.32. Formules chimiques du PVK, TPD, et NPB	88
Figure II.33 Structures chimiques de l'Alq3, du CPB, et du DPVBI	89
Figure II.34 Diagramme énergétique d'une OLED multicouche	90
Figure II.35 Formules chimiques du BCP et de l'Irppz	91

Chapitre 3

Figure III.1 Modules de la plateforme VWF	95
Figure III.2 Représentation des entrées et des sorties du module ATLAS	99
Figure III.3 Schéma de la procédure de simulation numérique réalisée sous Silvaco	104
Figure III.4. Structure de PLED	109
Figure III.5 Structure ITO/MEH-PPV/Al avec le maillage	110
Figure III.6 Schéma de bande d'une structure ITO/MEH--PPV/Al polarisée	110
Figure III.7 Variation du courant en fonction de la tension appliquée pour une structure tous trous ITO/MEH-PPV/Al.	112
Figure III.8 Influence de l'épaisseur du polymère sur les caractéristiques I-V pour la structure ITO/MEH-PPV/Al.	113
Figure III.9 Courbes L-V pour différentes épaisseurs de MEH-PPV	113
Figure III.10 Structure tous électrons Ca/MEH-PPV/Ca.	114
Figure III.11 Caractéristique I-V pour une structure tous électrons Ca/MEH-PPV/ Ca.	115
Figure III.12. Structure ITO/MEH-PPV/Ca	116
Figure III.13 Diagramme énergétique de la structure ITO/MEH-PPV/Ca	116
Figure III.14 Caractéristique I-V pour ITO/MEH-PPV/Ca.	117

Figure III.15 Puissance lumineuse en fonction de la tension pour la structure ITO/MEH-PPV/Ca	119
Figure III.16. Taux de recombinaison Langevin pour ITO/MEH-PPV/Ca	120
Figure III.17 Structure of ITO/Alq ₃ /Ca	122
Figure III.18 Schéma de bande de la structure ITO/Alq ₃ /Ca polarisée	123
Figure III.19 Caractéristique I-V pour la structure ITO/Alq ₃ /Ca	124
Figure III.20 Caractéristique luminescence-tension	125
Figure III.21 Caractéristiques électriques du dispositif ITO/Alq ₃ /Ca en fonction du dopage	126
Figure III.22 Influence du taux de dopage sur la puissance lumineuse	126
Figure III.23 Spectre de photoluminescence de l'Alq ₃	128
Figure III.24 Zone d'émission et taux de recombinaison Langevin pour ITO/Alq ₃ /Ca.	128

Chapitre 4

Figure IV.1 Représentation de la structure ITO/Aq ₃ /NPB/cathode. b) Maillage de la structure sous Atlas - Silvaco.	133
Figure IV.2 Diagramme énergétique illustrant la structure de bandes des matériaux constituant la diode, en l'absence de contact entre les couches	134
Figure IV.3 Les niveaux d'énergie LUMO et HOMO sous une tension de polarisation de 15V.	135
Figure IV.4 Distribution de la densité de porteurs de charge à 15 V	136
Figure IV.5 Caractéristique J-V. a) échelle linéaire . b) échelle semi-logarithmique	137
Figure IV.6 Densité des pièges accepteurs et donneurs ionisés.	138
Figure IV.7 Scénario de fonctionnement pour une structure bicouche a) pour une tension de 0V et b) pour une tension > 6V	139
Figure IV.8 Caractéristique puissance lumineuse - tension a) échelle linéaire b) échelle semi logarithmique.	139
Figure IV.9 Représentation de la répartition spatiale de la densité d'excitons singulets	140
Figure IV.10 Zone de recombinaison et d'émission	141
Figure IV.11 Taux de recombinaison Langevin	142
Figure IV.12 Variation de la puissance lumineuse en fonction de la densité de courant (échelle semi logarithmique)	143
Figure IV.13 Représentation de la répartition spatiale du champ électrique pour ITO/NPB/Alq ₃ /LiF/Al	144
Figure IV.14 Structure d' OLED ITO/CuPc/NPB/Alq ₃ /LiF/Al	145
Figure IV.15 Diagramme énergétique de la structure ITO/CuPc/NPB/Alq ₃ /cathode	146
Figure IV.16 Les niveaux d'énergie LUMO , HOMO , ainsi que les quasi-niveaux de Fermi des électrons (E_{Fn}) et des trous (E_{Fp}), à une tension de polarisation de 15 V	147
Figure IV.17 Distribution de la densité de porteurs de charge à 15 V.	148
Figure IV.18 Répartition spatiale du taux de recombinaison Langevin	149
Figure IV.19 Emplacement de la zone d'émission	150
Figure IV.20 Caractéristique J-V pour ITO/CuPc/NPB/Alq ₃ /LiF/Al	151
Figure IV.21 Densité des pièges accepteurs (acceptors) et donneurs (donors) ionisés	152
Figure IV.22 Caractéristique J-V (échelle logarithmique).	154
Figure IV.23 Caractéristique Puissance lumineuse - tension	155
Figure IV.24 Répartition spatiale de la densité des excitons singulets	156
Figure IV.25 Variation de la puissance lumineuse en fonction de la densité de courant	157
Figure IV.26 Distribution du potentiel dans la structure ITO/CuPc/NPB/Alq ₃ /cathode	158

Liste des tableaux

Tableau II.1 Les avantages et les inconvénients de l'utilisation des OLED	33
Tableau II.2 Les caractéristiques d'un contact bloquant	42
Tableau III.1 Les Principales commandes utilisées dans un programme ATLAS	100
Tableau III.2 Les paramètres utilisées dans la simulation	107
Tableau III.3 Les paramètres expérimentales du PPV	108
Tableau IV.1 Paramètres caractéristiques des matériaux constituant les OLED multicouches	132

Liste des abréviations

Matériaux

ITO: Oxyde d'indium et d'étain
Alq3: Tris(8-hydroxyquinoline) Aluminium
NPB: *N,N'*-Di- [(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine
LiF: Fluorure de lithium
PPV: Polyphényl vinylène ou poly(1,4-phenylene-1,2-ethenediyl)
MEH-PPV: le poly [2-méthoxy-5-(2'-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène vinylène]
TPD: *N,N*-diphenyl-*N,N*-bis(3-méthylphenyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamine
CuPc: Phthalocyanine de cuivre
MTDATA : 4,4',4''-Tris[(3-méthylphenyl)phenylamino]triphenylamine
PEDOT/PSS : Polyéthylène dioxythiophène dopé par le polystyrène sulfonate
PVK : Polyvinyle carbazole
DPVBi : 4,4'-bis(2,2'-diphenyl vinylène)-1,1' - biphenyl
CBP : 4,4'-bis(carbazol-*N*yl)biphenyl
BCP (Bathocuproïne).
LiF : fluorure de lithium
Ca: Calcium
Al: Aluminium
Mg: Magnésium

Abréviations

EBL : Electron Blocking Layers
EML: Emitting Layers
ETL : Electrons Transport Layers
HBL : Hole Blocking Layers
HIL : Hole Injection Layers
HTL: Hole Transport Layers
HOMO: Orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
ICT : Integer Charge Transfer
LUMO: Orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie
IDIS Induced Density of Interface State »
OLED: Diode électroluminescente organique (organic light emitting diode)
PLED: diode organique à base de polymère.
SCLC: Courant limité par la charge d'espace (space charge limited current)
TCLC: Courant limité par les pièges (Traped charge limited current)
TIR : Une réflexion interne totale
UPS Ultraviolet Photoemission Spectroscopy»
VWF: Virtual Wafer Fab

Symboles

χ = AE: Affinité électronique

IE=PI: Potentiel d'ionisation ou énergie d'ionisation

$q=e$: Charge élémentaire ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C)

W_{cathode} : Travail de sortie de la cathode

W_{Anode} : Travail de sortie de l'anode

V_{Bi} : Potentiel interne de contact

μ_0 : Mobilité des porteurs intrinsèque

λ_0 : Largeur de la zone de charge d'espace

λ : Longueur d'onde

λ_p : L'énergie de liaison polaronique

δ : Largeur de l'interface entre un métal et un semi-conducteur organique (une à quelques monocouche atomique)

ν_{ph} : La fréquence des vibrations atomiques $\approx 10^{12}$ à 10^{13} S^{-1}

ΔE est l'énergie dépensée par l'électron

R : La distance spatiale des sites

α : la longueur de localisation des fonctions d'onde.

R_{moy} : La distance moyenne de saut

N_{Totale} : La densité totale d'états

λ_p représente l'énergie de liaison polaronique

A : Constante de Richardson

A^* : Constante de Richardson modifiée tels que $A^*=Am^*$

m^* : Masse effective d'un électron ($9 \cdot 10^{-31}$ Kg)

m_0 : la masse de l'électron au repos

T : Température absolue

$\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ Permittivité diélectrique

ϵ_0 : Permittivité diélectrique du vide ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹)

ϵ_r : Permittivité diélectrique relative

d : Epaisseur de la couche active

S : Surface de la couche active

β : représente le rendement de recombinaison bimoléculaire

$R_{n,p}$: Le taux de recombinaison bimoléculaire

N_c : Densité d'état dans la LUMO

N_v : Densité d'état dans la HOMO

E : Champ électrique (V/d)

V : Tension de polarisation

E_F : Niveau de Fermi

F : Force électrostatique

W_m : Travail de sortie du métal

$W_B = \Phi_b$ est la hauteur de la barrière à l'interface métal/ semiconducteur

β_S : La constante de Schottky

β_{RS} : Coefficient d'abaissement de la hauteur de barrière par de Richardson-Schotky

β_{PF} : Coefficient d'abaissement de la hauteur de barrière par effet Poole Frenkel

$k=k_B$: Constante de Boltzmann ($1.38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
 h : Constante de Planck ($6.626.10^{-34} \text{ J.s}$)
 E_i : Energie du niveau de piège principal
 N_t : Densité totale de piège
 θ : Rendement de charge piégées
 μ : Mobilité des porteurs
 m : Pente de la droite lorsque le courant est limité par les pièges
 r_c : Rayon de capture
 σ : Conductivité électrique
 σ_{var} : Largeur de la gaussienne
 $\sigma_{n(p)}$: Section efficace de capture des porteurs (n : électron, p :trou)
 σ_R La section efficace de recombinaison
 R_{recom} : Taux de recombinaison
 I : Courant
 J : Densité de courant (I/S)
 J_T : La densité de courant total
 J_r : La densité de courant de recombinaison
 V_{TFL} : Tension limite de remplissage des pièges
 n : Densité d'électron
 η_{ext} Le rendement quantique externe
 N_{phext} le nombre de photons émis par la diode
 η_{int} : Le rendement quantique interne et
 η_{opt} : Le rendement optique
 n : indice de réfraction

 γ : Le rendement de recombinaison
 η_r : Le rapport singulet/triplet
 Φ_F : Le rendement de photoluminescence
 t : temps
 τ_r est le temps de transit.

 $c_{n,p}$: Taux de capture des pièges

Introduction générale

Introduction générale

Pendant plus d'un demi-siècle, les semi-conducteurs inorganiques tels que le silicium et l'arséniure de gallium, ainsi que les isolants comme l'oxyde de silicium, ont formé la base de la microélectronique et de l'industrie des semi-conducteurs. Aujourd'hui, une nouvelle électronique est développée : c'est l'électronique organique. Cette nouvelle technologie, souvent appelée "**électronique plastique**", utilise des composés carbonés ayant des propriétés semi-conductrices et électroluminescentes.

Actuellement, les semi-conducteurs organiques, qu'ils soient sous forme de polymères ou de petites molécules, offrent une alternative plus économique et potentiellement flexible aux composants électroniques conventionnels.

Les applications de ces matériaux sont variées : elles incluent les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les transistors OFET et les diodes électroluminescentes organiques (OLED). Ces dernières ont fait l'objet de nombreuses recherches tant dans le milieu académique que dans l'industrie des semi-conducteurs.

En effet, les bonnes performances de ces composants (une bonne résolution en couleur, luminosité, angle d'émission, faible consommation et des techniques simples de fabrication) leur permettent déjà plusieurs applications dans différents secteurs tels que l'affichage dans les télévisions et les smartphones, les communications et la signalisation.

Le développement des diodes organiques repose principalement sur la couche active qui, en plus des propriétés optoélectroniques, doit présenter une corrélation structure-propriétés stable, maîtrisable et reproductible. C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail réalisé dans cette thèse.

L'objectif de cette thèse est d'étudier et de modéliser le comportement électrique et optique d'une diode électroluminescente organique. Le travail de thèse est organisé en quatre chapitres: le premier chapitre est consacré à la présentation de quelques notions fondamentales concernant les matériaux organiques, telles que leur structure, le transport des charges ainsi que les principaux modèles associés.

Introduction générale

Dans le deuxième chapitre, nous explorerons le principe de fonctionnement des diodes organiques ainsi que les principaux modèles utilisés pour expliquer les différents processus d'injection, de transport et de recombinaison.

Le troisième chapitre sera consacré à la modélisation numérique d'une OLED monocouche utilisant deux types de matériaux : MEH-PPV et Alq₃, à l'aide du logiciel Silvaco -TCAD.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation de l'environnement de simulation et à sa mise en œuvre dans le cadre de notre étude. Par la suite, nous exposons les résultats obtenus de la modélisation numérique. Ces résultats nous permettent d'étudier l'influence de certains paramètres, tels que le choix des électrodes et l'épaisseur de la diode sur les propriétés électriques. De plus, l'analyse de ces caractéristiques contribue à approfondir notre compréhension des différents processus intervenant dans le transfert des porteurs de charge.

Dans le dernier chapitre, nous concluons notre travail en effectuant des simulations sur des OLED multicouches, avec les structures ITO/NPB/Alq₃/LiF/Al et ITO/CuPc/NPB/Alq₃/LiF/Al.

Pour finir, cette thèse s'achève par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus au cours de cette étude en mettant en avant certains critères visant à optimiser les performances des diodes organiques.

Chapitre 1

Généralités sur les matériaux organiques

I.1 Semi conducteurs organiques

Les matériaux organiques ont donné naissance à l'électronique organique, ou électronique des plastiques [1].

Un semi-conducteur organique (SCO) est un composé organique, sous forme de cristal ou de polymère. Il présente des propriétés similaires à celles des semi-conducteurs inorganiques, notamment la conduction électronique et l'existence d'une bande interdite.

Dans ce premier chapitre, nous exposerons d'abord les spécificités des matériaux organiques, en rappelant les différents phénomènes physiques impliqués, avec un accent sur l'influence des électrons π dans les systèmes conjugués [2]. Par la suite, nous présenterons les types de porteurs de charge, leur origine, ainsi que les différents mécanismes de conduction de ces quasi-particules dans les polymères conjugués [3].

I.2 Types de semi conducteurs organiques

Les SCO sont regroupés en deux familles : les polymères et les petites molécules [4].

Du point de vue chimique, il existe de grandes différences entre ces deux types de matériaux, et cela se reflète dans les aspects technologiques [4]. En effet, la différence majeure entre ces deux familles provient principalement de la taille de la molécule [3].

Un polymère est un solide composé de macromolécules dont la structure se répète régulièrement en de longues chaînes constituées d'une unité fondamentale qui comporte un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes : le monomère [2], [3].

Les petites molécules sont généralement formées d'un ou de quelques monomères, et peuvent être divisées en deux sous-groupes : les pigments, non solubles dans les solvants organiques, et les colorants, qui sont solubles.

Le fonctionnement de ces matériaux organiques conjugués est identique, mais les techniques de synthèse sont différentes [3], [4].

I.2.1 Petites molécules

Les petites molécules ont une masse molaire faible (< 1000 g/mol). Pour cette raison, elles sont souvent déposées par évaporation thermique sous vide [3].

Néanmoins, certains matériaux peuvent être déposés par spin-coating (ou à la centrifugeuse), comme le pentacène.

L'avantage de ces solides c'est qu'ils peuvent être utilisés soit directement sous forme de film mince soit comme dopants dans une matrice. De plus, afin de réaliser des couches minces relativement ordonnées, il est important de contrôler les conditions de dépôt, comme la température du substrat ainsi que la vitesse d'évaporation [3], [5].

I.2.2 Les polymères conjugués

Les polymères représentent la deuxième grande famille développée pour la réalisation des composants organiques [5]. Ils sont en majeure partie solubles et possèdent une masse molaire trop élevée. Par conséquent, pour être déposés, ils nécessitent l'utilisation de techniques de type voie humide, telles que le dépôt par spin-coating, la sérigraphie, l'impression jet d'encre, l'impression offset ou la flexographie [6].

La simplicité de ces techniques de dépôt confère aux matériaux conjugués un intérêt croissant. Cependant, la structure des couches obtenues est généralement amorphe ce qui limite le transfert des charges [3].

De manière générale, les couches obtenues par voie soluble, que ce soit pour les petites molécules ou les polymères conjugués, présentent toujours des mobilités de porteurs inférieures à celles des films minces réalisés par évaporation sous vide [7].

Ces mobilités de charges varient de 0,1 à quelques $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les petites molécules, alors qu'elles ne dépassent pas $10^{-1} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les polymères conjugués [8].

I.3 Caractère semi-conducteur des matériaux organiques

Le principal élément chimique composant les systèmes " π -conjugués" est le carbone. L'alternance des liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone permet le déplacement de charges dans la molécule et confère à ces matériaux organiques leurs propriétés semi-conductrices [2], [3].

À l'état fondamental, la configuration électronique du carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$ (ou He $[2s^2 2p^2]$) [9].

Avec cette configuration, la couche externe ($2s^2 2p^2$) contient deux électrons célibataires dans les orbitales atomiques $2p^2$, tandis que la troisième orbitale $2p$ non occupée est très instable [3].

Sous l'effet d'une excitation, un électron de la couche externe change d'orbitale : il passe de l'orbitale $2s$ vers l'orbitale $2p$, ce qui donne la configuration : $(1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1)$.

Dans cette nouvelle configuration, on constate que les quatre électrons non appariés du carbone n'occupent pas le même niveau énergétique, l'un est un électron de type s, tandis que les trois autres sont des électrons de type p.

Par conséquent, le carbone devrait former trois liaisons dirigées selon les axes orthogonaux Ox, Oy et Oz avec les trois orbitales atomiques p, et une quatrième liaison sans orientation déterminée [3].

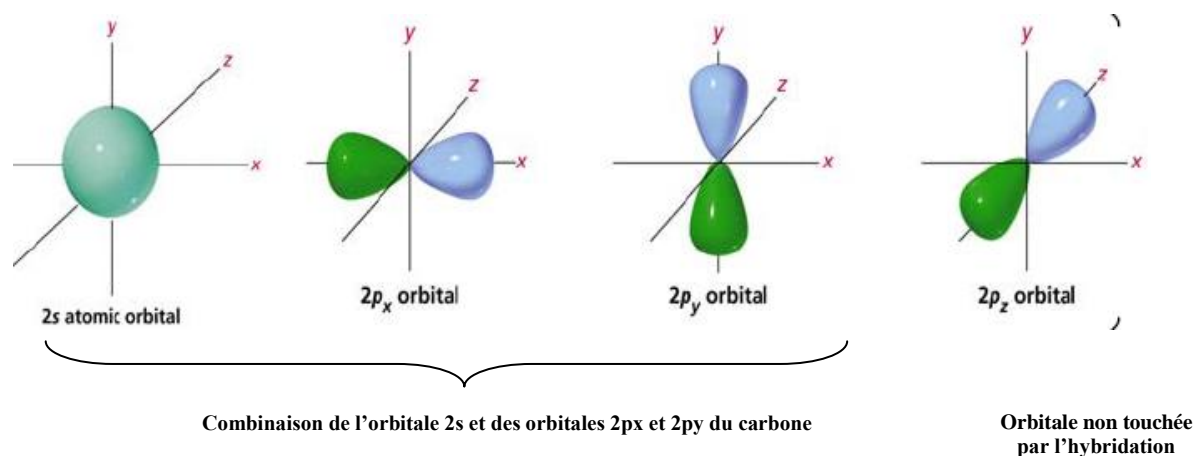


Figure I.1 Orbitales s et p du carbone [9].

Lors de la formation de liaisons covalentes avec d'autres atomes, la fusion des sous-couches 2s avec les sous-couches 2p conduit à la création des niveaux hybrides [3]. En effet, trois types d'hybridation sont envisageables: sp^3 , sp^2 et sp^1 .

Pour le cas de l'hybridation sp^3 , quatre électrons sont concernés. L'électron unique des orbitales atomiques 2s et les trois autres électrons des orbitales atomiques 2p sont réunis dans un même niveau $2sp^3$. La structure électronique résultante est donc : $1s^2 2sp^3$ [7].

La molécule de méthane (CH_4) est obtenue par le recouvrement des quatre orbitales identiques sp^3 de l'atome du carbone et des orbitales "s" de l'hydrogène [9].

Il en résulte la formation de quatre liaisons (de type σ) localisées dans des orbitales à symétrie axiale où l'atome de carbone se trouve au centre d'un tétraèdre régulier. Les directions de ces quatre liaisons correspondent aux segments reliant l'atome de carbone aux sommets du tétraèdre [7].

Les liaisons (σ) maintiennent la cohésion de la structure du polymère grâce à leur grande stabilité. Par conséquent, les électrons s'y déplacent difficilement, ce qui fait que les matériaux possédant de telles liaisons sont généralement isolants [10].

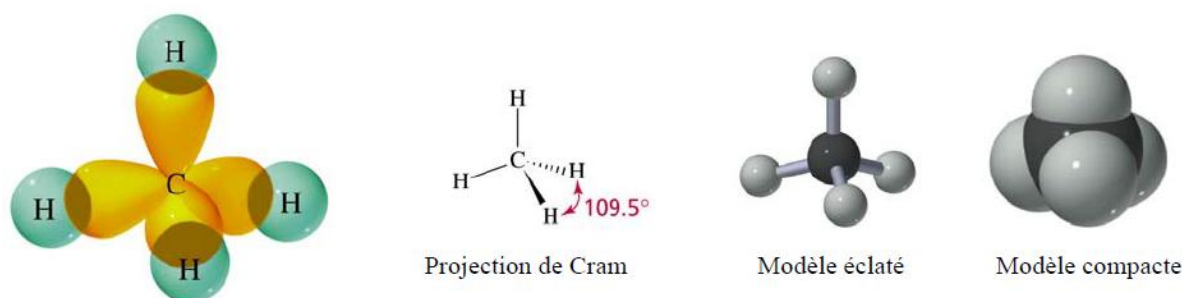


Figure I.2 Formation, représentation spatiale et modèles de la molécule [9].

Dans le cas d'une hybridation sp^1 , la fusion de l'orbitale s avec l'orbitale $2p_x$ génère deux nouvelles orbitales hybrides sp , dont les axes de rotation se superposent à ceux de l'orbitale p utilisée. Les orbitales $2p_y$ et $2p_z$ restent inchangées, conservant leur orientation initiale. L'exemple le plus simple de molécule incorporant deux atomes de carbone hybridés sp est l'acétylène (figure I.3).



Figure I.3 Molécule d'Acétylène [9].

Ici, le chevauchement coaxial des deux orbitales hybrides sp génère une liaison σ entre les deux atomes de carbone. Simultanément, les orbitales $2p_y$ et $2p_z$ se chevauchent latéralement pour créer deux liaisons π , dont les plans de symétrie sont perpendiculaires et se croisent le long de l'axe de liaison [9].

Dans un scénario différent, lorsqu'une double liaison relie deux atomes de carbone, on parle d'hybridation sp^2 [10].

Cette configuration résulte de la fusion des orbitales atomiques $2p_x$ et $2p_y$ avec l'orbitale atomique $2s$, aboutissant à trois orbitales hybrides adoptant une géométrie triangulaire plane, avec des angles de 120° [3].

Cette hybridation favorise la création de liaisons σ entre les atomes de carbone, renforçant ainsi la structure carbonée de la molécule.

Dans ce cas, l'atome de carbone, présente une valence de trois, avec une différence notable dans les longueurs des liaisons : celle entre les atomes de carbone (C-C) est d'environ 1,34Å, tandis que celle des liaisons C-H est d'environ 0,97Å [7].

Une fois la double liaison est formée, l'atome de carbone se trouve entouré par trois orbitales hybrides sp^2 et une orbitale $2p_z$ perpendiculaire au plan défini par les orbitales sp^2 [11].

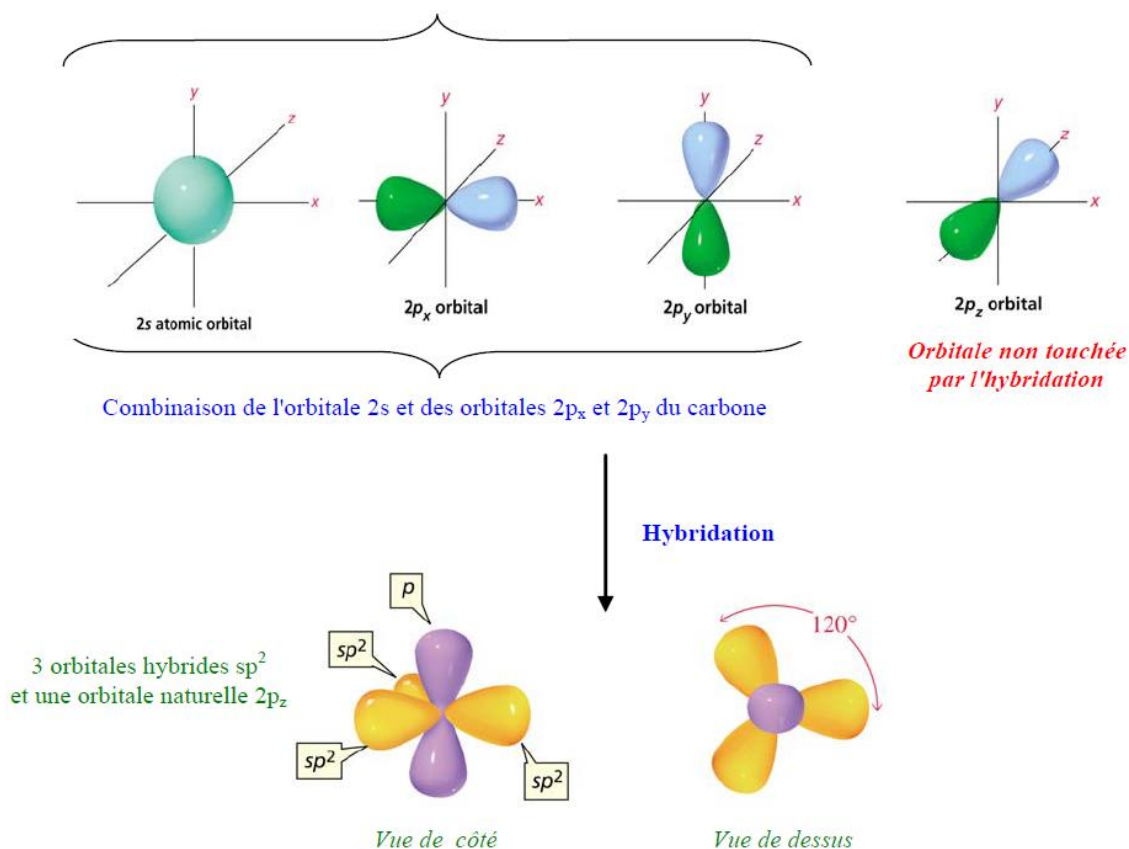


Figure I.4 Modèle de l'hybridation sp^2 de l'atome de carbone [3].

La création de la liaison π résulte du chevauchement latéral des orbitales $2p_z$ de chaque atome de carbone, chacune contenant un électron non apparié (voir figure I.5).

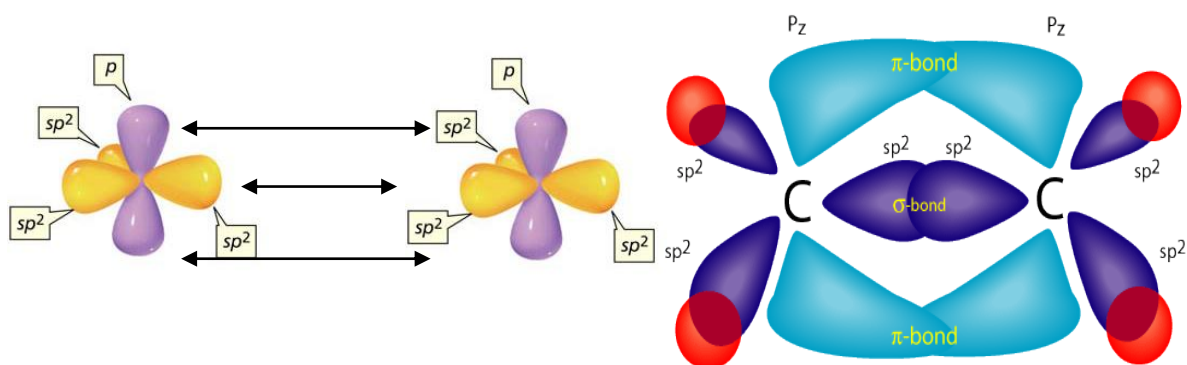


Figure I.5 Formation de la double liaison du carbone [3]

En raison du fort chevauchement axial, les liaisons résultantes sont rigides. Par conséquent, l'écart énergétique entre les niveaux d'énergie associés aux liaisons liantes (σ) et antiliantes (σ^*) est significatif comparé à celui des orbitales π et π^* , où le chevauchement latéral est moins efficace. Ainsi, dans les matériaux dominés par ces types de liaisons, les électrons formant cette liaison covalente sont peu mobiles et contribuent peu à la conduction. Cependant, lorsque les atomes adjacents possèdent également une orbitale p_z , comme dans le cas du pentacène, un système d'orbitales π se forme le long de la chaîne moléculaire, permettant aux électrons de circuler librement le long de celle-ci [3], [12].

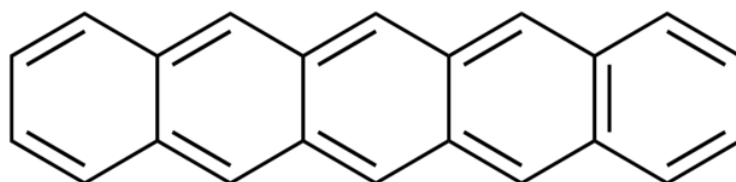


Figure I.6 Formule chimique du pentacène [3].

I.4 Structure électronique des semi conducteurs organiques

Le caractère semi-conducteur d'un matériau organique est principalement attribuable à l'existence d'un système conjugué. Ce dernier se caractérise par l'alternance régulière de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone le long de la chaîne moléculaire [10].

La combinaison linéaire des orbitales atomiques entre deux atomes de carbone hybridés sp^2 entraîne la formation des orbitales moléculaires liantes σ et antiliantes σ^* .

L'énergie de l'orbitale σ sera plus faible que celle des orbitales atomiques, tandis que celle de l'orbitale σ^* aura une énergie plus élevée.

L'occupation de l'orbitale σ est favorable sur le plan énergétique : elle se remplit avec deux électrons de spins opposés provenant des orbitales atomiques initiales, aboutissant à une liaison simple [12].

Par ailleurs, le recouvrement des orbitales atomiques (OA) de type p_z génère une orbitale moléculaire (OM) liante π et antiliante π^* (figure I.7) [2].

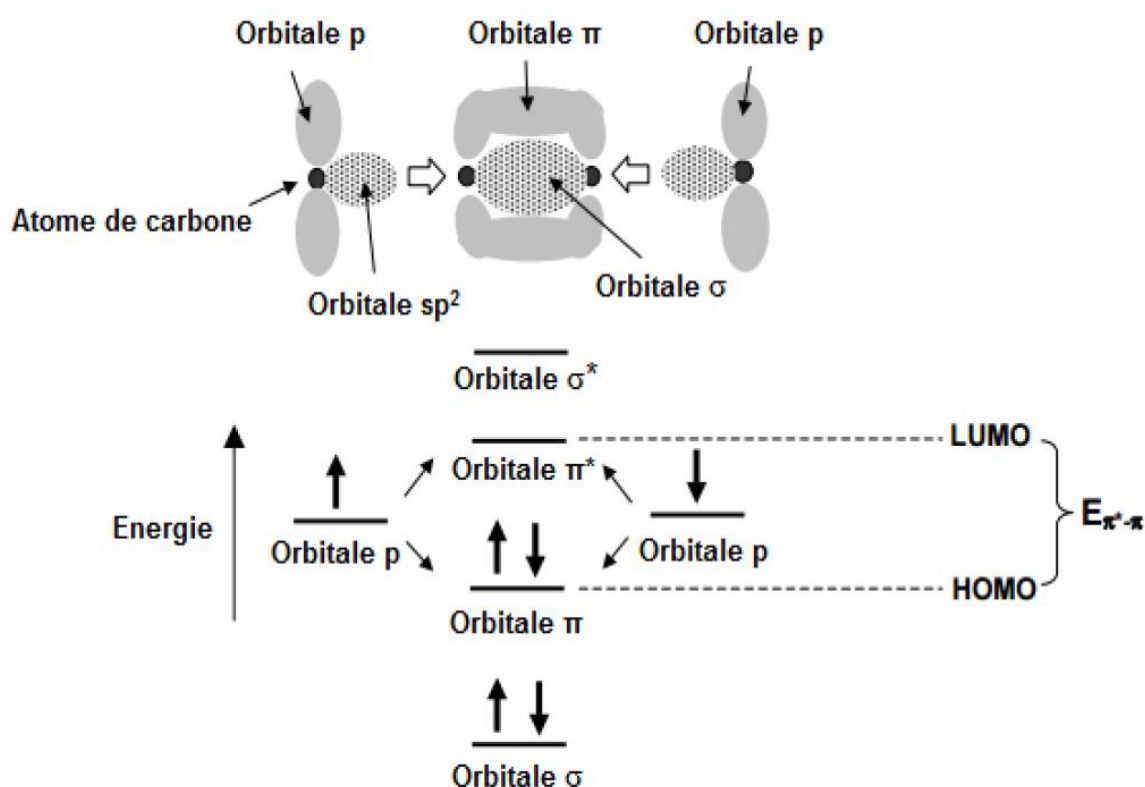


Figure I.7 Schéma de la double liaison entre deux atomes de carbone, où les orbitales π et π^* correspondent respectivement aux niveaux **HOMO** et **LUMO** de la molécule organique [12].

Les orbitales σ sont généralement localisées entre les noyaux atomiques. En revanche, les orbitales π sont souvent délocalisées sur plusieurs atomes [12]. Par conséquent, les orbitales moléculaires π ont une énergie plus élevée que les orbitales moléculaires σ , tandis que l'énergie des orbitales π^* est inférieure à celle du σ^* [13].

Dans le cas où la chaîne moléculaire comporte un nombre infini d'orbitales moléculaires, celles-ci deviennent très proches en termes d'énergie et forment une bande continue d'états d'énergie [14].

L'orbitale moléculaire π liante est la plus stable et nécessite une énergie d'extraction d'électrons relativement élevée.

Cette Orbitale Moléculaire (**OM**), représente le niveau **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital), c'est à dire l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie [3].

En revanche, la liaison antiliante π^* se caractérise par une faible énergie d'extraction et correspond à l'orbitale moléculaire inoccupée, appelée **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [15].

Les niveaux **HOMO** et **LUMO** sont respectivement équivalents aux bandes de valence et de conduction des semi conducteurs inorganiques [16].

Le passage d'un électron du niveau **HOMO** vers le **LUMO** nécessite l'apport d'une énergie supérieure à la valeur du gap, correspondant à l'écart énergétique entre ces deux niveaux [3].

Le gap des semi-conducteurs organiques est généralement plus élevé que celui des semi-conducteurs inorganiques, il est compris entre 1 eV et 4 eV. Ce grand gap se traduit par une très faible densité de porteurs intrinsèques [17].

Ainsi, les SCO sont caractérisés par un potentiel d'ionisation (**IP**) et une affinité électronique (**AE**), qui correspondent respectivement à l'écart entre le niveau du vide et les niveaux **HOMO** et **LUMO** (figure I.8) [18].

Ces deux grandeurs sont opposées en termes d'énergie. Le potentiel d'ionisation indique l'énergie nécessaire pour retirer un électron d'un système et former un cation. En revanche, l'affinité électronique correspond à l'énergie libérée lorsqu'une molécule capture un électron et forme un anion [16].

Ces deux paramètres (**AE** et **IP**), généralement proches des travaux de sortie des électrodes, constituent des facteurs essentiels pour comprendre et modéliser la jonction métal/SCO [14].

Par ailleurs, le travail de sortie correspond à l'écart énergétique entre le niveau du vide et le niveau de Fermi [19].

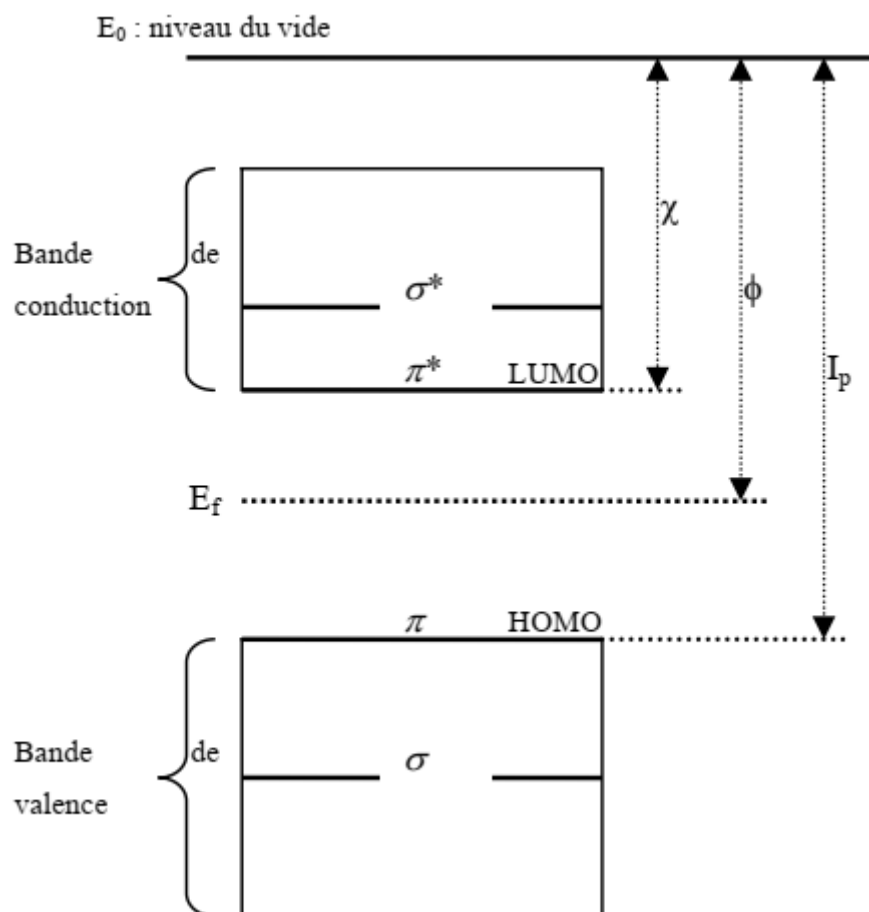


Figure I.8 Représentation schématique des bandes d'énergie d'un SCO [15].

En l'absence d'excitation externe (lumineuse ou par polarisation), la densité de porteurs de charge intrinsèques est très faible, ce qui confère à ces matériaux un caractère isolant [3].

Pour les macromolécules dont la chaîne est de longueur finie, les niveaux d'énergie des liaisons π liantes et π^* anti-liantes de chaque molécule constituant la macromolécule forment des niveaux d'énergie spécifiques à cette dernière. Donc, l'interaction de n atomes génère n niveaux d'énergie relativement proches, certains étant liants et d'autres anti-liants (l'ensemble est appelé une bande).

Ces niveaux d'énergie situés au sein des bandes **HOMO** ou **LUMO** sont discrets mais se rapproche à mesure que le nombre d'atomes formant la molécule augmente.

En effet, l'augmentation du nombre de niveaux d'énergie (par ajout d'atomes ou de monomères) conduit à une multiplication des orbitales moléculaires π , et les porteurs de charge n'appartiennent plus à une seule orbitale moléculaire, mais plutôt à une bande d'énergie formée par le fort recouvrement orbitalaire. Dans cette configuration, l'écart énergétique entre les niveaux π liantes ou π anti-liantes de chaque molécule diminue. Par conséquent, le gap entre les niveaux LUMO et HOMO de la macromolécule est réduit [15].

Par ailleurs, on constate que les propriétés électroniques de la molécule dépendent fortement de la longueur du système conjugué [3], [14].

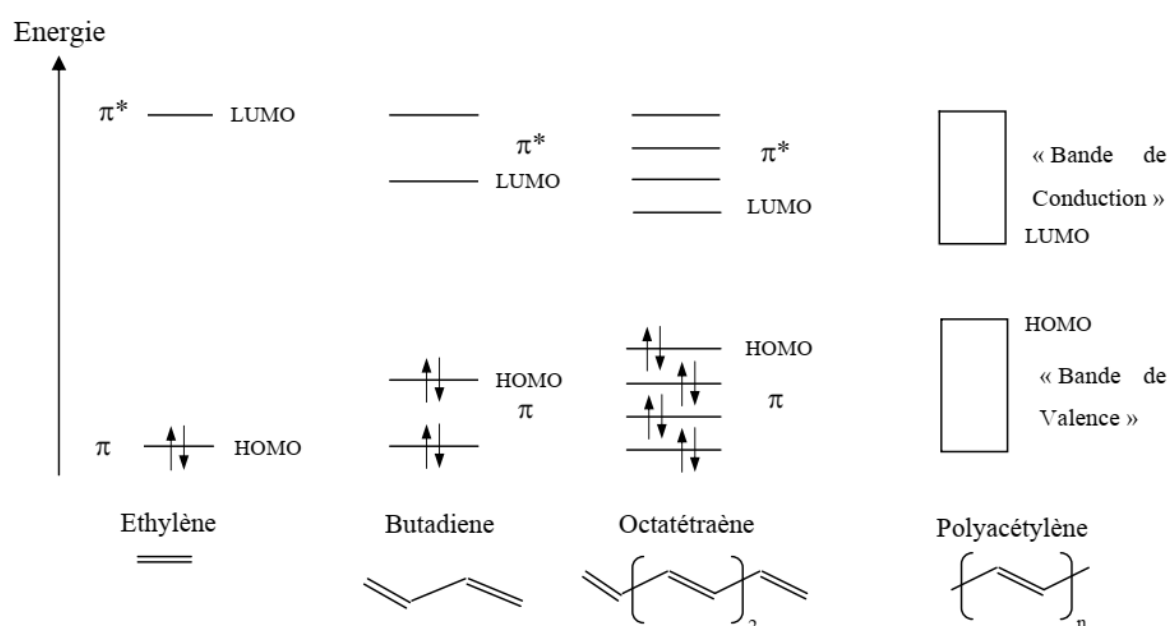


Figure I.9 Représentation des orbitales moléculaires π et évolution du schéma des bandes d'énergie en fonction de la longueur de la chaîne [15].

Les semi-conducteurs classiques, comme le silicium ou le germanium, sont constitués d'atomes fortement liés, unis par des liaisons covalentes, et disposés de manière ordonnée sur de grandes distances. Cette forte liaison entre atomes ainsi que l'organisation structurée des cristaux, conduit à une délocalisation des états électroniques à travers l'ensemble du cristal. En conséquence, les nombreux électrons présents dans ces matériaux se répartissent sur un spectre continu de niveaux énergétiques, correspondant à la bande d'énergie de valence. De même, les états vacants, également nombreux et délocalisés, forment la bande de conduction. La bande de conduction est séparée de la bande de valence par une bande interdite, appelée gap.

L'introduction de charges dans ces matériaux, très résistants, ne provoque pas de déformation structurelle susceptible d'agir comme un piège, ce qui permet aux porteurs de charge injectés de se déplacer librement dans ces bandes d'énergie, avec un parcours moyen relativement long [3].

En revanche, dans les matériaux organiques, bien que les liaisons intramoléculaires soient robustes, les interactions entre les molécules constituant le SCO sont principalement assurées par des forces de Van der Waals, nettement plus faibles que celles observées dans les matériaux inorganiques. Ces forces, dont l'énergie de liaison est de l'ordre de 10^{-2} eV, sont liées aux moments dipolaires existant entre les molécules voisines [20].

Cette configuration confère à ces matériaux une grande élasticité, mais implique que la structure de bande d'énergie est propre à chaque molécule, plutôt que délocalisée sur l'ensemble du cristal comme c'est le cas dans les matériaux inorganiques [3], [15].

En raison de leur faible cohésion intermoléculaire et de leur nature amorphe, les films organiques présentent un module de Young nettement inférieur à celui du silicium (Si), mesurant : environ 1 GPa contre 180 GPa.

Cette propriété confère aux films organiques une grande adaptabilité pour leur intégration dans des dispositifs électroniques souples, capables de résister à des formes courbées, flexibles, pliables et extensibles. De plus, leur indice de réfraction, généralement compris entre 1,5 et 2 — contre environ 3,85 pour le silicium — les rend particulièrement adaptés à la fabrication de dispositifs électroniques transparents [21].

L'introduction d'une charge, généralement induit par une excitation externe (électrique ou optique) ou par un processus de dopage, dans les matériaux organiques modifie l'équilibre des forces de liaison au sein des molécules. Cette modification entraîne une réorganisation géométrique de la molécule, se traduisant par une déformation qui modifie à son tour la répartition électronique. Il en résulte une forte localisation des porteurs de charge, avec un libre parcours moyen limité, de l'ordre de la distance séparant deux molécules [3].

Sur le plan énergétique, ces charges sont associées à des états localisés, caractérisés par des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite [2].

I.5 Propriétés électriques des semi conducteurs organiques

Les polymères conjugués se distinguent par l'alternance de liaisons simples (σ) et doubles (π) au sein de leurs chaînes polymères, facilitant ainsi la délocalisation des électrons [22]. Lorsque cette alternance est présente, on qualifie ces matériaux de " π -conjugués". La conjugaison π favorise le déplacement de charges dans la molécule, conférant au polymère des propriétés conductrices [23], [24].

Pour que ces matériaux agissent comme des semi-conducteurs, plusieurs conditions doivent être remplies :

- La liaison σ doit être suffisamment solide pour préserver l'intégrité de la molécule, même lorsque la liaison π est excitée par l'introduction d'un porteur de charge. En l'absence de la liaison σ , la molécule pourrait se scinder si la liaison π était affaiblie [25].
- De plus, il est nécessaire que les orbitales π des molécules adjacentes se superposent, permettant ainsi le mouvement des porteurs de charge entre les molécules. Ce phénomène est connu sous le nom de π -Stacking [26].

Nous allons maintenant explorer comment une charge peut être introduite dans ce type de matériau et comment la conduction s'y produit [15].

I.5.1 Charges dans un matériau organique.

A l'état non dopé, les matériaux organiques présentent un écart énergétique compris entre 1 eV et 4 eV avec des conductivités variant entre 10^{-10} et 10^{-16} S.cm⁻¹.

Les charges circulant dans les polymères conducteurs peuvent avoir plusieurs origines.

I.5.1.a Injection par un champ électrique.

L'optimisation des électrodes et la réduction de la résistance de contact sont des moyens importants pour favoriser l'injection de charges et contrôler la conductivité électrique. Les électrodes doivent être choisies pour minimiser la résistance de contact avec le matériau organique, ce qui peut être réalisé en utilisant des matériaux ayant des propriétés électriques compatibles avec celles du SCO.

De plus, la conception des électrodes et la gestion de leur interface avec le matériau organique peuvent influencer les performances des composants électroniques réalisés à base de ces matériaux [27].

1.5.1.b Génération de charges dans le polymère – Dopage

Il existe deux classes de matériaux SCO : les matériaux à caractère accepteur d'électrons et ceux à caractère donneur d'électrons.

Les matériaux donneurs d'électrons sont capables de libérer des électrons spontanément ou en réponse à une excitation externe. Ces matériaux sont essentiels pour la création de régions négatives dans les dispositifs électroniques, où ils peuvent fournir des électrons pour la conduction.

Dans le contexte des matériaux semi-conducteurs organiques, le terme "donneur" ne désigne pas toujours strictement un matériau qui libère spontanément des électrons, mais plutôt un matériau capable de faciliter le transport de trous, qui sont des espèces chargées positivement. En revanche, les matériaux accepteurs d'électrons sont capables de capturer des électrons libres provenant d'autres atomes ou molécules.

Ces matériaux sont utilisés pour créer des régions positives (zones de type p) dans les dispositifs électroniques, où ils peuvent accepter des électrons afin d'assurer la conduction. Cela signifie qu'ils agissent comme des récepteurs d'électrons, ce qui leur confère une caractéristique de type p [28].

Pour combiner les caractéristiques mécaniques des polymères avec les propriétés conductrices des métaux, il est possible d'introduire une charge à la structure d'un polymère semi-conducteur via une méthode appelée dopage [29].

La technique de dopage des polymères conducteurs diffère de celle utilisée pour les semi-conducteurs inorganiques. Ce processus peut s'effectuer de deux manières : par dopage de type N ou dopage de type P [15].

Le dopage de type N implique l'ajout d'un ou plusieurs électrons par unité de monomère, ce qui signifie en termes chimiques qu'il modifie la molécule vers sa forme réduite. Les éléments couramment utilisés comme dopants dans ce cas sont des métaux alcalins tels que le sodium (Na), le lithium (Li), le césium (Cs) et le potassium (K). Ces éléments agissent comme des contre-ions, notamment Li^+ , Na^+ , K^+ .

D'autre part, le dopage de type P consiste à retirer un ou plusieurs électrons par unité de monomère, transformant ainsi la molécule en sa forme oxydée.

Dans ce type de dopage, les éléments utilisés incluent les halogènes (F, Cl, Br, I) ou des sels de métaux de transition. [7], [15].

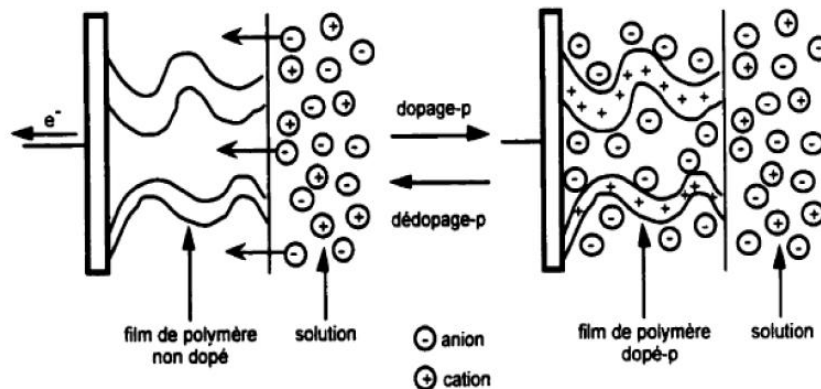


Figure I.10 Présentation de dopage P.

Il existe plusieurs techniques de dopage, notamment le dopage chimique, le dopage électrochimique et le dopage par implantation ionique.

Dans le dopage chimique, les éléments dopants ne sont pas incorporés par substitution dans la structure cristalline, comme c'est souvent le cas avec les semi-conducteurs inorganiques (SCI), mais ils sont ajoutés à proximité de la chaîne polymérique. Puisque ces impuretés dopantes (ou contre-ions) ne sont pas directement liées à la chaîne polymérique, le processus de dopage peut être réversible. Cela signifie que le matériau peut perdre ses charges dopantes, entraînant un phénomène appelé dédopage. Cette instabilité peut provoquer des variations de la conductivité au cours du temps [3], [15].

I.5.2 Nature de porteurs de charge dans un matériau organique

Selon divers travaux, il est plus efficace de classer les semi-conducteurs organiques en trois groupes principaux : les polymères présentant un état fondamental dégénéré, les polymères avec un état fondamental non dégénéré et les matériaux basés sur des petites molécules [4].

L'introduction d'une charge dans un film organique ne se traduit pas nécessairement par l'injection d'un électron dans la bande LUMO ou d'un trou dans la bande HOMO. Elle induit plutôt une distorsion locale de la molécule, conséquence d'un fort couplage électron-phonon. Cette distorsion affecte plusieurs répétitions du motif de la chaîne.

Ainsi, cette modification du réseau entraîne des changements significatifs des niveaux électroniques situés dans les bandes LUMO et HOMO. Ces états sont déplacés et apparaissent comme des niveaux localisés dans la bande interdite. Ces niveaux discrets peuvent, à leur tour, contribuer à la formation de nouvelles bandes [26].

En effet, la charge introduite modifie localement l'alternance des liaisons simples et doubles, faisant passer la molécule d'une configuration aromatique à une configuration quinonique [15], [29].

Même si la forme aromatique est plus stable énergétiquement, des études théoriques ont montré que la configuration quinonoïde présente un gap énergétique (E_g) plus faible [30].

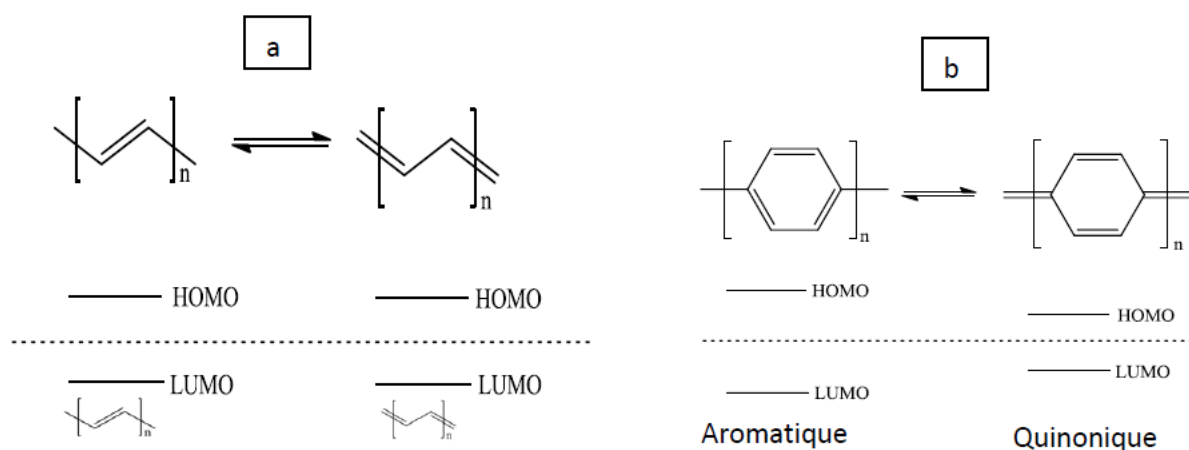


Figure I.11 Formes méroisomères du trans-polyacétylène (a) et de poly(p-phénylène) (b) [31].

Il existe deux scénarios possibles :

- Si la permutation des liaisons aboutit à une structure d'énergie différente, on parle d'un système non dégénéré. Dans ce cas, les formes possibles — aromatique et quinonoïde — présentent des énergies différentes, la forme aromatique étant la plus stable grâce à l'énergie de résonance. Ce modèle s'applique à la majorité des polymères conducteurs.
- Lorsque la structure résultant de la permutation des liaisons possède la même énergie, on parle d'un système dégénéré (figure I.12).

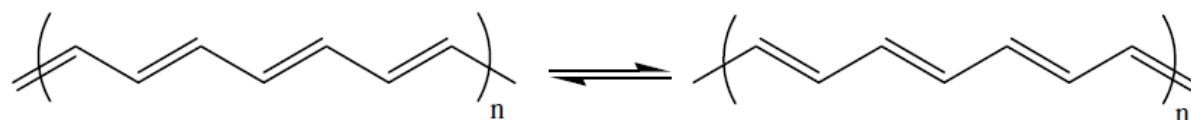


Figure I.12 Formes mésomères du polyacétylène [29].

Les quasi-particules générées sont divisées en deux catégories, selon que l'état fondamental de la chaîne polymère est dégénéré ou non.

i. Les Solitons : un soliton est une entité chargée apparaissant lors du dopage de systèmes présentant un état fondamental dégénéré (voir figure I.13). Il est considéré comme un défaut séparant deux segments de la chaîne ayant une phase opposée dans l'alternance des liaisons simples et doubles [29].

L'existence d'un soliton entraîne la formation d'un état électronique localisé au milieu de la bande interdite. Le soliton chargé est caractérisé par une charge de $\pm e$ avec un spin nul, tandis que le soliton neutre ($q = 0$) possède un spin $S = 1/2$. Cette quasi-particule peut se déplacer le long de la chaîne sur une distance d'environ 15 atomes de carbone, ce qui permet d'assurer le transport électronique de charge [26], [29], [31].

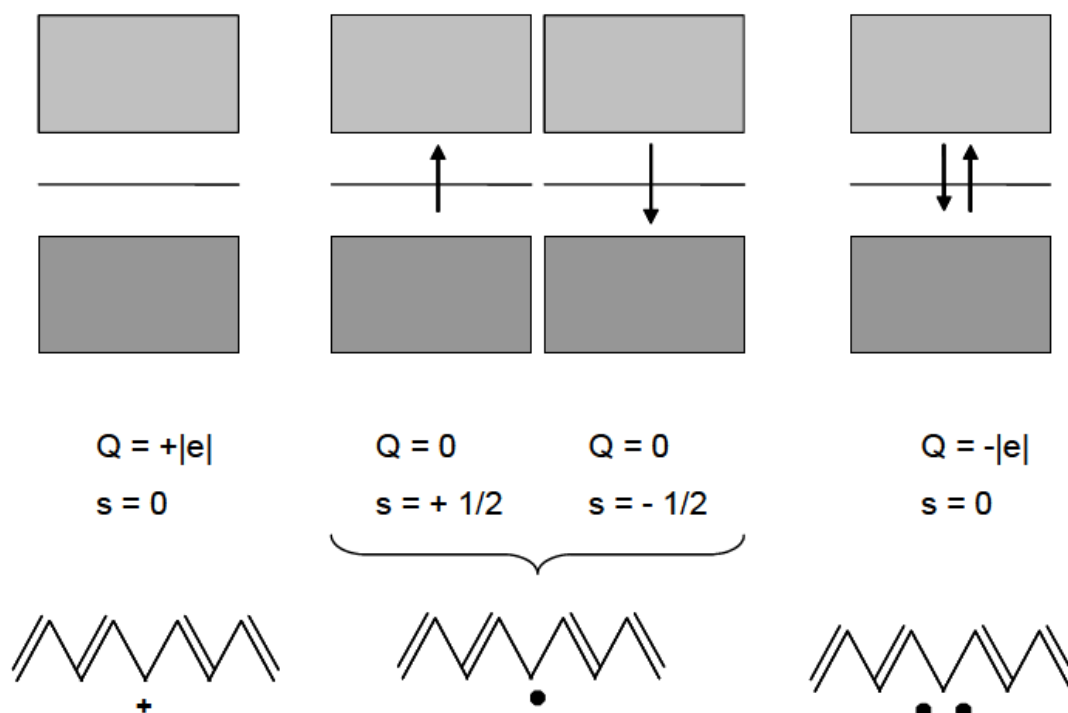


Figure I.13 Structure électronique pour les trois types de solitons [4].

ii. Le polaron, également connu sous le nom d'ion radical, représente une charge unique, positive ou négative, associée à une déformation locale de la structure moléculaire d'une chaîne polymère. Cette modification transforme la configuration aromatique en une forme quinonoïde. Le polaron est caractérisé par deux niveaux énergétiques situés dans la bande interdite. Il est localisé sur un nombre limité d'unités répétitives et se distingue du soliton par sa relation spin-charge. En effet, le polaron agit à la fois comme un porteur de charge ($\pm e$) et de spin ($1/2$) [2].

Le mouvement des polarons, qu'il soit cohérent ou par sauts, s'effectue le long de la chaîne polymère (contribuant ainsi au transport intramoléculaire) ou entre différentes chaînes (contribuant au transport intermoléculaire).

L'ajout ou le retrait d'un électron dans un polaron peut conduire à la formation d'un bipolaron. Ce dernier accueille deux charges au sein d'une seule déformation de la chaîne polymère. Le bipolaron est identifié comme un dication (ou un dianion) et ne possède pas de spin (figures I.14 et I.15) [29].

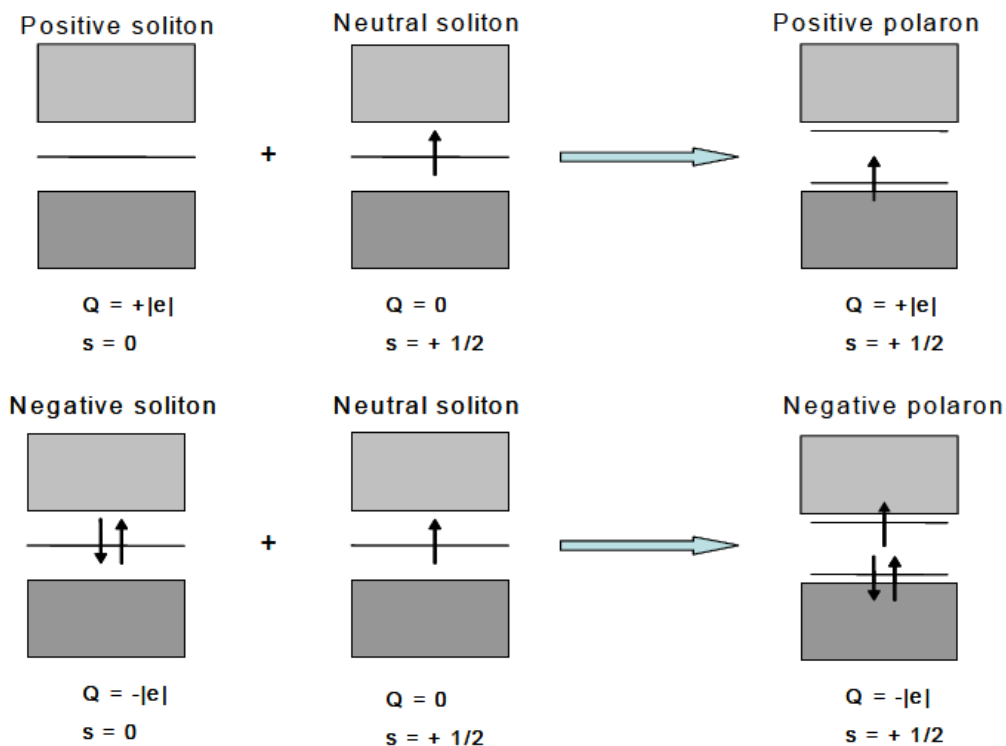


Figure I.14 Diagrammes de bandes de polarons positifs et négatifs [4].

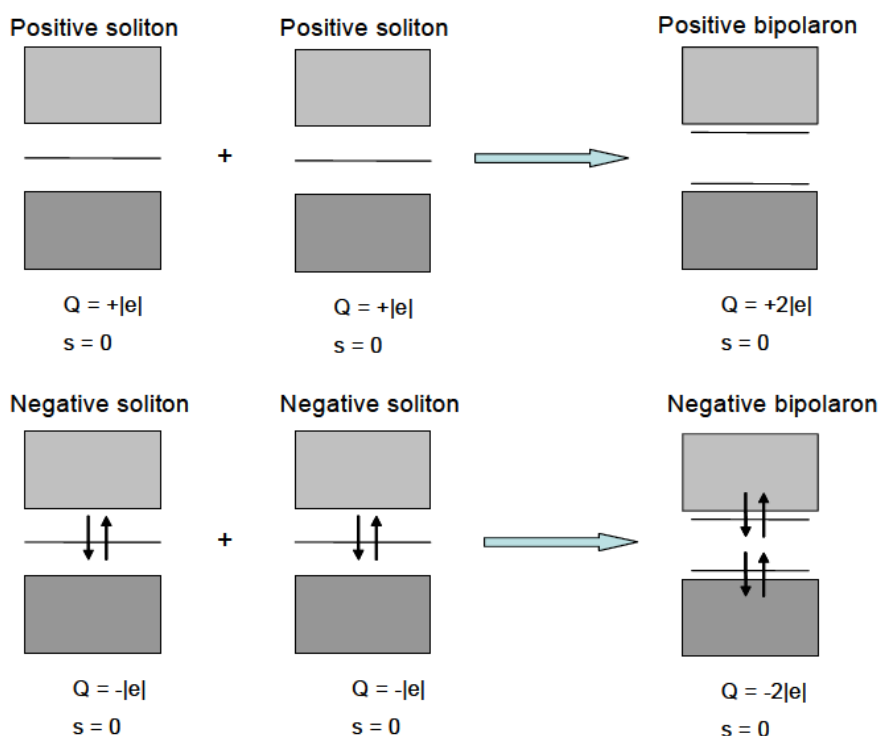


Figure I.15 Diagrammes de bandes de bipolarons positifs et négatifs [4].

Enfin, les niveaux formés au sein de la bande interdite se recouvrent, introduisant ainsi la notion de bandes de solitons ou de polarons, permettant aux quasi-particules de se déplacer le long des chaînes polymères.

Dans tous les cas, la formation de ces espèces assure le transport électronique dans ces matériaux tout en maintenant la bande HOMO pleine et la bande LUMO vide, empêchant ainsi l'apparition d'un caractère métallique.

Par conséquent, ces quasi-particules sont à l'origine des propriétés optiques, électriques et magnétiques des polymères conjugués [26], [29].

I.6 Conduction dans les semi conducteurs organiques

Les polymères semi-conducteurs présentent un large intervalle de bandes interdites. Les mobilités observées dans les matériaux organiques amorphes, à température ambiante, varient entre 10^{-5} et $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, tandis que dans les monocristaux, elles peuvent atteindre plusieurs dizaines de $\text{cm}^2/\text{V.s}$. La combinaison de ces caractéristiques — large bande interdite, absence de dopage et mobilités relativement faibles — entraîne une conductivité électronique σ_{dc} extrêmement basse, comprise entre 10^{-7} et $10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$.

Ainsi, en raison de la faible concentration de porteurs de charge dans les SCO organiques, la majorité des charges impliquées dans la conduction dans les composants électroniques provient de l'injection dans le matériau [17]. La conductivité dans les solides organiques repose sur deux types de porteurs de charge : les électrons et les trous. Comme mentionné précédemment, la capacité des électrons à circuler librement dans les orbitales π assure la conduction intramoléculaire. Cependant, le transport intermoléculaire est considéré comme plus complexe [3].

I.6.1 Déplacement des charges

Dans le domaine des composés organiques, les liaisons au sein des molécules sont fortes, tandis que celles entre les molécules sont de nature Van der Waals [13]. Le couplage entre les orbitales des molécules voisines étant faible, le déplacement des charges se fait par saut (hopping) entre les molécules, ce qui conduit à des mobilités limitées [32].

À l'inverse des semi-conducteurs conventionnels, où les électrons circulent librement dans une bande de conduction grâce à des états délocalisés, le mouvement des charges dans les couches organiques ne suit pas un schéma cohérent au sein de bandes clairement définies.

En effet, les polarons ou bipolarons présents dans ces matériaux organiques sont confinés à une chaîne spécifique, ce qui implique que le transfert de charge s'effectue par des sauts successifs d'un état localisé à un autre. Ce mode de transport complexe explique la mobilité réduite observée dans les matériaux organiques par rapport aux semi-conducteurs classiques.

Deux modes de conduction peuvent être distingués : la conduction intra-chaîne, qui se produit le long de la chaîne conjuguée, et la conduction inter-chaîne, qui nécessite un transport entre les chaînes de polymère (figure I.16) [2], [25].

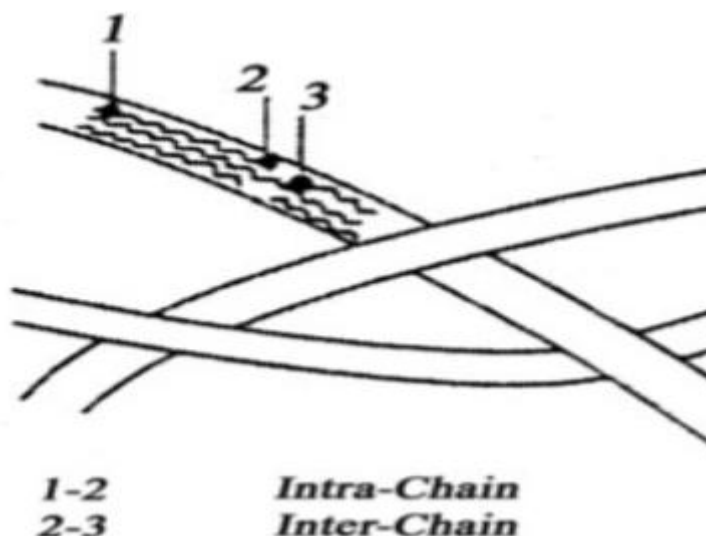


Figure I.16 Différents modes de transport de charge [2].

la conduction intra-chaîne dépend de la l'étendue de la conjugaison électronique π . Dans ce contexte, les électrons peuvent facilement se déplacer entre les orbitales π des atomes adjacents dans la chaîne polymère, ce qui améliore la vitesse de transport de charge et, par conséquent, la conduction intramoléculaire [10]. Cependant, la présence quasi systématique de défauts structuraux peut rompre cette conjugaison, ce qui réduit significativement la mobilité.

Le déplacement des charges à travers une couche organique ne peut pas être assuré uniquement par la conduction intra-chaîne. Il est donc nécessaire que la conductivité électrique bénéficie également de la contribution d'un mécanisme de transport entre les chaînes de polymère, connu sous le nom de conduction interchaîne.

La conduction inter-chaînes repose sur le chevauchement des orbitales p_z de deux chaînes proches, permettant aux charges de se déplacer d'une chaîne polymère à une autre, mais exigeant une énergie d'activation plus élevée [2], [10].

Ce processus est généralement plus complexe et moins efficace que la conduction intramoléculaire, car il nécessite que les électrons traversent les liaisons intermoléculaires. Ces forces intermoléculaires, telles que les forces de Van der Waals, sont beaucoup plus faibles que les liaisons intramoléculaires, ce qui rend le transport de charge entre molécules plus difficile et plus lent.

En outre, le désordre structural présent dans les SCO affecte négativement la mobilité des porteurs de charge, rendant le transport intermoléculaire encore plus difficile. Ce désordre induit une forte localisation des porteurs de charge et provoque une séquence d'étapes de déplacement de charge entre les molécules, similaire au transfert de charge par saut entre états localisés dans les semi-conducteurs classiques. Cela explique pourquoi la conduction intermoléculaire est réduite [26].

La figure I.17 présente les conductivités de quelques polymères conjugués. Ces valeurs sont comparées à celles des matériaux références.

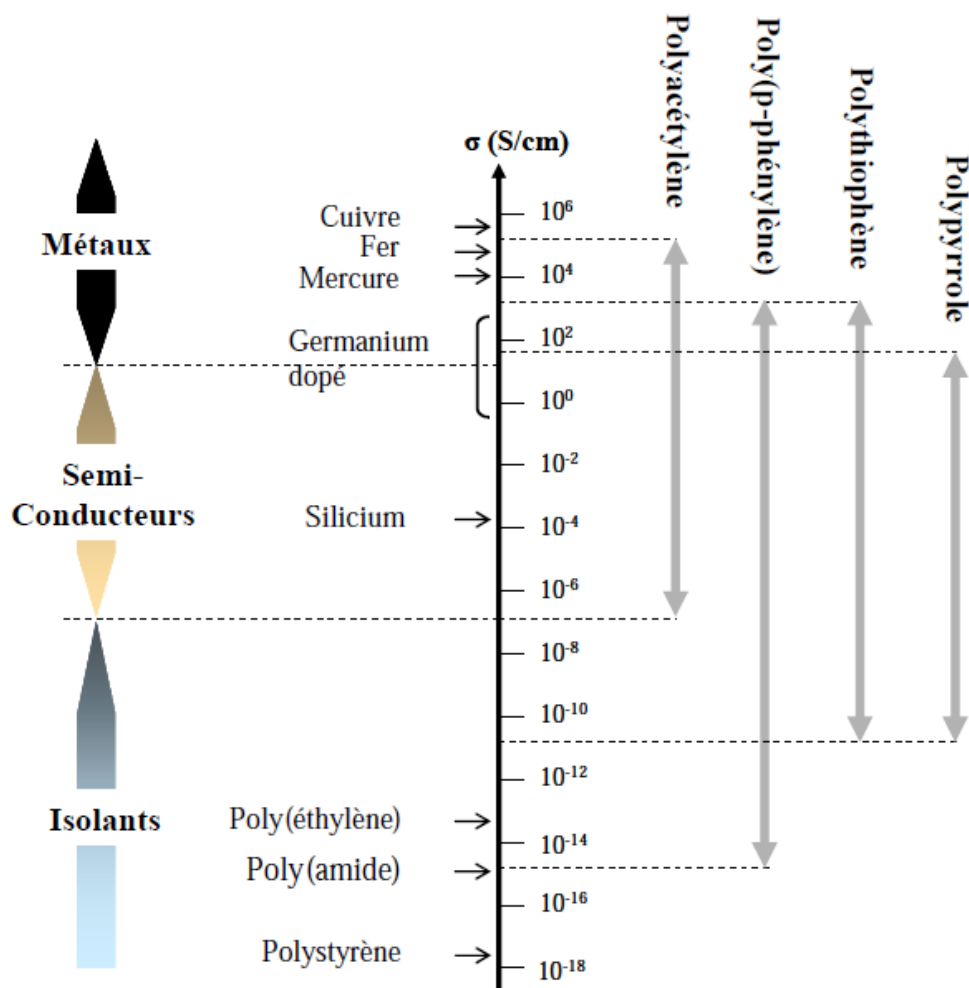


Figure I.17 Conductivités électroniques de polymères conjugués à différents taux de dopage [29].

Enfin, les performances d'un dispositif organique sont déterminées par les propriétés électroniques intrinsèques de la molécule ou du matériau (comme les niveaux HOMO, les niveaux LUMO et le gap), ainsi que par l'organisation moléculaire à l'état solide. De plus, la présence ou l'absence d'interactions intermoléculaires dans le polymère conjugué, ainsi que l'orientation des molécules par rapport à un substrat, influencent les caractéristiques et les performances de ces composants électroniques [31].

I.7 Conclusion

L'objectif du premier chapitre était de mettre en évidence les principes fondamentaux relatifs aux caractéristiques spécifiques des matériaux organiques, tout en introduisant les mécanismes de conduction au sein de ces solides.

Le caractère semi-conducteur d'un composé organique provient de la présence d'un système conjugué avec une alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne [10]. Les systèmes conjugués se caractérisent par une séquence d'atomes reliés par des liaisons π , permettant une délocalisation des électrons.

Les propriétés physiques des polymères semi-conducteurs, telles que leur structure moléculaire, leur bande interdite, la mobilité de leurs porteurs de charge et leur solubilité, influencent directement leurs performances dans les dispositifs électroniques.

En ajustant la conception des matériaux, il est possible de contrôler et d'améliorer les propriétés optiques et électroniques des composants organiques.

Une compréhension approfondie de ces propriétés permet de concevoir des matériaux organiques optimisés, adaptés à diverses applications, notamment dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED) et les cellules photovoltaïques organiques (OPV).

Chapitre 2

Généralités sur les diodes organiques

II.1 Introduction

Les matériaux organiques sont sur le point de devenir des éléments essentiels de l'électronique à faible coût [33]. Il s'agit de plastiques simples présentant de bonnes propriétés physiques, telles que la flexibilité, la résistance mécanique ou encore l'élasticité [34].

La particularité de ces polymères semi-conducteurs réside dans leur capacité à émettre de la lumière (avec une couverture entière du domaine visible, de 0.4 à 0.8 μm) lorsqu'on leur applique une tension électrique [31], [35].

En effet, les recherches sur cette thématique 'optoélectronique organique', n'ont pas cessé d'évoluer. Par ailleurs, les dispositifs optoélectroniques réalisés à base de ces matériaux ont fait l'objet d'avancées technologiques très prometteuses [21].

Généralement, ces matériaux sont utilisés dans diverses applications, telles que les écrans souples ultraplats à base d' OLED, les panneaux solaires organiques (OPV) ou encore les amplificateurs optiques [31], [34].

Les premiers dispositifs fabriqués et commercialisés à base de ces semi-conducteurs sont les diodes électroluminescentes organiques (OLED pour *Organic Light Emitting Diode*) [17]. Dans ce chapitre, nous étudions les aspects physiques et optiques du fonctionnement des OLED [36].

II.2 Evolution de la technologie OLED (Historique)

Nous vivons aujourd'hui une époque où les diodes électroluminescentes organiques font partie intégrante de notre quotidien (smartphones, téléviseurs OLED, etc.). Cependant, avant d'en arriver là et de réussir à fabriquer des dispositifs flexibles à faible coût (moins de 100 $\$/\text{m}^2$), avec des propriétés électriques et optiques intéressantes, des rendements élevés et une grande durée de vie, il a fallu franchir plusieurs étapes d'évolution et de développement.

En effet, l'électroluminescence dans les matériaux organiques a été observée pour la première fois dans les années 1950 par **Bernanose et al.**, lorsque de fortes tensions alternatives ont été appliquées à des films cristallins à base de petites molécules organiques.

En revanche, les premiers résultats d'électroluminescence sous tension continue ont été obtenus par **Pope et al.**, qui ont polarisé des monocristaux d'anthracène par une tension continue d'environ 400 V, provoquant une émission de lumière bleue.

En 1975, Partridge a fabriqué une première OLED à base de polymères conjugués, en utilisant une couche de polyvinylène carbazole et de pérylène, mais ces recherches n'étaient pas encore optimisées [5].

En 1977, Heeger, Shirakawa et Mac Diarmid ont découvert les propriétés conductrices du polyacétylène dopé. Cette découverte a donné naissance à une nouvelle classe de matériaux organiques susceptibles de présenter des propriétés d'électroluminescence : les polymères conducteurs [25].

Dans les années 1980, le développement des diodes organiques a connu un tournant important. **Tang et al.** ont réussi, en utilisant des techniques d'évaporation thermique sous vide, à réaliser une hétérostructure à double couche. Cette dernière est constituée d'une couche de diamine (TPD) pour l'injection de trous, et une couche de tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) utilisée comme couche de transport d'électrons. Ces deux couches sont comprises entre une anode transparente en ITO et une cathode en magnésium. Cela a permis d'obtenir une tension de fonctionnement inférieure à 10 V, avec un rendement quantique externe d'environ 1% [37].

Dans les années 1990, **Burroughes et al.** ont proposé et fabriqué une PLED (diode organique à base de polymère) à base de PolyPhénylène Vinylène (PPV). Par la suite, des dérivés du PPV ont été synthétisés, tels que le MEH-PPV, soluble dans les solvants organiques [38].

Actuellement, plusieurs entreprises produisent des panneaux OLED. Les principaux fabricants sont LG Display, Oledworks/Philips, Novaled/Samsung, Huawei, et Konica Minolta.

Une concurrence accrue et intense entre ces entreprises a permis un développement rapide de cette nouvelle technologie.

En effet, **LG (LGD & LGE)** offre la plus large gamme de produits, incluant des panneaux d'éclairages flexibles et des écrans TV.

En mars 2014, **LG chem** a installé le plus grand panneau d'éclairage OLED (320x320 mm avec une épaisseur de 0.88 mm pour un total de 290 million pixels) à l'aéroport de Séoul (figure II.1).

Pour sa part, **LGD** est l'un des fournisseurs des écrans en plastique pour plusieurs marques de Smartphones telles que LGE (LG's V30), Sony (XPERIA XZ3) et Apple (Iphone).

LGD a également lancé ses premiers écrans en plastiques (pOLED) destinés au secteur automobile à la fin de 2019.

Ainsi, la société sud-coréenne investira un supplément de 2,5 milliards dollars pour un total à 10 milliards de dollars pour la nouvelle usine de fabrication d'OLED TV, du site P10.

En effet, au début de l'année 2019, LG a dévoilé son premier téléviseur OLED 8K de 88 pouces (modèle Z9), proposé au prix de 42000 dollars.

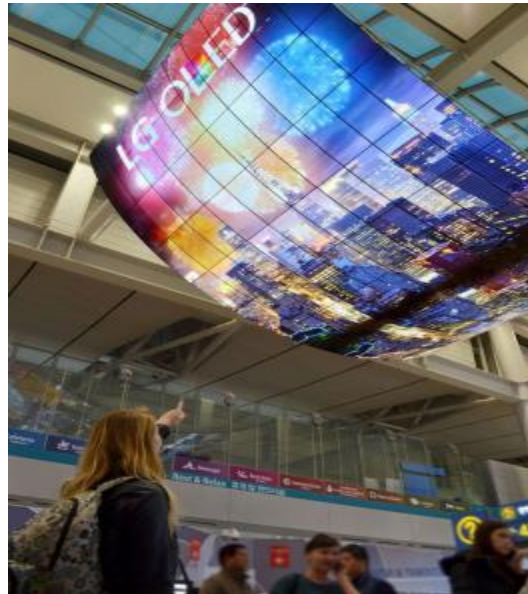


Figure II.1 Panneau OLED fabriqué par LG

LG Display poursuit ses efforts pour améliorer son processus de production et de réduire les coûts. Dans ce cadre, la DSCC a annoncé que le coût des matériaux chez LGD est passé de 97,79 \$ par mètre carré en 2019 à 55,22 \$ par mètre carré en 2023.

Pour parvenir à ces résultats, LGD a signé plusieurs conventions de collaboration avec plusieurs fournisseurs de matériaux tels que *DuPont* (technologie OLED soluble) et *Idemitsu Kosan*.

De son côté, **Konica Minolta** a rapidement compris l'importance de cette nouvelle technologie et de ses applications dans différents secteurs tels que l'architecture, l'automobile et l'électroménager.

En mars 2013, Konica Minolta a dévoilé ses premiers panneaux OLED flexibles sur un substrat en plastique (150x60 mm avec une épaisseur de 70 microns).

Un an plus tard, la société japonaise a révélé ses premiers modèles de diodes organiques flexibles : Irodori, Ibuki et Habtaki 2.0, lors du salon 'Light + Building 2014' à Francfort.

Fin de 2014, Konica Minolta a investi près de 100 millions de dollars dans une nouvelle usine de fabrication OLED. Cette usine a une capacité de production d'un million de panneaux par mois et utilise la technique 'Roll-to-Roll' pour réaliser deux types de modèles : des panneaux flexibles blancs et des panneaux flexibles à réglage de couleur.

Les dimensions de ces panneaux flexibles sont (150 x 60 mm avec une épaisseur de 0,35 mm) pour les panneaux blancs, et (50 x 30 mm, avec une épaisseur de 0.29 mm) pour les panneaux flexibles à réglage de couleur .

Konica Minolta précise que ces deux modèles possèdent un rayon de courbure de 10 mm, et affirme qu'avec de telles caractéristiques, il s'agit des OLED les plus minces du marché.

En juillet 2010, les anciens experts de Kodak ont créé la société **OLEDWORKS**. Cette société américaine est aujourd'hui l'un des leaders de l'éclairage OLED.

En 2015, OLEDWORKS a racheté l'unité commerciale d'éclairage OLED de l'une des plus grandes entreprises électroniques 'Philips Electronics'.

La société américaine a investi 1,05 millions de dollars dans le but d'optimiser l'efficacité et de réduire les coûts de fabrication des panneaux d'éclairage OLED flexibles, ce qui contribuera à minimiser la consommation d'énergie et à proposer des solutions compétitives sur le marché de l'éclairage.

En mars 2018, **OLEDWORKS** a lancé ses premiers panneaux OLED flexibles portant la marque 'LumiCurve Wave'. la société affirme que ces panneaux sont extrêmement minces et légers, tout en offrant une excellente qualité d'éclairage. Ils offrent une luminosité de l'ordre de 300 lumens, avec une efficacité pouvant atteindre 62 lm/W (à 100 lumens), et une durée de vie d'environ 50.000 heures.

Novald, une start-up allemande créée en 2001, développe et commercialise des matériaux utilisés pour la réalisation d'écrans OLED et de panneaux d'éclairage. Elle affirme que l'utilisation de sa technologie et de ses matériaux peut accroître l'efficacité énergétique et améliorer la durée de vie des dispositifs.

Ceci a encouragé le géant SAMSUNG à investir 260 millions d'euro afin d'acquérir **Novald**.

Par ailleurs, dans son rapport, **'IHS markit'** estime que les revenus des ventes d'écrans OLED passeront de 2.9 milliards de dollars en 2019 à 7.5 milliards de dollars en 2025. Ceci a motivé Samsung display à investir plus de 10 milliards de dollars pour développer une technologie hybride afin de produire ' QD-OLED TV', en collaboration avec plusieurs entreprises telles que Kateeva, AP Systems et Woni IPS.

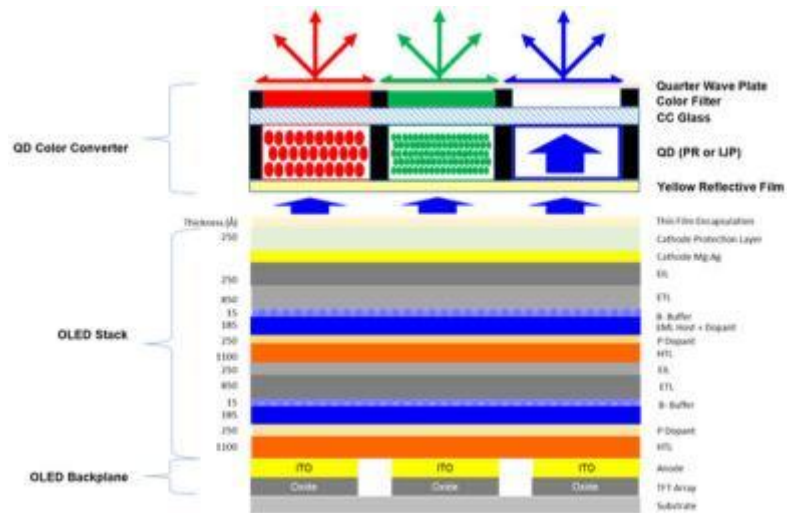


Figure II.2 Structure de 'QD-OLED TV'

Finalement, les performances des OLED ont connu d'importants progrès depuis leur découverte, sans pour autant atteindre leurs limites, ce qui suggère que cette technologie émergente deviendra prédominante et essentielle à l'avenir, tant pour l'éclairage que pour la fabrication des écrans. [5].

II.3 Avantages et inconvénients.

Le développement de diodes électroluminescentes organiques (OLED) représente une alternative prometteuse aux dispositifs conventionnels.

L'intérêt croissant de cette technologie provient des nombreux avantages liés principalement aux propriétés électroniques des matériaux organiques et leur flexibilité [5].

En effet, grâce à des techniques de fabrication simples, il est possible de réaliser des dispositifs souples, à faible consommation énergétique, dotés d'une longue durée de vie (supérieure à 10^4 heures), présentant de larges angles d'émission et une bonne résolution en couleur.

Ces performances permettent déjà des applications dans divers domaines, tels que l'affichage, la signalisation et les communications [29], [30].

Le tableau II.1 résume les avantages et les inconvénients des diodes fabriquées à partir de matériaux organiques.

Tableau II.1. Les avantages et les inconvénients de l'utilisation des OLED [5].

Avantages	Inconvénients
Physique	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Large angle de vue. ▪ Bon compromis entre flexibilité et solidité. ▪ Couche mince. ▪ Forte brillance. ▪ Taux de contraste élevé. ▪ Temps de réponse rapide. ▪ Composants transparents. ▪ Tension de fonctionnement relativement faible. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Durée de vie des OLED bleues. ▪ Problème de dégradation. ▪ Procédure d'encapsulation délicate. ▪ Fragilité des matériaux organiques vis à vis de la température.
Economique	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Utilisation de techniques de dépôt par voie humide lors de l'utilisation de polymères. ▪ Utilisation dans diverses applications, telles que l'éclairage, télévision..etc. ▪ Faible consommation d'énergie. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Coût élevé des dispositifs à base de petites molécules. ▪ Encapsulation nécessaire pour obtenir des durées de vie suffisantes.

II.4 Structure d'une OLED

La structure d'une OLED est composée de plusieurs couches de matériaux organiques, incluant les couches d'injection d'électrons et de trous, ainsi qu'une couche émettrice. Ces couches sont comprises entre deux électrodes : une anode transparente en oxyde d'indium et d'étain (ITO) et une cathode métallique qui peut être réalisée à base de différents métaux tels que l'aluminium, l'argent (Ag), le magnésium (Mg) ou encore le calcium (Ca). Cette structure est réalisée sur un substrat transparent, tel que le verre (figure II.3) [39].

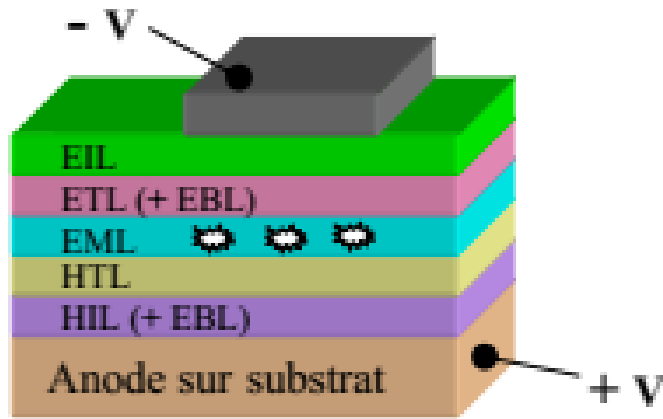


Figure II.3 Structure d'une diode organique [40].

II.5 Principe de fonctionnement

Une OLED génère de la lumière lorsqu'elle est polarisée par une tension adéquate [40]. Le principe de fonctionnement, basé sur la conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse, résulte de différents processus (figure II.4) :

- L'injection des charges dans le polymère conjugué depuis les électrodes.
- Le transport à travers les matériaux organiques vers la région émissive du dispositif.
- La recombinaison de charges.
- L'émission de lumière [5].

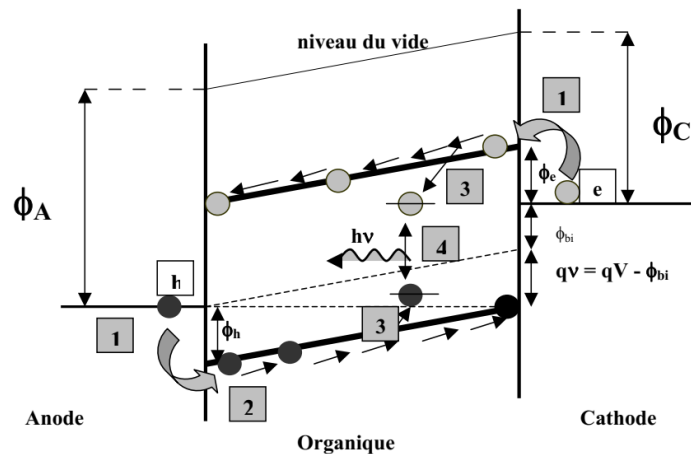


Figure II.4 Représentation des différents mécanismes de l'électroluminescence [26].

Lors de la première étape, des électrons par la cathode, et des trous par l'anode peuvent être injectés dans la couche organique suite à l'application d'une tension aux bornes des deux électrodes.

En effet, l'injection de charges dans un film organique à l'état neutre déforme localement la molécule π conjugué ainsi que son entourage et entraîne la formation d'une espèce chargée appelée polaron [40].

Nous distinguons deux types de polarons : les polarons négatifs (anions) correspondant à l'injection des électrons du côté de la cathode, et les polarons positifs (cations), correspondant à l'injection des trous du côté de l'anode [29].

Afin de simplifier, nous utiliserons le terme "électron" pour désigner un polaron négatif et le terme "trou" pour désigner un polaron positif [16].

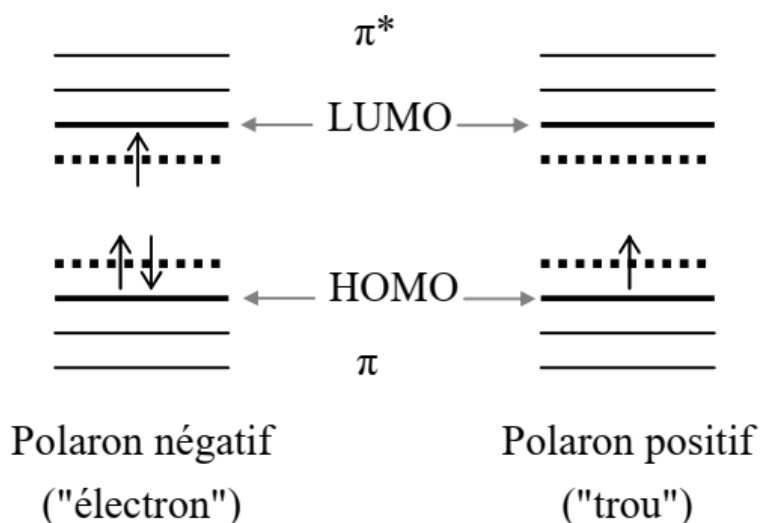


Figure II.5 Diagramme d'énergie des polarons dans un système π -conjugué [40].

Une fois injectées, les quasi-particules créées peuvent être transportées dans le semi-conducteur organique [5].

En réalité, ce mécanisme de transport est complexe, car le transfert des porteurs de charges nécessite la contribution de deux processus :

- **le transport intra-chaîne**, qui permet aux électrons de se délocaliser le long d'une chaîne de polymère ou d'une molécule conjuguée en exploitant le recouvrement des orbitales atomiques de type p_z .
- **le transport inter-chaînes**, issu du recouvrement des orbitales p_z de deux chaînes adjacentes, est effectué principalement par saut ce qui permet aux charges de traverser plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur.

Par la suite, si deux charges de signes opposés sont suffisamment proches, elles peuvent s'attirer sous l'effet d'une force électrostatique (de type coulombien). Ceci donne lieu à la formation d'un exciton [39].

Ce dernier est susceptible de se désexciter soit de manière radiative en émettant un photon à travers l'électrode transparente : c'est l'électroluminescence, soit de manière non radiative par émission de phonons [2], [29].

II.6 Propriétés physiques

Afin d'optimiser les performances des diodes organiques, il est important d'étudier les propriétés physiques et de comprendre les différents mécanismes de fonctionnement d'une OLED : injection de charges, transport de charges, phénomènes de recombinaison et d'émission [26].

Généralement, les modèles utilisés pour décrire ces phénomènes découlent des modèles appliqués à des isolants, puisque la conductivité des solides organiques non dopés est souvent assez faible [25].

En effet, pour mieux comprendre ces phénomènes physiques, nous allons focaliser notre étude sur une structure monocouche dans laquelle un seul matériau organique est utilisé pour accomplir les différentes fonctions [40].

II.6.1 Injection des charges

L'injection des charges au niveau de l'interface électrode/matériau organique représente la première étape de fonctionnement d'une OLED. Cette étape est primordiale pour obtenir de meilleurs rendements [5], [35].

De manière générale, afin d'injecter des charges dans la structure, il faut fournir une énergie externe permettant aux charges de franchir une barrière énergétique aux interfaces électrodes/SCO.

La hauteur de cette barrière de potentiel dépend principalement de la position relative du travail de sortie des électrodes et des niveaux HOMO et LUMO du matériau organique [29].

Ainsi, pour obtenir un courant électrique significatif dans les diodes électroluminescentes, le nombre de charges injectées doit être élevé. Cela exige l'application d'une tension adéquate [5], [41].

En effet, plus il y aura de charges injectées depuis les électrodes, plus la probabilité de recombinaisons électrons-trous est élevée. C'est pourquoi le choix des électrodes est essentiel.

Cependant, il est nécessaire d'avoir un certain équilibre entre les trous injectés depuis l'anode et les électrons injectés depuis la cathode dans le système. Ce phénomène est appelé « balance des charges » [5].

II.6.1.1 Choix des électrodes.

II.6.1.1.1 Choix de l'anode

Afin de faciliter l'injection des trous depuis l'anode vers le niveau HOMO du matériau organique, nous cherchons à ce que le contact métal/SCO soit ohmique. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un matériau qui possède un travail de sortie élevé par rapport au niveau du vide, puisque les énergies d'ionisation (IE) des matériaux organiques sont généralement inférieures à 5 eV. De plus, cette électrode doit être transparente afin de permettre l'extraction de la lumière [15], [25].

De ce fait, l'oxyde d'indium et d'étain (ITO), composé de 9 ~10 mol % d'oxyde d'étain dans de l'oxyde d'indium, représente le matériau le plus adapté au rôle d'anode, car il possède de bonnes propriétés optiques et électriques, telles qu'une bonne transparence, une faible résistivité et un travail de sortie élevé (de 4,7 eV à 5 eV) [42], [43].

II.6.1.1.2 Choix de la cathode

Contrairement à l'anode, afin d'injecter les électrons de la cathode vers le niveau LUMO du matériau organique, l'électrode doit avoir un faible travail de sortie, car les affinités électroniques (AE) des SCO sont généralement comprises entre 1,5 eV et 3,5 eV.

De nombreux métaux peuvent être utilisés, tels que l'aluminium (Al), le magnésium (Mg), ou le calcium (Ca). Cependant, le principal inconvénient de ces métaux réside dans leur forte réactivité chimique avec les matériaux organiques et l'atmosphère, ce qui entraîne une dégradation des dispositifs réalisés [15], [25], [26].

Pour pallier ce problème d'oxydation à l'interface, la cathode peut être réalisée à base d'un alliage métallique. Cela permet d'obtenir une électrode plus stable avec un travail de sortie adapté [44].

Il est donc clair que le choix des électrodes influence directement le processus d'injection des charges et, par conséquent, les performances des OLED. Pour cela, il est important de choisir les électrodes en fonction de leur travail de sortie et de leur compatibilité avec les semi-conducteurs organiques utilisés [5], [25].

II.6.1.2 Jonction métal – semi-conducteur

Lorsqu'il n'y a pas de contact, les éléments qui forment la diode organique sont quasi indépendants et possèdent leur propre niveau de Fermi E_F , (figure II.6 (a)).

Or, lors de la mise en contact, un alignement des niveaux de Fermi des différents éléments se produit, ce qui provoque une migration et une accumulation de charges au niveau des interfaces. Par conséquent, un champ électrique $E_{contact}$, s'opposant au passage des charges, est généré.

Le potentiel dérivant de ce champ électrique, généralement appelé « potentiel interne de contact V_{bi} », provoque une inclinaison des bandes (figure II.6 (b)).

Afin de compenser cette inclinaison, il suffit d'appliquer une tension adéquate. Cette configuration correspond à ce qu'on appelle un schéma de bandes plates (figure II.6 (c)), [5].

Pour déterminer la valeur de ce potentiel, il suffit de calculer l'écart entre les travaux de sortie des électrodes, soit [45] :

$$V_{bi} = \frac{W_{anode} - W_{cathode}}{e} \quad (\text{II. 1})$$

Il faut noter que cette expression n'est pas toujours valable. En effet, les réactions chimiques qui se produisent au niveau des interfaces peuvent provoquer des variations de ce potentiel [5].

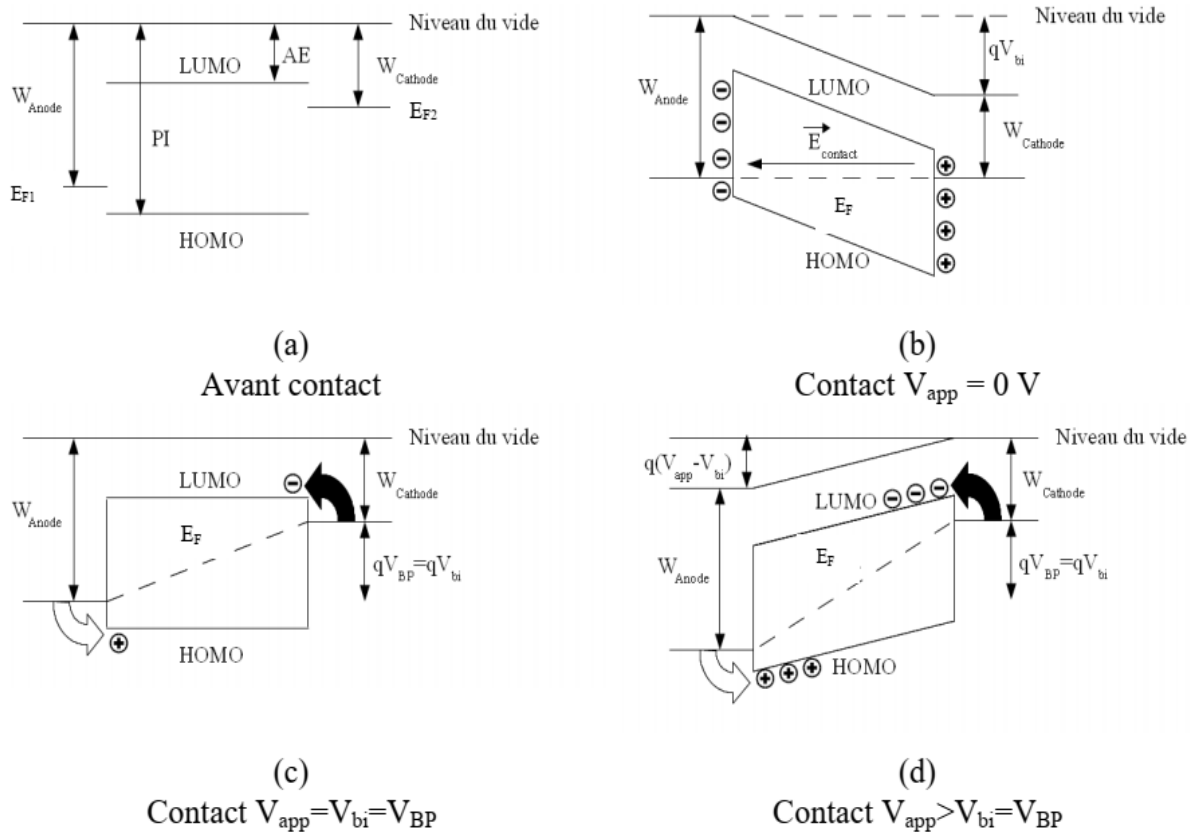


Figure II.6 Évolution de l'inclinaison des bandes en fonction de la tension continue appliquée [5].

Enfin, pour des tensions élevées ($V_{app} > V_{bi}$), les porteurs de charges peuvent se déplacer, et la diode devient passante (voir figure II.6 (d)) [5].

II.6.1.2.1 Charges aux interfaces (types de contact: ohmique, neutre et bloquant)

Aux interfaces métal/SCO, le processus d'injection dépend principalement de la barrière à franchir entre l'électrode et le matériau organique, ce qui détermine le type de contact. Autrement dit, la nature de ces contacts dépend de la position des niveaux de Fermi de chaque matériau.

En effet, lors de la mise en contact et lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, on peut distinguer trois types de contacts : neutre, ohmique et rectifiant (ou bloquant).

Le premier type est établi lorsque les niveaux de Fermi de l'électrode et du matériau organique sont égaux. Dans ce cas, aucune courbure de bande n'est produite; on parle alors de contact neutre (figure II.7) [5].

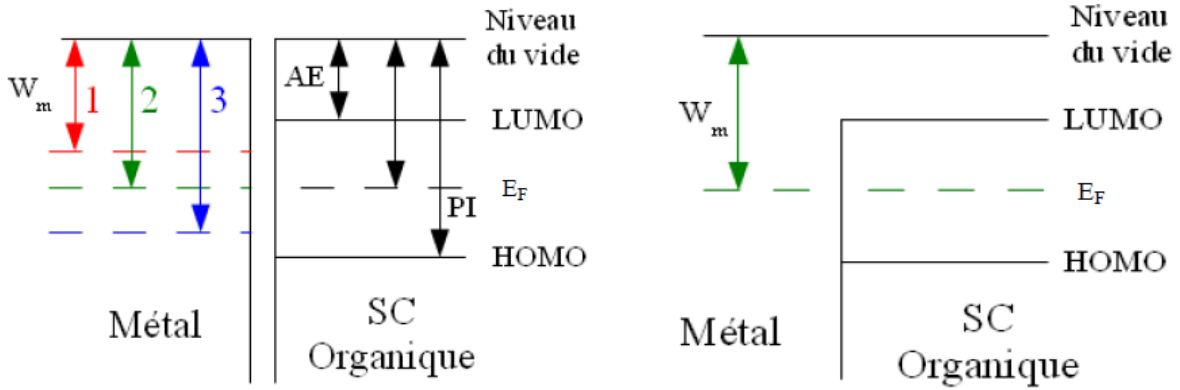


Figure II.7 Contact neutre ($W_m = E_F$) [5].

Si le travail de sortie du métal est inférieur à celui du film organique, l'équilibrage des niveaux de Fermi E_F induit la formation d'une zone de charge d'espace négative, de largeur λ_0 au niveau de l'interface matériau/électrode (figure II.8).

Dans ce cas, une courbure des bandes apparaît avec une diminution de la hauteur de la barrière à franchir pour les électrons.

De ce fait, l'écart ($W_M - W_{SI}$) devient nul ou négatif, ce qui permet aux électrons de se déplacer librement du matériau organique vers l'électrode. On parle alors de **contact ohmique** [5], [41].

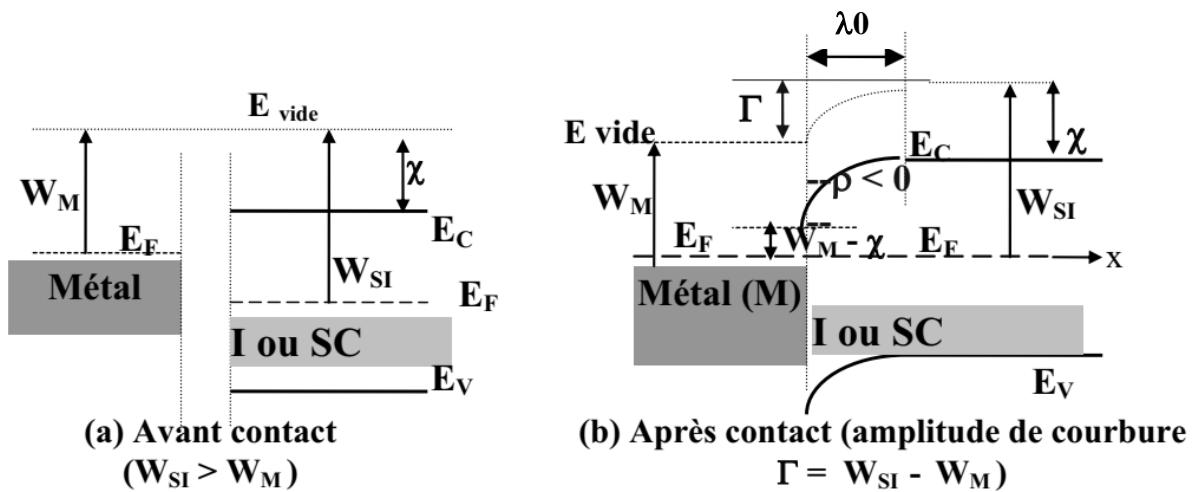


Figure II.8 Contact métal-insolant, avec $W_M < W_{SI}$ [36].

Par définition, le contact SCO – métal est considéré comme ohmique lorsque sa résistance est suffisamment faible par rapport à celle du volume du matériau organique.

Par conséquent, la densité des porteurs libres au niveau du contact doit être supérieure à celle du volume.

Dans cette situation, le contact se comporte donc comme une réserve de charges et la résistance du volume du semi-conducteur organique contrôle la conduction [15], [36].

D'une manière générale, un contact est considéré comme ohmique lorsque la différence, en valeur absolue, entre le travail de sortie du métal de l'électrode et le niveau de Fermi du SCO est inférieure à 0,6 eV [45].

Donc, afin d'optimiser l'injection de charges et réduire la tension de fonctionnement, il est préférable d'avoir un contact de type ohmique [5], [26].

En réalité, sous champ électrique élevé, la densité de porteurs injectés dépasse rapidement la densité intrinsèque du matériau. Dans ce cas, la variation du courant avec la tension n'est plus linéaire, et le régime devient non ohmique [15], [36].

Enfin, lorsque le travail de sortie de l'électrode est supérieur à celui du semi-conducteur organique, les électrons se déversent du SCO dans le métal, ce qui entraîne la création d'une zone de charge d'espace positive du côté organique, de largeur W , que l'on appelle zone de déplétion.

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{e^2n}} (W_M - W_{SI} - eV_{app} - k_B T) \tag{II.2}$$

Où n est la densité des charges libres et V_{app} est la tension appliquée [46].

Par conséquent, la barrière énergétique à franchir pour les électrons devient plus grande, et le contact devient bloquant ou rectifiant (figure II.9) [5].

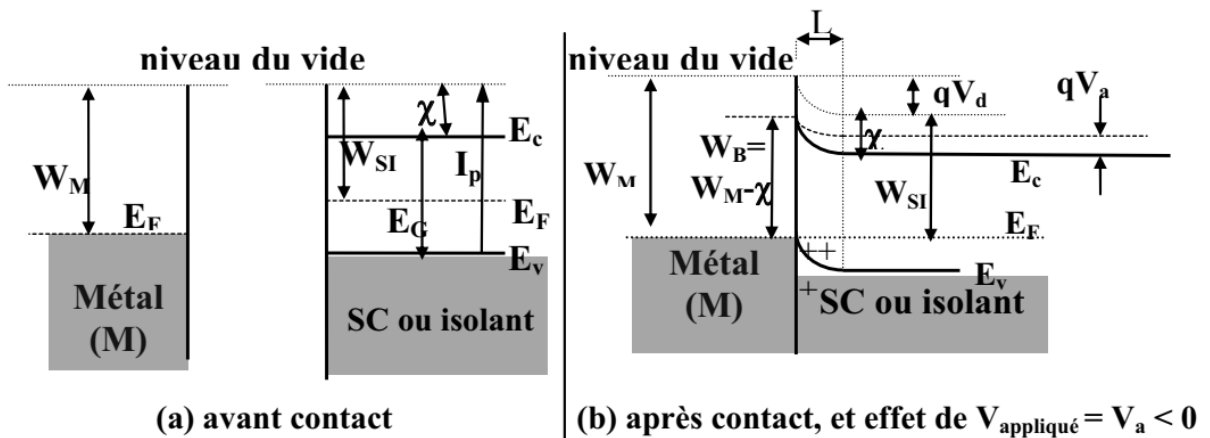


Figure II.9 Contact métal – isolant avec $W_M > W_{SI}$ [41].

Le tableau ci-dessous (tableau II.2) résume les caractéristiques d'un contact bloquant.

Tableau II.2. Les caractéristiques d'un contact bloquant [36].

V_a	Barrière côté M	Barrière côté I ou SC	Résultat pour le passage d' e^-
0	W_B	$qV_d = W_M - W_{SI}$	
< 0 côté SC (polar directe)	W_B	$qV_d - qV_a$	I ou SC \rightarrow M facilité M \rightarrow I ou SC toujours difficile
> 0 côté SC (polar inverse)	W_B	$qV_d + qV_a$	I ou SC \rightarrow M difficile M \rightarrow I ou SC toujours difficile

II.6.1.2.2 Interface métal/semi-conducteur

Pour l'instant, nous avons considéré, pour expliquer les différents phénomènes de contact entre le métal et le SCO, que les espèces pouvaient s'accorder librement tout en conservant la continuité du niveau de vide (figure II.10 (a)) [5].

Or, des mesures par UPS (Ultraviolet Photoemission Spectroscopy) ont mis en évidence la création d'une couche dipolaire au niveau de l'interface métal/organique après la mise en contact des matériaux. Cela peut perturber le système et provoquer un non-alignement du niveau du vide (figure II.10 (b)) [47], [48], [49], [50].

De ce fait, le modèle de Mott et Schottky, qui est basé principalement sur l'alignement du niveau du vide à l'interface métal/SCO et l'alignement des niveaux de Fermi (rendu possible grâce à la courbure des bandes d'énergie du matériau à l'interface), n'est plus approprié [15].

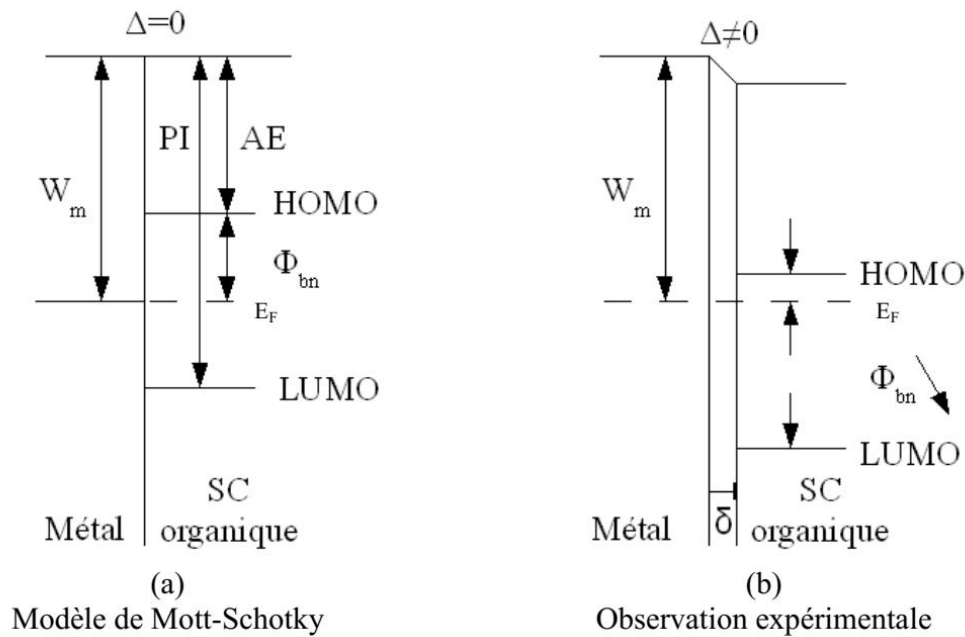


Figure II.10 Diagramme énergétique à l'interface métal/SCO suivant le modèle de Mott (à gauche) et avec des dipôles provoquant une discontinuité du niveau de vide à l'interface métal / matériau organique (à droite), où l'interface est modélisée par une couche de largeur δ , et Δ représente l'écart énergétique entre les niveaux.[5].

Par ailleurs, plusieurs expériences ont montré que des dipôles se forment quasiment à toutes les interfaces métal/SCO, ce qui provoque une diminution de potentiel à travers cette couche dipolaire. Cette chute de potentiel, due à la force image (une interaction entre les électrons et leurs images dans le métal), induit un décalage (Δ) vers le bas du niveau de vide à l'interface, ce qui facilite la fuite des électrons dans le matériau organique [51].

Bien que l'origine de ces dipôles reste ambiguë, de nombreuses raisons peuvent provoquer la formation de cette couche dipolaire entre le métal de l'électrode et la couche organique, telles que : le transfert de charges à travers l'interface lors de la mise en contact, les différences de structures ou encore la redistribution du nuage électronique [19].

En effet, afin de considérer tous les effets possibles à l'interface, différentes théories ont été élaborées par de nombreux groupes de recherche [26].

Actuellement, il existe deux modèles pour décrire ces effets d'interfaces. Le premier modèle, (IDIS) pour « Induced Density of Interface State », repose principalement sur l'existence d'un niveau de neutralité des charges et sur la redistribution des charges à l'interface, ce qui explique la formation de cette barrière énergétique entre la couche active et le métal.

Ce modèle suggère ainsi un certain arrangement des états électroniques, ce qui apparaît cohérent dans le cas des matériaux organiques [5], [52].

Contrairement à la théorie IDIS, le deuxième modèle considère que le transfert de charges est contrôlé par les états « polaroniques » des solides organiques. Ces états, plutôt localisés, induisent spontanément un transfert de charges dit « Integer Charge Transfer » (ICT) [53].

Bien qu'ayant des origines physiques différentes, ces deux approches sont efficaces et apportent des éléments de réponse à propos ce sujet [5].

II.6.2 Transport de porteurs de charge

Une fois injectées, les charges générées peuvent se déplacer dans le semi-conducteur organique grâce au recouvrement des orbitales électroniques p_z . Ce recouvrement permet aux charges de se délocaliser le long d'une chaîne de polymère ou d'une molécule conjuguée. Dans ce cas, on parle de transport intra-chaîne.

Cependant, la présence de défauts structuraux interrompt cette conjugaison. Par conséquent, la longueur de conjugaison s'avère insuffisante pour assurer le déplacement des charges à travers des couches de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Dans ces conditions, il est important de prendre en considération les mécanismes de transport inter-chaînes [5].

II.6.2.1 Modes de transport

Afin d'expliquer les propriétés de conduction, deux modes de transport sont considérés

- Le transport par bandes;
- Le transport par sauts (hopping) [14].

II.6.2.1.1 Transport par bande

Le transport par bande nécessite une bonne organisation cristalline du solide. Ce modèle suppose que l'application d'un champ électrique provoque des collisions entre les électrons de la bande de conduction — qui se déplacent comme des charges quasi-libres à travers des états délocalisés — et les défauts (ou les impuretés) omniprésents dans le réseau cristallin. Ce mécanisme est désigné sous le nom de collision charge - réseau [26], [54].

De son côté, l'agitation thermique perturbe cette interaction charge-réseau, car elle provoque une vibration des mailles cristallines (phonons). Celle-ci peut être observée comme une collision "charge-phonon", au cours de laquelle un phonon est absorbé (ou émis). Par la suite, la charge diffuse à travers le réseau, et le transport devient limité par les mécanismes de diffusion. Pour ce mode de transport, l'augmentation de la température entraîne une augmentation des collisions "charge – phonon". De ce fait, une diminution de la mobilité suivant la loi $\mu \propto T^{-n}$ est constatée.

Cependant, dans le cas des solides organiques, les polarons sont localisés et le libre parcours moyen est inférieur à la distance entre deux molécules. Pour cette raison, ce mode de conduction n'est pas approprié pour la majorité des semi-conducteurs organiques [14], [26].

II.6.2.1.2 Transport de charges par saut

Le transport par saut constitue le modèle le plus approprié pour les matériaux présentant un faible recouvrement des orbitales moléculaires.

En effet, dans les SCO, le désordre spatial important qui résulte du caractère amorphe des molécules, provoque une distribution énergétique désordonnée des orbitales moléculaires (densité d'états), générant ainsi des états polaroniques au sein de la bande interdite, dans lesquels les porteurs de charge peuvent être piégés [14], [40].

Sous l'effet d'une excitation extérieure, le transfert de charges d'un site à l'autre (c'est-à-dire entre deux molécules adjacentes) s'effectue par des sauts successifs entre les états électroniques localisés sur les molécules, ou sur les segments moléculaires (monomères) pour les polymères (figure II.11) [15], [40].

Dans ce modèle de transport, le déplacement de charges est effectué par effet tunnel assisté thermiquement.

En effet, l'agitation thermique favorise la présence de phonons et facilite le passage des porteurs d'un état vers un état voisin. Par conséquent, et contrairement au transport par bandes, la mobilité croît avec la température [14], [26].

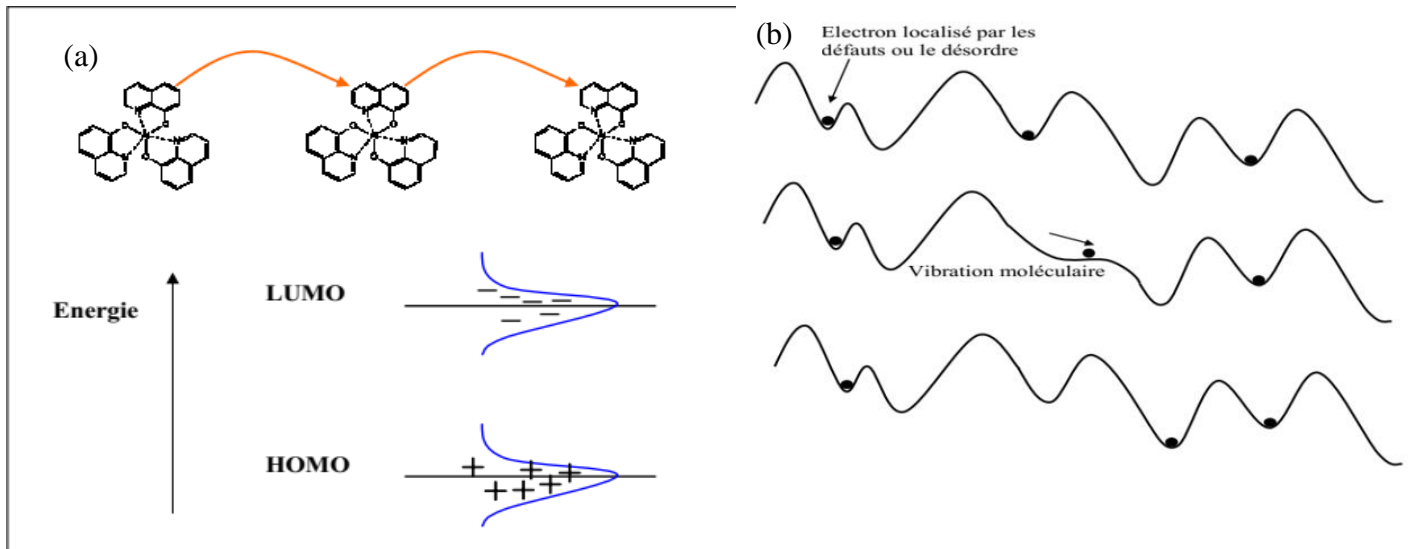


Figure II.11 (a) Modèle du déplacement d'un électron par saut dans une molécule d'Alq₃ (en haut) et représentation de la distribution gaussienne des états énergétiques (en bas). (b) Illustration du transport par saut. Une vibration modifie localement les états énergétiques permettant le transfert des charges d'un site à un autre [14].

II.6.2.1.2.1 Modèles de transport par saut

Dans le cas des solides organiques, le déplacement des charges entre molécules— c'est-à-dire entre sites de saut — est moins aisé que dans les matériaux inorganiques. Cela s'explique, d'une part, par l'absence d'états délocalisés étendus, comme c'est le cas dans les cristaux inorganiques (les polarons y étant localisés), et d'autre part, par la faiblesse des liaisons intermoléculaires [25].

Afin de décrire les mécanismes de transport par saut, plusieurs modèles ont été développés. Ces derniers reposent principalement sur des représentations microscopiques du matériau et dépendent de la nature des états impliqués dans le transport [14], [15], [41]. Parmi eux, on peut citer :

- Le modèle de piégeage – de-piégeage Multiple (MTR).
- Le modèle de saut à distance variable (VRH) [55].
- Le modèle du désordre gaussien (GDM) [56].

II.6.2.1.2.1.a Piégeage – de-piégeage multiple (MTR)

Le modèle dit « de piégeage – dé-piégeage multiple, ou "Multiple Trapping and Release" décrit le transport des charges comme un transport par bande, limité par la présence d'états localisés associés à l'existence des pièges (des défauts ou des impuretés) dans le matériau [14], [54].

Etant donné le nombre important des pièges présents dans les SCO, le piégeage des porteurs, — processus indépendant de la température — est quasi instantané. Par conséquent, la majorité des porteurs se trouvent piégés dans les niveaux localisés situés dans la bande interdite, à proximité de la bande de conduction (figure II.12). L'activation thermique permet ensuite aux charges de se dépiéger.

Autrement dit, pendant leur transport, les charges situées dans la bande de conduction (bande délocalisée) interagissent avec les états localisés par des processus successifs de piégeage et dé-piégeage.

Cependant, dans les matériaux organiques, les états délocalisés ne peuvent pas s'étendre sur de longues distances, ce qui limite la mobilité des porteurs de charge et ralentit leur transport [14], [54], [57].

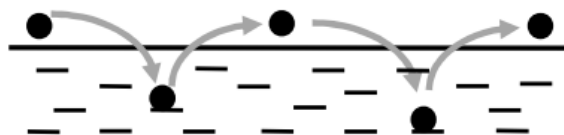


Figure II.12 Représentation du modèle MTR : le déplacement des charges par sauts s'effectue entre la bande de conduction (LUMO) et les niveaux de pièges situés dans la bande interdite [14].

II.6.2.1.2.1.b Modèle de saut à distance variable (VRH)

Le modèle de saut à distance variable (Variable Range Hopping – VRH), également appelé modèle de Mott, permet de modéliser la conduction électrique à basse température dans les matériaux amorphes, où les états d'énergie sont généralement localisés autour du niveau de Fermi (E_F).

En effet, le saut d'un porteur depuis un état occupé (site A) vers un état vide (site B) s'effectue en trois étapes (figure II.13).

- **La première étape** correspond à l'activation thermique de l'électron dans le premier site, qui lui permet d'atteindre le même niveau énergétique que le second site grâce à l'absorption de phonons d'énergie $W = \Delta E$ (transition 1).
- **La deuxième étape** correspond à la transition de l'électron à travers la barrière par effet tunnel, rendue possible puisque les deux sites sont désormais au même niveau énergétique (transition 2).
- **La dernière étape** nécessite un couplage électron-phonon efficace. Par conséquent, la probabilité P par unité de temps pour que ce transfert s'effectue dépend de trois facteurs:
 - Un facteur de Boltzmann, exprimé par $\exp(-\Delta E/kT)$, qui correspond à la probabilité de générer un phonon d'énergie ΔE nécessaire pour activer la première transition.
 - Un facteur $\exp(-2\alpha R)$, qui traduit la probabilité de saut du porteur entre deux sites voisins, exprimée à partir du recouvrement des fonctions d'onde localisées, où R est la distance spatiale entre les sites et α représente l'inverse de la longueur de localisation des fonctions d'onde.
 - La pulsation maximale des phonons, ou fréquence des vibrations atomiques, notée ν_{ph} , est de l'ordre de 10^{12} à $10^{13} S^{-1}$ [36], [40].

La probabilité de transfert s'écrit donc :

$$P = \nu_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{II.3})$$

Avec
$$\Delta E = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (\text{II.4})$$

Où ΔE correspond à l'énergie que doit acquérir l'électron pour effectuer son saut, et $N(E_F)$ désigne la densité d'états localisés au niveau de Fermi, supposée constante.

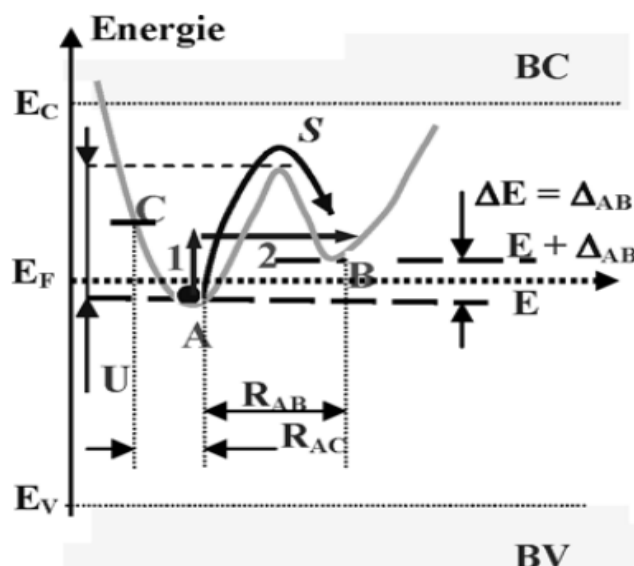


Figure II.13 Représentation des transitions lors de la conduction par sauts entre les niveaux d'énergie localisés situés au voisinage du niveau de Fermi (E_F) [41].

Pour les hautes températures ($kT > \Delta E$), l'électron possède une énergie thermique suffisante pour sauter vers le niveau vide du voisin le plus proche.

En revanche, lorsque le produit kT est faible comparé à l'énergie ΔE , le porteur privilégie le saut vers le niveau vide le plus proche du point de vue énergétique pour effectuer son saut, même si cela implique de parcourir une plus grande distance.

Cependant, lorsque les deux sites sont spatialement éloignés, l'énergie nécessaire au transfert électronique (ΔE) et la probabilité de transition par effet tunnel vont diminuer.

Donc, afin de trouver un meilleur compromis, il est important d'optimiser la distance moyenne de saut, donnée par :

$$R_{moy} = \frac{3}{4} R \tag{II.5}$$

En effet, le saut du porteur d'un site vers un autre ne sera envisageable ou possible que si la probabilité P est maximale, c'est-à-dire lorsque :

$$\left[\frac{dP}{dR} \right]_{R_{optimisé}} = 0 \tag{II.6}$$

Autrement dit, l'argument de la fonction exponentielle présente un minimum

$$\left[\frac{dP}{dR} \right]_{R_{\text{optimisé}}} \propto \frac{d}{dR} \exp \left[-\frac{3\alpha R}{2} - \frac{3}{4\pi R^3 k T N(E_F)} \right] = 0 \quad (\text{II. 7})$$

La distance optimale entre les états dépend de la température, elle est exprimée par la relation II.8 [15].

$$R \ll \text{optimisé} \gg = \left[\frac{3}{2\pi\alpha k T N(E_F)} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (\text{II. 8})$$

Dans un espace tridimensionnel (de dimension $d = 3$), et lorsque le modèle **VRH** est le mode de conduction dominant dans un dispositif, la conductivité électrique suit la loi de Mott :

$$\sigma = \sigma_{0V} \exp \left(-\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{II. 9})$$

Avec
$$\sigma_{0V} = q^2 R_{\text{moy}}^2 N(E_F) v_{ph} = \frac{9}{16} q^2 R^2 N(E_F) v_{ph} \quad (\text{II. 10})$$

Dans un espace 2D ou 1D, la distance optimale entre les états, ainsi que la conductivité s'expriment respectivement sous les formes suivantes :

$$R_{\text{optimisé}}(T) \propto T^{\frac{-1}{D+1}} \quad (\text{II. 11})$$

$$\sigma \propto \exp \left(-\frac{T_0}{T} \right)^{\gamma}, \quad \text{où } \gamma = \frac{1}{D+1} \quad (\text{II. 12})$$

II.6.2.1.2.1.c Le modèle de désordre gaussien (GDM)

Le modèle de désordre gaussien (GDM), introduit par **Bässler et al.**, considère l'existence d'un système désordonné et modélise le processus de transport par saut entre les états localisés à l'aide d'une distribution gaussienne des énergies des sites accessibles aux porteurs de charge [16], [41]. L'expression de la distribution de ces états est donnée par l'expression suivante :

$$g(E) = \frac{N_{\text{Totale}}}{\sqrt{2\pi\sigma_{\text{var}}^2}} \exp \left[-\frac{E^2}{2\sigma_{\text{var}}^2} \right] \quad (\text{II. 13})$$

Où N_{Totale} représente la densité totale d'états, E décrit l'énergie placée au centre de la DOS, et σ_{var} désigne la largeur de la gaussienne.

En négligeant les effets polaroniques dus au faible couplage électron-phonon, le transport est supposé être contrôlé par une probabilité de saut décrite par le modèle de Miller-Abrahams (M – A).

Pour ce modèle, dont lequel un seul phonon est impliqué pour franchir la barrière énergétique, la probabilité de transition entre deux sites i et j séparés spatialement de Δr_{ij} et énergétiquement par $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$, est donnée par :

$$\text{Lorsque } E_j > E_i \quad P_{ij} = v_{ph} \exp\left(-2\alpha\Delta r_{ij} - \frac{\Delta E_{ij}}{kT}\right) \quad (\text{II. 14})$$

$$\text{Lorsque } E_j < E_i \quad P_{ij} = v_{ph} \exp(-2\alpha\Delta r_{ij}) \quad (\text{II. 15})$$

Une représentation de ce modèle GDM est illustrée dans la figure II.14.

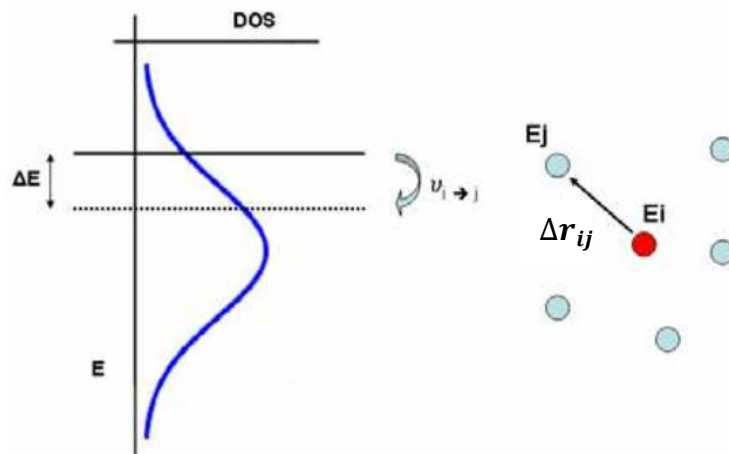


Figure II.14 Représentation de la probabilité de Miller-Abrahams [14].

Pour un saut d'un site de faible énergie vers un site d'énergie plus élevée ($\Delta E_{ij} > 0$), la probabilité de saut décroît exponentiellement avec l'augmentation de ΔE_{ij} .

En revanche, pour des déplacements vers des niveaux d'énergie plus bas ($\Delta E_{ij} < 0$), le facteur de Boltzmann tend vers **1**, ce qui facilite le transfert.

Le modèle GDM présente l'avantage de prendre en considération la dépendance de la mobilité électrique vis-à-vis du champ électrique et de la température. Néanmoins, comme les positions des sites et leurs niveaux énergétiques précis ne sont pas connus, le transport de charge ne peut pas être résolu analytiquement. Pour pallier cette difficulté, une approche par la méthode de Monte Carlo est utilisée [5], [14].

En effet, en introduisant la dépendance au champ électrique (pour $E_{app} > 10^8 \text{ Vm}^{-1}$), les simulations de Monte Carlo donnent une mobilité de la forme :

$$\mu_{GDM} = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{2\sigma_{var}^2}{3kT} \right)^2 \right] \exp \left\{ C \left[\left(\frac{\sigma_{var}}{kT} \right)^2 - \Sigma^2 \right] \sqrt{E} \right\} \quad (\text{II. 16})$$

Avec μ_0 représente la mobilité du système sans désordre (dont les valeurs varient entre 10^{-5} et $10^{-6} \text{ m}^2/\text{V.s}$), C désigne un paramètre d'ajustage, lié à l'espacement des sites, σ_{var} est la largeur de la distribution gaussienne et Σ est un paramètre qui dépend du désordre de position (non diagonal): on doit avoir $\Sigma > 1.5$, sinon, Σ^2 doit être remplacé par la valeur 2,5 [5], [36].

Actuellement, le modèle le plus adapté pour décrire le saut dans les SCO est celui proposé par Marcus [58].

$$P_{ij} = \frac{t_t^2}{h} \sqrt{\frac{\pi}{kT\lambda_p}} \exp(-2\alpha\Delta r_{ij}) \exp\left(-\frac{(\lambda_p + E_j - E_i)^2}{4\lambda_p kT}\right) \quad (\text{II. 17})$$

Où λ_p représente l'énergie de liaison polaronique [59].

Pour cette loi de Marcus, l'efficacité du transfert dépend principalement de l'amplitude de l'intégrale de transfert entre deux molécules voisines (t_t) [60].

Par ailleurs, on distingue deux régimes différents : un régime **normal** et un régime **inversé**.

Dans le régime normal, où $\lambda_p > |\Delta E_{ij}|$, le taux de saut augmente avec $|\Delta E_{ij}|$, jusqu'à atteindre un maximum lorsque $\lambda_p = |\Delta E_{ij}|$.

En revanche, dans le régime inversé, où $\lambda_p < |\Delta E_{ij}|$, le taux de saut diminue à mesure que $|\Delta E_{ij}|$ augmente [21].

II.6.3 Recombinaison des charges

Lorsque les électrons et les trous sont efficacement injectés puis transportés dans la couche organique, si un électron et un trou sont séparés par une faible distance, il va se produire une recombinaison. Cette recombinaison, due à l'attraction coulombienne entre ces deux espèces chargées, génère une quasi-particule neutre appelée exciton, ou paire électron-trou [11].

Généralement, cette paire électron-trou (exciton) se forme lorsque l'énergie de liaison coulombienne entre les deux charges (un électron et un trou) est supérieure à celle de l'agitation thermique kT [36].

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_c} = kT \quad (\text{II. 18})$$

soit
$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad (\text{II. 19})$$

Où r_c est le le rayon d'Onsager (ou bien rayon de Langevin).

De son côté, la section efficace de recombinaison σ_R considérée comme la section à travers laquelle un porteur de charge doit passer afin de se recombiner, est donnée par la relation [36].

$$\sigma_R = \pi r_c^2 \quad (\text{II. 20})$$

Si l'on considère un matériau organique ayant une permittivité diélectrique relative ϵ_r faible (de l'ordre de 3), à une température de 300 K, le rayon d'Onsager apparaît relativement grand, (de l'ordre de 19 nm) [5], [36].

Avec cette distance électron-trou, nous obtenons une section efficace de recombinaison σ_R de l'ordre de 10^{-11} cm², ce qui favorise le processus de recombinaison et améliore le taux de recombinaison R_{recom} . Ce taux comporte au fait deux termes :

- Le taux de recombinaison monomoléculaire correspond à une recombinaison non radiative au niveau des électrodes, après que les porteurs de charge se sont transportés à travers l'épaisseur " d " de la diode organique avec une vitesse de dérive " v ", donnée par l'expression suivante [36].

$$v = \mu E = d/\tau_r \quad (\text{II. 21})$$

Où τ_r est le temps de transit.

- Le taux de recombinaison bimoléculaire $R_{n,p}$, qui dépend des densités de porteurs, est donné par l'équation suivante :

$$R_{n,p} = \beta np = \frac{q(\mu_n(E) + \mu_p(E))}{\epsilon_0 \epsilon_r} np \quad (\text{II.22})$$

Où n [p] : représente la densité des électrons [trous], $\mu_n(E)$ [$\mu_p(E)$] : la mobilité des électrons [des trous] pour un champ électrique E donné. β est le rendement de recombinaison bimoléculaire en d'autre terme c'est la probabilité qu'un électron et un trou génèrent un exciton.

En effet, cette recombinaison bimoléculaire est d'autant plus importante que le produit des densités de porteurs $n.p$ est élevé. De plus, la mobilité des porteurs dans les matériaux organiques est faible (inférieure à 1 cm²/V.s.). De ce fait, le libre parcours moyen des porteurs est généralement bien inférieur au rayon de capture r_c . [36], [40].

Dans ce cas, le mécanisme régissant la recombinaison est appelé mécanisme de Langevin. Cette recombinaison (de type Langevin), est considérée comme la conséquence de la dérive des deux porteurs de charge sous l'effet du champ coulombien E_C , généré par l'interaction entre les paires électron- trou.

Dans le cas d'une OLED, on souhaite une recombinaison radiative des porteurs de charge. Nous avons donc intérêt à ce que les recombinaisons bimoléculaires dominent les recombinaisons monomoléculaires [36].

II.6.4 Modèles théoriques de caractérisation des diodes organiques

Afin de développer des composants organiques plus performants, la compréhension des caractéristiques courant – tension, et plus précisément les phénomènes d'injection et de transport des charges électroniques, est indispensable.

Dans cette section, nous exposons les différents mécanismes d'injection de charges qui peuvent se produire aux interfaces métal / SCO, ainsi que les différents modèles de transport appliqués à ce type de matériaux [5], [15].

II.6.4.1 Modèles théoriques d'injection

Outre la mobilité des porteurs de charge, la conduction dans les diodes organiques dépend fortement de la hauteur de barrière d'injection qui existe entre les électrodes et le semi-conducteur organique. Cette hauteur de barrière joue un rôle essentiel dans la détermination du mode de conduction utilisé dans une OLED [15].

II.6.4.1.1 Mécanismes d'injection possibles (Courant limité par l'injection)

Lorsque l'électrode forme un contact redresseur (non ohmique), trois principaux mécanismes peuvent contrôler l'injection des porteurs : l'injection thermoélectronique, l'injection de type Schottky et l'injection par effet tunnel [35].

II.6.4.1.1.a Emission thermoélectronique ($T \neq 0 ; Ea = 0$)

Le modèle d'émission thermoélectronique est un processus d'injection résulte de l'agitation thermique qui entraîne une agitation vibrationnelle des molécules.

Selon ce modèle, une charge peut être injectée lorsqu'elle acquiert une énergie thermique suffisante afin de franchir la barrière de potentiel située entre le métal (travail de sortie de l'électrode) et la bande de conduction du matériau organique (LUMO) (figure II.15), ce qui va générer un faible courant modélisé par la loi de Richardson, sous la forme [5], [25], [35].

$$J_{th} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_b}{kT}\right) \quad (\text{II. 23})$$

A^* désigne la constante de Richardson, T est la température et Φ_b représente la hauteur de la barrière au niveau de l'interface métal/ semiconducteur [26].

La constante A^* dépend de la masse effective d'un électron, elle est donnée par l'expression

$$A^* = \frac{4\pi m^* k^2}{h^3} \quad (\text{II. 24})$$

Avec $m^* = \alpha m_0$ et α une constante

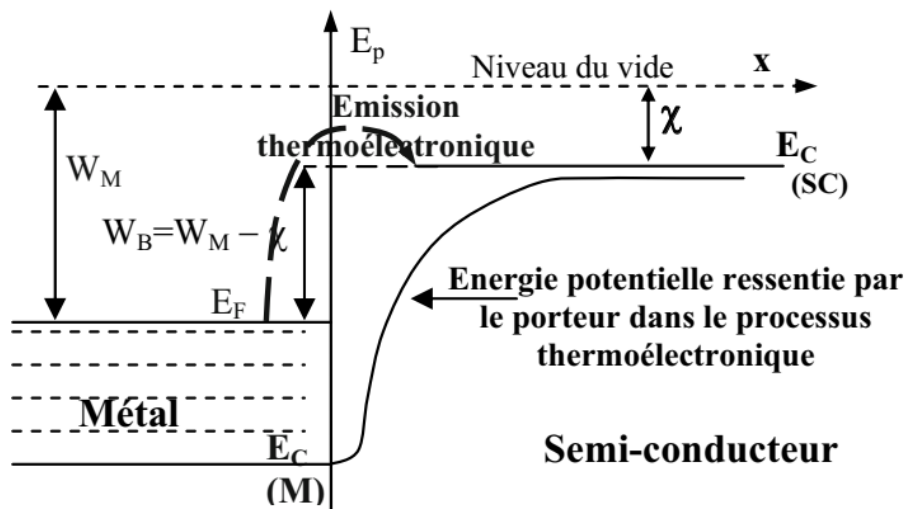


Figure II.15 Mécanisme d'injection par effet thermoélectronique [36].

Enfin, même si ce courant thermoïnique est toujours présent, il n'est pas prépondérant.

II.6.4.1.1.b Effet Shottky

Pour les matériaux organiques, l'application d'un champ électrique extérieur permet d'extraire des charges depuis l'électrode et de les injecter dans le SCO [40]. En effet, au voisinage de la cathode par exemple, l'injection d'un électron de charge $(-e)$, situé à une distance x du métal par effet thermoélectronique, entraîne la création d'une charge image (ou un trou) dans le métal.

Ces deux (02) charges, séparées d'une distance $2x$, sont liées par une force de rappel (interaction coulombienne), dérivée d'une énergie potentielle électrostatique décrite par la relation (II.25) [5], [61].

$$U(x) = \frac{1}{16\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{e^2}{x} \tag{II. 25}$$

Sachant que $F = qE$, $E = - \text{grad } V$ et $Ep = U = eV$.

Par conséquent, la force d'interaction est de la forme

$$F(x) = - \frac{1}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{e^2}{(2x)^2} \tag{II. 26}$$

De ce fait, la barrière d'énergie potentielle à franchir au voisinage de l'interface sera abaissée selon l'équation (II.27) :

$$\phi(x) = \Phi_b - \frac{1}{16\pi \epsilon_0 \epsilon_r} \frac{e^2}{x} \tag{II. 27}$$

Sous l'effet d'un champ électrique extérieur uniforme E , le potentiel résultant est de la forme $E x$, et l'énergie potentielle correspondante est $e E x$. De ce fait, nous obtenons le bilan énergétique suivant :

$$\phi(x) = \Phi_b - \frac{1}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^2}{x} - eEx \quad (\text{II. 28})$$

Afin de déterminer le maximum x_m , il suffit de résoudre l'équation $d(\phi(x))/dx=0$, ce qui donne :

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r E}} \quad (\text{II. 29})$$

Il est donc possible de déduire la valeur de l'abaissement de la barrière de potentiel :

$$\Delta\phi_b = \phi_b - \phi(x_m) = \phi_b - \phi_b + \frac{1}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^2}{x_m} + qEx_m = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} \quad (\text{II. 30})$$

Avec

$$\Delta\phi_b = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} E^{\frac{1}{2}} = \beta_s E^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 31})$$

Où β_s est la constante de Schottky,

Cette modification de la hauteur de barrière est ce que l'on appelle l'effet Schottky [5].

Ainsi, cette réduction de la barrière de potentiel améliore l'injection et, par conséquent, la densité de courant, dite de « Richardson-Schottky », prend la forme suivante [62]:

$$J_{th} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_b}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_s E^{\frac{1}{2}}}{kT}\right) \quad (\text{II. 32})$$

Avec A^* désigne la constante de Richardson-Schottky, $A^* = 1,6.106 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$, E représente le champ électrique à l'interface.

Finalement, afin de diminuer significativement cette barrière de potentiel, il est important d'appliquer un champ électrique suffisamment élevé ($E = 10\text{KV/cm}$) [40].

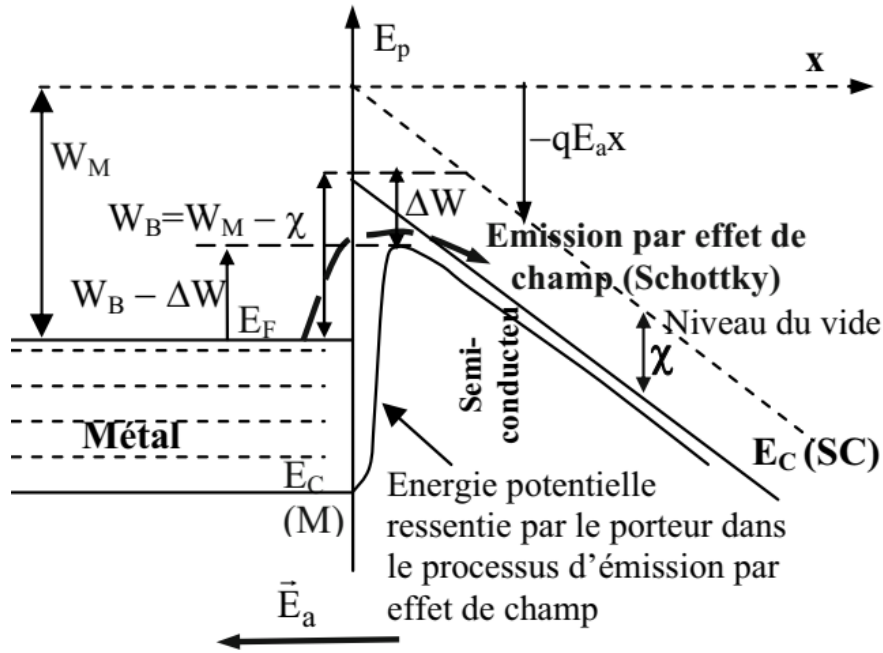


Figure II.16 Mécanisme d'injection par effet de champ (émission Schottky) [36].

II.6.4.1.1.c Effet Tunnel

Ce dernier modèle modélise le transport électronique à travers une couche mince incorporée entre deux électrodes métalliques [15].

L'application d'un champ électrique intense (E_a) entraîne une forte inclinaison des courbes d'énergie potentielle. Ainsi, la barrière de potentiel que doivent franchir les électrons devient triangulaire et très étroite, ce qui permet d'injecter directement les charges depuis le niveau de Fermi (E_F) de l'électrode (voir figure II.17). Par conséquent, le courant généré suit le modèle de Fowler-Nordheim [36], [63].

$$J_{0FN} = \frac{e^3 E^2}{8\pi h W_B} \exp \left[-\frac{4}{3} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{W_B^{3/2}}{e E} \right] \quad (\text{II. 33})$$

Avec, $\hbar = \frac{h}{2}$

W_B : barrière de potentiel (eV)

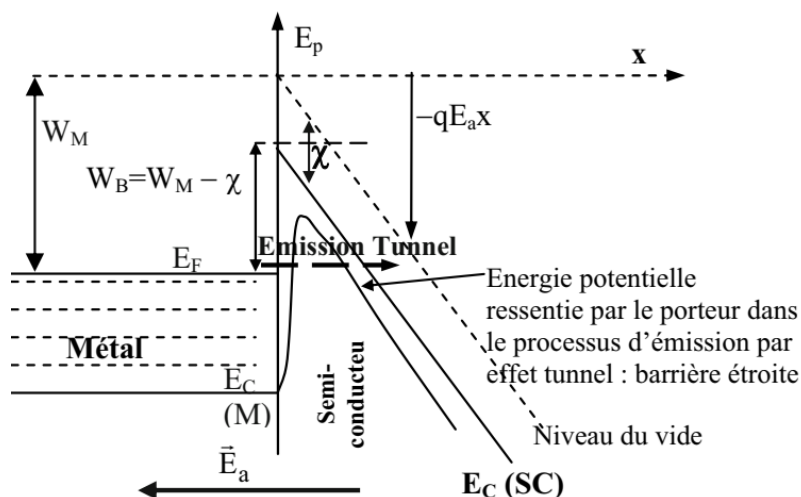


Figure II.17 Mécanisme d'injection par effet tunnel [36].

Généralement, ce type d'injection est utilisé pour étudier les dispositifs « tout électrons » ou « tout trous ». Ceux-ci consistent à bloquer l'un des deux types de porteurs de charges afin d'étudier l'autre [25]. Les différents mécanismes d'injection possibles sont résumés dans la figure II.18 [5].

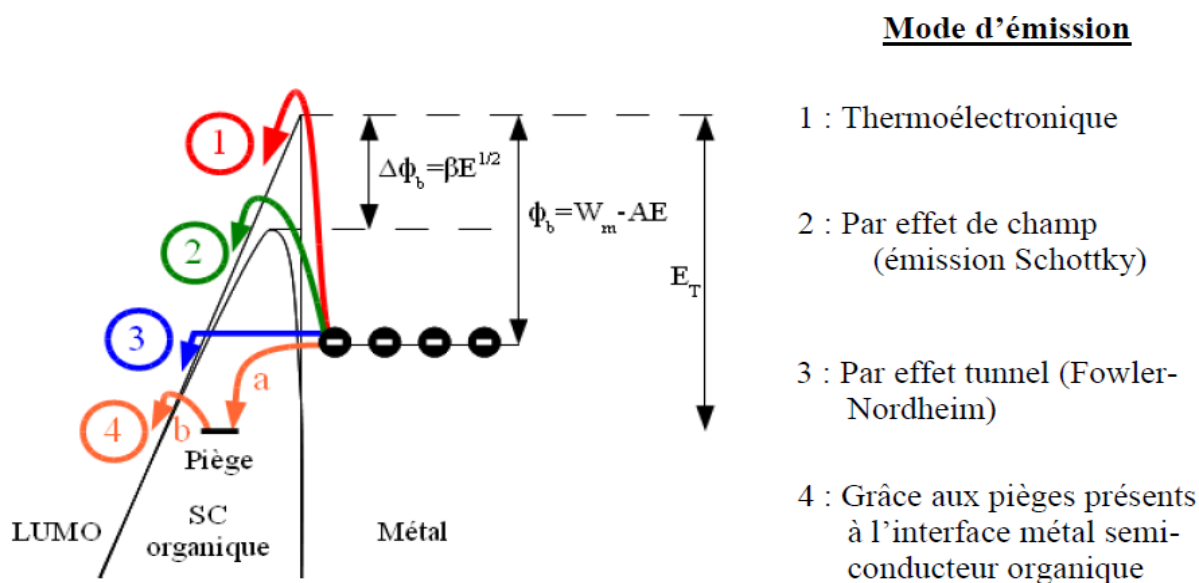


Figure II.18 Représentation des différents processus d'injection de charge à l'interface électrode/SCO [5].

Il convient de noter qu'aucun des modèles déjà cités n'est satisfaisant pour décrire réellement tous les mécanismes d'injection au niveau de l'interface électrode/SCO. De manière générale, c'est leur combinaison qui permet de modéliser ce processus d'injection de charges [5], [40].

II.6.4.2 Piégeage et dépiégeage

Dans cette section, nous allons introduire une notion importante, à savoir la présence de pièges aux interfaces. Ce modèle va nous permettre d'établir le lien avec les processus de transport et de conduction dans les solides organiques [5].

En effet, les semi-conducteurs organiques sont souvent amorphes. De ce fait, des pièges formés par divers types d'imperfection sont omniprésents aux interfaces. Par conséquent, il est possible de distinguer deux types de porteurs :

- Les porteurs libres représentés par des charges délocalisées et qui participent à la conduction.
- Les porteurs piégés, présents dans le matériau mais qui sont « statiques » [14], [36].

II.6.4.2.1 Origine et distribution des pièges dans les matériaux organiques

Les pièges sont généralement considérés comme des niveaux énergétiques discrets ou distribués. Leur comportement est similaire à des puits de potentiel coulombiens.

Il existe deux types de distribution énergétique des pièges :

- Une distribution associée à des niveaux discrets de pièges.
- Une distribution continue de pièges de forme exponentielle ou gaussienne, avec un maximum de densité en bord de bande.

Ces pièges, généralement liés à des impuretés chimiques ou à des défauts de structure, sont caractérisés par :

- Un faible rayon d'action.
- Ces pièges sont considérés comme neutres lorsqu'ils sont vides et chargés lorsqu'ils sont occupés.
- Enfin, la distribution spatiale de ces pièges est modélisée par une loi exponentielle. Dans ce cas, le processus du « piégeage - dépiégeage » est décrit par la loi de Randall et Wilkins, donnée par la relation suivante [41].

$$P_d = \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (\text{II. 34})$$

Avec $\nu_0 = 10^{10} \text{ s}^{-1}$

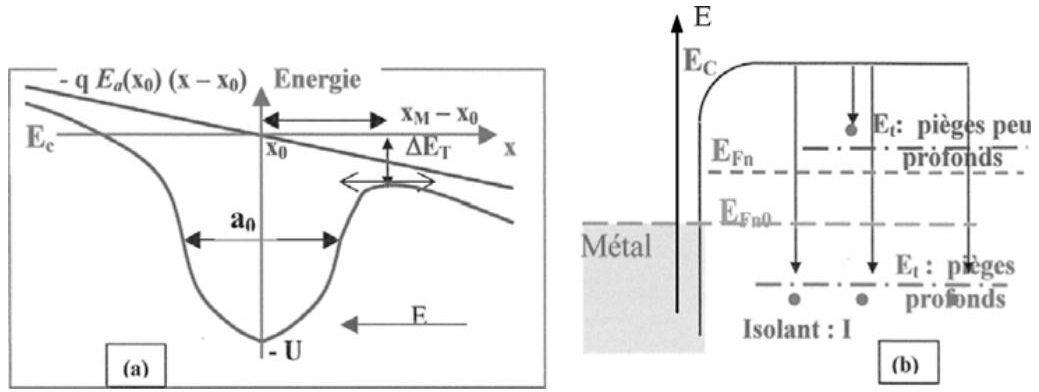


Figure II.19 (a) Modélisation spatiale d'un système avec piège neutre. (b) Comportement des électrons dans un isolant : Impact des pièges peu profonds et profonds [41].

Par ailleurs, sur le plan thermodynamique, les pièges peuvent être classés selon leur profondeur en deux catégories : les pièges peu profonds et les pièges profonds.

- Les pièges peu profonds se situent à des niveaux E_t nettement au-dessus de E_{Fn0} (le pseudo-niveau de Fermi associé à une faible tension appliquée). En régime de faible injection, la majorité de ces pièges restent vides. En revanche, lorsque le système s'éloigne de l'équilibre, E_{Fn} tend vers E_t , ce qui conduit à un remplissage partiel de ces pièges peu profonds.
- Les pièges profonds sont caractérisés par des niveaux E_t situés au-dessous de E_{Fn0} pour les électrons. À l'équilibre thermodynamique, la majorité de ces pièges sont occupés par des porteurs piégés. En régime de forte injection ($E_t < E_{Fn0} < E_{Fn}$), tous les pièges profonds sont pratiquement remplis[41].

II.6.4.2.2 Statistique de piégeage-dépiégeage pour des pièges correspondant au niveau discret E_t

La densité volumique n_t , représentant les charges piégées ou les pièges occupés, peut être exprimée par l'équation suivante :

$$n_t = N_t f_n(E_t) \tag{II. 35}$$

Avec N_t désigne la densité totale des pièges dans le SCO, et $f_n(E_t)$ exprime la probabilité qu'un électron soit capturé par un piège à un certain niveau d'énergie E_t (avec $E_t \equiv U$: profondeur du piège) :

$$f_n(E_t) = \frac{1}{[1 + g_n^{-1} \exp\{\frac{E_t - E_{Fn}}{kT}\}]} \tag{II. 36}$$

Avec g_n représente le facteur de dégénérescence associé à l'occupation des pièges par les électrons.

En particulier, lorsque la densité volumique des pièges non occupés est égale à $(N_t - n_t)$, le taux de piégeage, c'est-à-dire le nombre de porteurs piégés par unité de temps et par unité de volume, s'écrit :

$$c n (N_t - n_t) \quad (\text{II. 37})$$

Le coefficient c représente l'efficacité de capture d'un piège, c'est-à-dire la capacité d'un piège à capturer les porteurs. n désigne la densité de porteurs mobiles (où $n = N_C \exp[-(E_C - E_{Fn})/kT]$). Enfin, le produit $c.n$ correspond au nombre de porteurs capturés par un piège non occupé, par unité de temps.

À l'inverse, lorsqu'un piège occupé libère p_d électrons par dépiégeage, le taux de dépiégeage, — c'est-à-dire le nombre d'électrons libérés par unité de temps et de volume — est donné par le produit $p_d n_t$.

À l'équilibre, les taux de piégeage et de dépiégeage sont égaux, ce qui conduit à la formule suivante :

$$p_d n_t = c n (N_t - n_t) \quad (\text{II. 38})$$

Soit :

$$n_t = \frac{N_t}{1 + \frac{p_d}{c n}} \quad (\text{II. 39})$$

Où le facteur p_d/cn correspond au rapport entre la probabilité qu'un piège occupé libère un porteur et celle qu'un piège vide capture un porteur.

Enfin, en régime d'injection, les charges injectées se distribuent entre charges libres et charges piégées. Une fois que les pièges situés à l'interface sont saturés, d'autres pièges se remplissent progressivement jusqu'à atteindre ceux situés dans le volume. En effet, ces pièges interagissent avec les porteurs injectés et régulent le courant de porteurs dans le volume. Par conséquent, à partir de ce stade, ce n'est plus le mécanisme d'injection qui contrôle le système, mais plutôt le transport des charges [5], [41].

II.6.4.3 Modèles théoriques de transport

Les caractéristiques I-V sont généralement expliquées par des modèles dans lesquels le courant dépend du transport à travers la couche organique. Ce courant, limité par la quantité de charges dans le volume du matériau organique, est appelé « courant limité par charge d'espace » [15].

II.6.4.3.1 Courant limite par le volume

Le courant généré devient limité par la charge d'espace lorsque le contact entre le métal et la couche organique est de type ohmique, c'est-à-dire lorsque l'injection des porteurs est efficace. Or l'établissement de ce type de contact induit la formation d'une zone de charge d'espace dans la couche organique, même à l'équilibre thermodynamique.

Cette charge d'espace créée par les électrons du semi-conducteur et localisée à l'interface électrode/matériau génère un champ électrique interne qui s'oppose au passage du courant dans le matériau [5], [25], [41].

L'application d'un champ E_a relativement intense provoque le refoulement de la charge d'espace à l'interface. Dans ce cas, un courant de saturation s'établit. Pour ce modèle de conduction, nous verrons que la densité du courant dépend du champ appliqué ainsi que de la nature des pièges présents dans le matériau considéré. De plus, quelle que soit la distribution énergétique de ces pièges, le tracé des caractéristiques courant-tension affiche plusieurs régimes de transitions [15], [36].

II.6.4.3.1.a Application de faible tension de polarisation

A faible tension, la concentration des charges injectées est inférieure à celle des porteurs intrinsèques (générés thermiquement).

Dans ce régime, le courant suit une loi ohmique, et la caractéristique $J(V)$ est linéaire [5], [36].

$$J = \sigma E = en\mu_n E = en\mu_n \frac{V}{d} \quad (\text{II. 40})$$

Avec d est l'épaisseur de la couche active, μ_n la mobilité des électrons, et n la densité de porteurs de charge.

II.6.4.3.1.b/ Application des tensions moyennes

Pour cet intervalle de tensions, il est nécessaire de prendre en considération la présence éventuelle de pièges dans la couche organique, ainsi que leur distribution au sein de la bande interdite.

Dans le premier cas où le matériau ne contient pas de pièges et où le nombre de porteurs intrinsèques est compensé par les charges injectées, le courant devient limité par la mobilité des porteurs dans le matériau. Ce courant suit alors une loi quadratique, dite de Mott et Gurney, exprimée sous la forme suivante [15].

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu_n \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{II. 41})$$

La tension de seuil V_Ω , qui représente la tension de transition entre les deux régimes, s'obtient en égalant les deux équations du courant, ce qui donne :

$$V_\Omega = \frac{8}{9} \frac{end^2}{\epsilon} \quad (\text{II. 42})$$

Avec n est la densité de porteurs de charge.

Dans le deuxième cas, la présence de pièges dans le film organique provoque une diminution de la densité de charges libres, ce qui réduit le courant.

Pour modéliser ce comportement, certaines hypothèses sont posées :

- Un seul type de porteur (électron) est injecté à partir de la cathode
- La mobilité des porteurs est constante, indépendante de la température et du champ électrique appliqué.
- Le champ électrique appliqué est suffisamment intense pour que le courant dû aux porteurs thermiquement générés, ainsi que les éventuels effets de diffusion, puissent être négligés.

Dans ces conditions particulières, l'allure de la courbe I-V dépendra de la distribution énergétique des pièges [15], [25], [36].

Le piégeage d'un électron, causé par la présence d'un niveau de piège discret peu profond, situé entre la bande LUMO et le niveau de Fermi (avec $E_t \gg E_{Fn0}$), entraîne la réduction de la mobilité effective des porteurs libres par un certain facteur noté θ de sorte que :

$$\mu_n = \mu \theta \quad (\text{II. 43})$$

Avec θ représente la fraction de porteurs libres, traduisant ainsi le rendement des charges participant effectivement à la conduction.

$$\theta = \frac{n_{\text{libre}}}{n_{\text{totale}}} = \frac{n_{\text{libre}}}{n_{\text{injectée}} + n_{\text{piégée}}} \quad (\text{II. 44})$$

Lorsque le piège est rempli, et puisque seules les charges libres permettent de générer un courant, la densité de courant devient :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \theta \mu_n \frac{V^2}{d^3} \quad (\text{II. 45})$$

Où le produit $\mu \cdot \theta$ représente la mobilité effective des porteurs en présence de pièges. Dans ce cas, la tension de transition V_Ω et la tension limite à appliquer pour le remplissage des pièges, notée V_{TFL} (« Trap Filled Limited »), sont respectivement données par [5], [15].

$$V_\Omega = \frac{8}{9} \frac{e n d^2}{\theta \varepsilon} \quad (\text{II. 46})$$

$$V_{\text{TFL}} = \frac{e n d^2}{\varepsilon} \quad (\text{II. 47})$$

En régime de forte tension ($V_{\text{app}} \geq V_{\text{TFL}}$), tous les pièges sont remplis et ne peuvent plus capturer de charges (θ égal à 1). Dans ces conditions, le courant suit la loi SCL normal (loi de type Mott-Gurney) [5], [36]. Enfin, bien que ce type de caractéristique soit observé dans les diodes organiques, on n'obtient généralement que les deux premiers régimes de conduction, car l'augmentation de la tension induit une dégradation prématurée du dispositif avant d'atteindre la tension V_{TFL} .

Dans le cas de pièges discrets profonds, où ($E_t < E_{Fn0}$), la mobilité effective des porteurs devient extrêmement faible, ce qui entraîne une diminution significative du courant SCLC.

En effet, à l'équilibre thermodynamique, la concentration des porteurs piégés est exprimée par : [36].

$$n_{t0} = \frac{N_t}{1 + g_n^{-1} \exp[(E_t - E_{Fn0})/kT]} \neq 0 \quad (\text{II. 48})$$

Avec une telle concentration, la densité de pièges vides est donc $N_t - n_{t0}$. Par conséquent, la tension limite de remplissage de ces pièges non occupés, V_{TFL} , s'exprime selon la relation suivante : [36]

$$V_{TFL} = \int_0^d E_{TFL} dx = \frac{e (N_t - n_{t0}) d^2}{2\varepsilon} \quad (\text{II. 49})$$

Nous pourrions par la suite, à l'aide de ces équations, déterminer plusieurs paramètres, tels que les tensions de transition entre les régimes, la mobilité, ou encore la densité initiale de porteurs dans la couche organique.

Cependant, les matériaux organiques sont souvent désorganisés ou semi-cristallins, ce qui implique que les pièges ne sont pas discrets, mais distribués.

En effet, dans le cas où les pièges sont plus profonds et dispersés dans la bande interdite, deux types de distributions énergétiques peuvent être considérés : les distributions gaussiennes et les distributions exponentielles.

Dans ces conditions, la densité de courant ne suit pas une loi quadratique et l'évolution du courant est limitée par la présence de pièges: c'est le modèle **TCLC** pour « Trapped Charge Limited Current ». Cette densité de courant est exprimée par :

$$J = e^{1-m} \mu_n N_c \left(\frac{2m+1}{m+1}\right)^{m+1} \left(\frac{m}{m+1} \frac{\varepsilon}{N_t}\right)^m \frac{V^{m+1}}{d^{2m+1}} \quad (\text{II. 50})$$

Cette relation est applicable pour les deux types de distribution : exponentielle ou gaussienne. Seul le paramètre m change [5], [15].

Pour une distribution exponentielle, m vaut :

$$m = \frac{T_t}{T} = \frac{E_T}{kT} \quad (\text{II. 51})$$

Avec T_t étant la température caractéristique et E_T l'énergie d'activation du niveau piège.

Alors que, pour une distribution gaussienne, m devient

$$m = \left[1 + \frac{2\pi\sigma_{var}^2}{16k^2T^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 52})$$

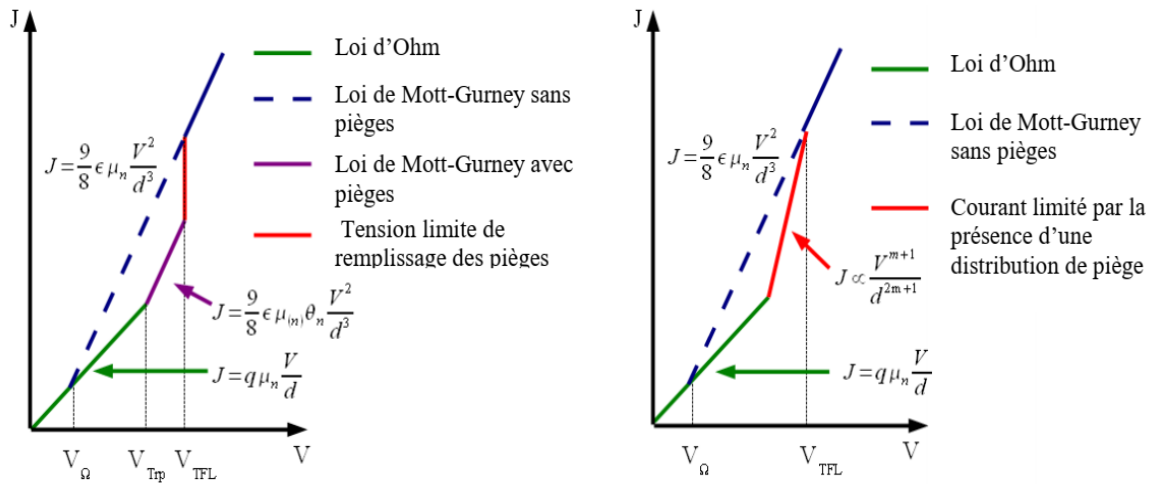
Avec σ_{var} désigne la largeur de la distribution gaussienne.

Enfin, dans le cas des pièges peu profonds, on obtient la même expression que pour un piège discret [5].

Pour résumer, l'évolution du courant se décompose en trois zones distinctes, comme illustré sur la figure II.20 (a,b) :

- Une première zone où l'évolution du courant est ohmique.
- Une deuxième zone où l'évolution du courant est limité par la présence des pièges, caractérisée par la tension V_p .
- Une troisième zone où, après le remplissage des pièges, le courant suit la loi de Child [15].

« Finalement, ces modèles permettent de déterminer les énergies d'activation des pièges dominants en analysant les caractéristiques $I(V)$.



(a) Loi de Mott-Gurney avec un niveau de pièges discret

(b) Évolution de la loi de Mott-Gurney vers la loi de Child pour une distribution exponentielle de pièges

Figure II.20 Loi SCLC (a) dans le cas où un seul électron est injecté et avec un niveau de piège discret ou (b) dans le cas d'une distribution exponentielle [5].

II.6.4.3.2 Effet Poole-Frenkel

Pour décrire les observations expérimentales, le modèle SCLC ne suffit pas, car son application repose sur l'hypothèse que la mobilité des porteurs de charge est constante, indépendante de la température et du champ appliqué. Or, cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée.

Afin de mettre en évidence cette dépendance de la mobilité avec le champ électrique, il faut introduire ce qu'on appelle "l'effet Poole-Frenkel".

Ce modèle, lié à l'existence de pièges dans le matériau organique, se produit lorsque le champ électrique appliqué est suffisamment élevé [5], [15].

En effet, cette interaction entre le champ électrique extérieur et les pièges entraîne une modification (augmentation) de la concentration des charges libres due à la libération des électrons piégés dans des états localisés autour des atomes n (E), avec une diminution de la barrière énergétique vue par les électrons d'une quantité ΔE_{PF} .

$$n(E) = n(0) \exp\left(\frac{\Delta E_{PF}}{kT}\right) = n(0) \exp\left(\frac{\beta_{PF} E^2}{kT}\right) \quad (\text{II. 53})$$

Avec
$$\beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 54})$$

Où $n(0)$ représente la concentration des électrons libérés des pièges en l'absence de champ électrique appliqué E. [36].

Ce phénomène de dépiégeage influe sur la mobilité des porteurs de charge, qui devient :

$$\mu = \mu_0(T) \exp(\beta_{PF} \sqrt{E}) \quad (\text{II. 55})$$

Avec $\mu_0(T)$ est la mobilité en champ nul.

Outre la dépendance de la mobilité au champ électrique appliqué, cette loi de **Pool- Frenkel** décrit également comment ce champ assiste le déplacement des charges depiégées. Ces dernières peuvent être dépiégées soit vers la bande de conduction (LUMO), soit vers un piège voisin [15], [35].

Dans ce cas, le courant est limité par la charge d'espace, et la densité de courant est donnée par la relation suivante [5].

$$J_{th} = \frac{9}{8} \epsilon \mu_0 \frac{V^2}{d^3} \exp(0.89 \beta_{PF} \sqrt{\frac{V}{d}}) \quad (\text{II. 56})$$

La forme de la loi de Poole-Frenkel est similaire à celle de l'émission Schottky que nous avons déjà abordée précédemment lors de l'étude du mécanisme d'injection, à la différence que la valeur de la constante β varie ($\beta_{PF} = 2\beta_{SC}$).

Cette différence provient principalement à la nature de forces impliquées. Dans le cas de l'émission Schottky, c'est la force d'image (en $1/4 (2x)^2 = 1/16 x^2$) qui intervient, tandis que dans le cas de la loi de Poole-Frenkel, c'est la force coulombienne (en $1/4 x^2$) qui intervient.

Par ailleurs, l'origine physique des deux mécanismes est différente : l'effet Schottky est considéré comme une limitation du courant due à l'émission au niveau de l'électrode. C'est à dire, en changeant le métal de l'électrode, la barrière d'énergie au niveau du contact électrode/SCO varie, ce qui modifie les caractéristiques I - V.

Par contre, dans le cas de l'effet Poole-Frenkel, le courant est limité par le volume du matériau; autrement dit, c'est la variation de l'épaisseur de la couche organique qui influe sur les caractéristiques I-V de la diode [15], [36].

II.7 Propriétés optiques

Les caractéristiques électriques des OLED, notamment les régimes de conduction (ohmique, SCLC, TCLC) et l'efficacité de l'injection des porteurs, ont un impact direct sur leurs propriétés optiques. En effet, la luminance émise par la diode est proportionnelle au taux de recombinaison des électrons et des trous, lui-même gouverné par la densité de courant injecté. Ainsi, une bonne maîtrise des phénomènes de transport et de piégeage permet d'optimiser le rendement lumineux, la stabilité spectrale et l'efficacité externe de l'émission.

II.7.1 Etats excités: Singulet et Triplet

Lorsque les molécules organiques sont excitées, des électrons passent du niveau HOMO au niveau LUMO, laissant des trous dans le niveau HOMO [21]. En fait, les électrons et les trous injectés sont indépendants et possèdent chacun un spin de $(\pm \frac{1}{2})$ [5], [36].

$$\left(\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right) \equiv \langle \uparrow \rangle$$

$$\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) \equiv \langle \downarrow \rangle$$

En utilisant cette base pour un système à deux électrons, on obtient quatre combinaisons possibles.

$$\langle \uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow \rangle$$

Où \uparrow et \downarrow représentent respectivement les états de spin possibles ($\pm\frac{1}{2}$) pour chaque électron, notés (1) et (2) [21], [64].

Par la suite, l'électron et le trou peuvent s'attirer par interaction coulombienne pour former une paire électron-trou [36].

En effet, suite à cette recombinaison de type Langevin, différents états peuvent apparaître, en fonction du spin des porteurs générant l'exciton [35].

Un état singulet S (lorsque les spins des deux électrons célibataires sont antiparallèles) ou un état triplet T (lorsque leurs spins sont parallèles) (voir la figure II.21) [25].



Figure II.21 (a) Etat singulet S et (b) état triplet T [25].

Pour l'état singulet ($S = 0$, donc $M_s = 0$), on a un seul état possible, correspondant à une seule fonction d'onde de spin notée $\psi_{S=0, M_s=0}$.

Par contre, pour l'état triplet ($S = 1$, avec $M_s = -S, -S + 1 \dots 0 \dots S - 1, S$), il existe trois états possibles, représentés par trois fonctions d'onde de spin : ψ_{1-1} , ψ_{10} et ψ_{11} .

$$\langle \mathbf{0}, \mathbf{0} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle \uparrow \downarrow \rangle - \langle \downarrow \uparrow \rangle]$$

$$\langle \mathbf{1}, -\mathbf{1} \rangle = \langle \downarrow \downarrow \rangle$$

$$\langle \mathbf{1}, \mathbf{0} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle \uparrow \downarrow \rangle + \langle \downarrow \uparrow \rangle]$$

$$\langle \mathbf{1}, +\mathbf{1} \rangle = \langle \uparrow \uparrow \rangle$$

En effet, lors de la génération de l'état excité, il se forme trois fois plus d'états triplets (de multiplicité de spin de 1) que d'états singulets (de multiplicité de spin nulle) [5], [36]. Ainsi, l'application de la règle de Hund (selon laquelle l'état de plus basse énergie correspond à S maximal) exige que l'état singulet S_1 ($S = 0$) se situe à un niveau supérieur par rapport à l'état triplet T_1 ($S = 1$) [36].

II.7.2 Types d'excitons

La formation d'une paire électron-trou par double injection électrique conduit à un premier état excité, associé à une quasi-particule appelée exciton.

Selon la nature du matériau et le type d'excitation, les excitons créés peuvent être localisés ou non sur une molécule [36].

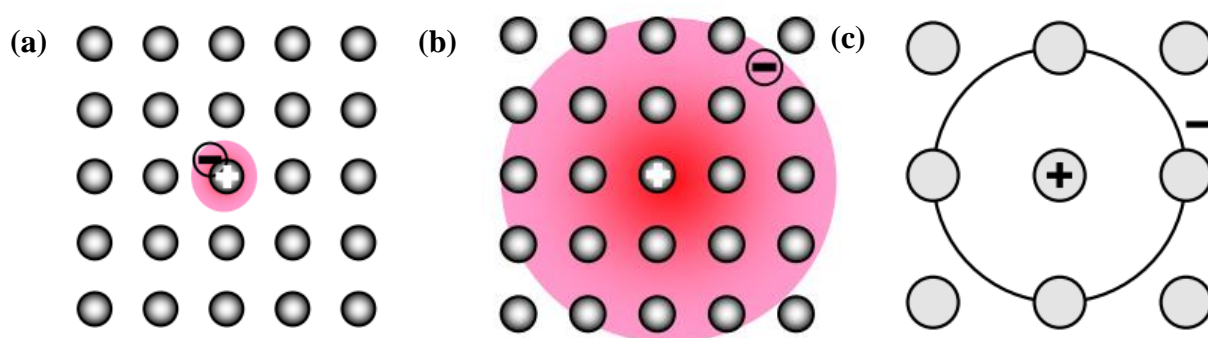


Figure II.22 Différents types d'excitons : (a) exciton de Frenkel, (b) exciton de Wannier, (c) exciton à transfert de charge [36].

Les excitons peuvent être classés en trois types selon la distance intermoléculaire entre l'électron et le trou liés (voir figure II.22) [11].

Dans le premier cas, où l'exciton reste principalement localisé sur une molécule, on parle d'un exciton de Frenkel (figure II.22-a) [36].

Dans les matériaux organiques, ce modèle est le plus probable. Il considère l'existence d'une forte interaction entre les charges et la molécule, où les énergies des liaisons covalentes entre les atomes formant la molécule sont bien plus élevées ($\approx 1\text{eV}$) que celles entre les molécules, qui sont de type de Van der Waals [40].

De plus, en raison du faible contact intermoléculaire, la permittivité diélectrique relative (ϵ_r) est faible, tout comme la mobilité des charges. Dans ces conditions, l'attraction (électron-trou) devient importante et la distance r_n est réduite (de l'ordre du nanomètre), ce qui favorise la formation de ce type d'exciton [5], [36].

Le deuxième type est celui de l'exciton de Wannier-Mott, où l'électron et le trou sont distanciés en moyenne de plusieurs molécules (figure II.22-b).

Généralement, l'exciton de type Wannier-Mott se forme lors de l'utilisation de matériaux à large bande interdite, où la permittivité diélectrique ($\epsilon_r > 10$) et la mobilité des porteurs de charge μ sont relativement élevées.

Dans ce cas, l'interaction entre l'électron et le trou est faible, et le rayon r_n de l'exciton devient assez grand par rapport à l'espace intermoléculaire (avec r_n de l'ordre de 10 nm) [5].

Entre ces deux types d'excitons, il existe un cas intermédiaire appelé exciton à transfert de charges (ou exciplexe), correspondant à un exciton étendu sur deux ou plusieurs unités moléculaires différentes, dans lequel l'électron et le trou se trouvent sur des molécules voisines possédant respectivement des groupements donneurs et accepteurs (figure II.22-c).

Pour ce type d'exciton, généralement observé à l'interface de deux matériaux organiques différents, la distance entre l'électron et le trou est plus grande que dans le cas des excitons de Frenkel [5], [36].

Pour ce dernier modèle, l'énergie de liaison est exprimée par l'expression :

$$E_{CT} = I_P - E_A - P - C \quad (\text{II. 57})$$

- E_A : affinité électronique de l'accepteur (site de l'électron).
- I_P : potentiel d'ionisation du donneur (site du trou).
- C : énergie d'attraction coulombienne de la paire électron-trou
- P : énergie de polarisation du réseau par la paire électron-trou [36].

L'avantage principal de ce type d'exciton est d'avoir des spectres larges, ce qui est favorable pour la fabrication des diodes organiques blanches.

Cette étape de formation des excitons est primordiale, car c'est au cours de cette phase que se décide si une émission radiative aura lieu ou non [5], [40].

II.7.3 Emission de la lumière

Outre la génération d'excitons, la recombinaison entraîne la formation d'un état excitonique. L'occupation de ces états d'énergie excités, compris entre les niveaux HOMO et LUMO, correspond à des excitons non recombinés, alors que la recombinaison induit un double peuplement du niveau HOMO. Une fois recombinés, la désexcitation peut avoir lieu de façon radiative ou non radiative [25], [36].

En effet, lorsque la transition d'un niveau excité E vers un niveau vibrationnel fondamental F est interrompue en un point U, situé avant le point T qui représente le niveau vibrationnel fondamental de l'état excité, le système se désexcite de manière non radiative en émettant uniquement des phonons : d'abord dans le réseau associé à la configuration électronique excitée (de E à U), puis de U à F dans le système de configuration fondamentale (figure II.23) [36].

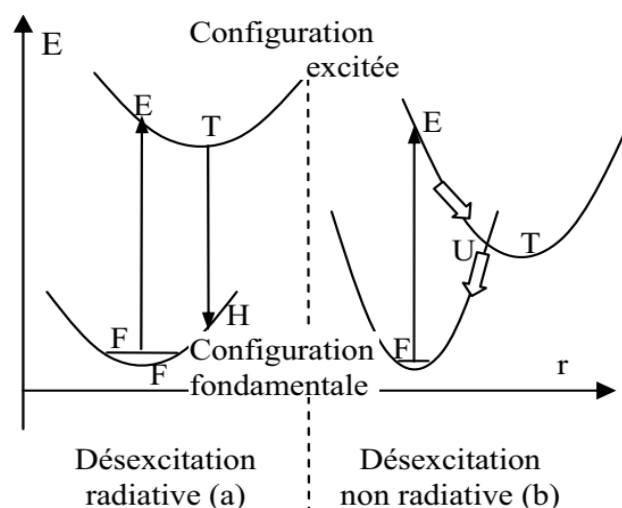


Figure II.23 Cas possibles d'une désexcitation (a) une désexcitation radiative, (b) une désexcitation non radiative [36].

Dans le deuxième cas, le système excité libère son énergie sous forme de phonons en déplaçant de E vers le point T, situé au bas de la courbe de potentiel sur le niveau de vibration fondamental ($v = 0$) de la configuration électronique excitée, où les électrons se thermalisent.

Par la suite, les électrons se désexcitent radiativement par une transition verticale (T vers H). L'énergie du photon émis est alors inférieure à celle de l'excitation initiale (transition F vers E). Par conséquent, la longueur d'onde du photon émis est plus grande par rapport à celle de l'absorption. Ce décalage de la longueur d'onde émise est appelé le « *Stokes shift* ».

Enfin, par émission de phonons, l'électron retourne à son niveau d'énergie fondamental le plus bas (transition de H vers F) [36].

De manière générale, en émission, il est possible d'envisager deux mécanismes distincts : la fluorescence et la phosphorescence.

En effet, lorsque la transition se fait d'un état excité singulet S_1 vers un état fondamental singulet S_0 nous parlons de fluorescence. Ce mécanisme, caractérisé par une émission quasi-instantanée de lumière, génère des photons dont la durée de vie varie de la **picoseconde** à la **nanoseconde** [5], [36].

Par contre, lorsque le transfert implique une transition de l'état excité triplet T_1 vers l'état singulet du niveau fondamental S_0 , le phénomène est appelé phosphorescence.

Dans ce second processus, les radiations possèdent des durées de vie nettement plus longues (allant de la μs à la ms). Cette longue durée de vie des photons émis est due au fait que le mécanisme nécessite un fort couplage spin-orbite afin de contourner les règles de sélection et d'autoriser les transitions interdites entre états triplet et singulet (passage de T_1 vers l'état fondamental singulet S_0) [4], [5].

En effet, lors de la formation des excitons, 25% d'entre eux forment un état singulet, tandis que 75 % forment un état triplet [5].

Cependant, en électroluminescence, le retour à l'état fondamental ne génère de lumière qu'à partir de l'état singulet de l'état excité, puisque seuls les excitons de multiplicité de spin nulle peuvent conduire à une transition radiative, ce qui fait que, dans le meilleur des cas, seuls 25 % des électrons injectés contribuent efficacement à l'émission lumineuse. Cela réduit considérablement le rendement des diodes électroluminescentes organiques puisque les états triplets n'interviennent pas dans l'émission de lumière.

C'est pourquoi il est important de récupérer les 75 % d'excitons non exploités afin d'optimiser les performances des OLED (figure II.24) [5], [25], [36].

L'insertion d'un dopant phosphorescent permet d'augmenter le couplage spin-orbite. Celui-ci est résulte de l'interaction entre le spin du noyau et le champ magnétique créé par un électron en mouvement.

En effet, l'utilisation des molécules contenant des atomes lourds (à numéro atomique élevé) renforce ce couplage, ce qui favorise l'inversion de l'orientation relative des spins. De ce fait, la probabilité de recombinaison radiative augmente (presque à 100%), ce qui améliore significativement le rendement électroluminescent [5], [25], [36].

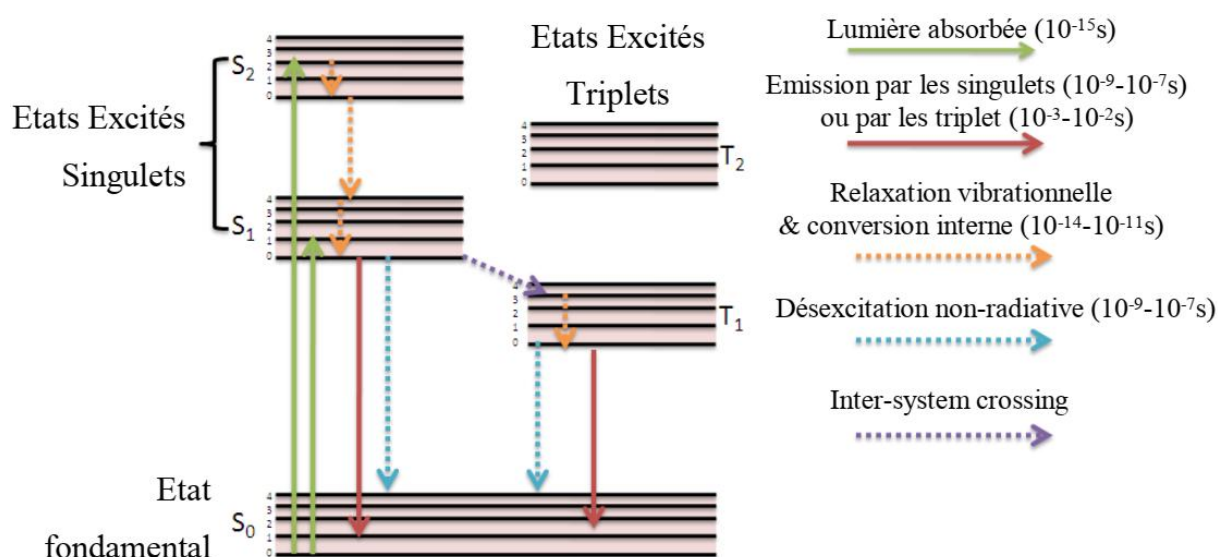
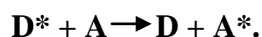


Figure II.24 Diagramme de Jablonski [35].

II.7.4 Transfert de l'énergie d'excitation

Le transfert d'énergie, effectué principalement d'une molécule hôte excitée (considérée comme un donneur excité D^*) vers une molécule invitée (ou dopante), est décrit comme suit : [36].



En effet, une fois formés, les excitons peuvent se déplacer sur quelques nanomètres et subir des transferts d'énergie non radiatifs entre molécules.

Ces transferts, produits principalement via deux types de mécanismes : le transfert de Förster et le transfert de Dexter, sont d'autant plus efficaces que la zone de recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur (D^* vers D) et le spectre d'absorption de l'accepteur (A vers A^*) est importante [5], [36], [40].

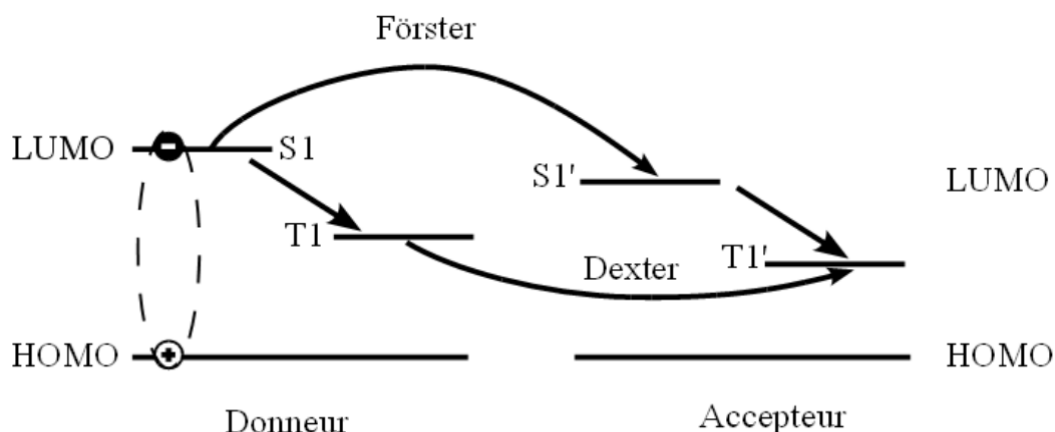


Figure II.25 Représentation des mécanismes de transfert d'énergie entre un donneur et un accepteur d'excitons [5].

Le premier mécanisme de transfert, dit transfert de Förster ou FRET («Fluorescence Resonance Energy Transfer»), s'effectue lorsque, simultanément, un électron de l'accepteur A passe vers un état excité A^* , et un électron à l'état excité du donneur retourne vers l'état fondamental (désexcitation du donneur : D^* à D) (voir figure II.26) [5], [40].

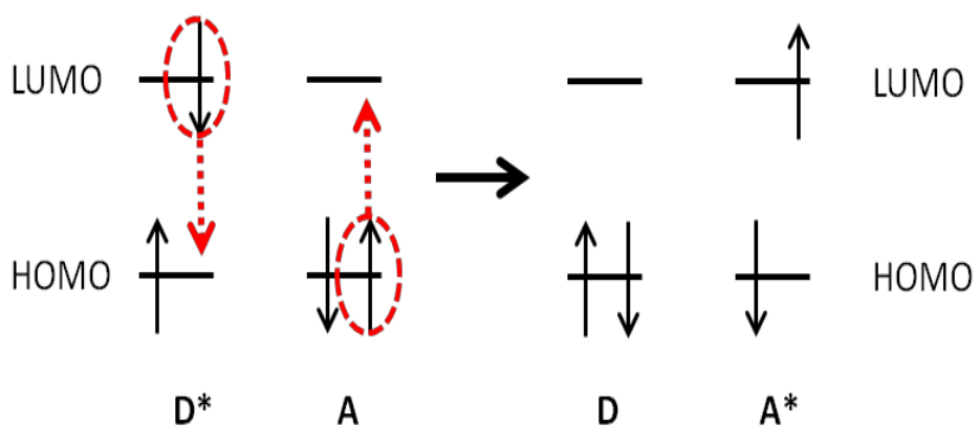


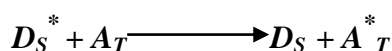
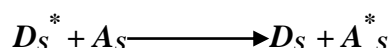
Figure II.26 Mécanisme de transfert de Förster [21].

Autrement dit, l'énergie de la molécule excitée D^* est transférée vers la molécule qui se comporte comme un accepteur (d'excitation) A , suite à une interaction électrostatique de type dipôle-dipôle entre donneur et accepteur.

Cette interaction coulombienne peut intervenir sur de longues distances (jusqu'à 10 nm), en raison de fortes interactions électron - réseau qui provoquent l'élargissement des spectres d'émission ou d'absorption [65].

Dans le mécanisme de Förster, où les spins de chaque molécule D et A sont conservés, les excitons transférés peuvent impliquer les transitions : singulet - singulet ou bien singulet - triplet. En revanche, le transfert d'énergie entre l'état triplet du donneur et celui de l'accepteur est strictement interdit [36].

Les transitions permises sont donc



Avec **A**: accepteur à l'état fondamental

D: donneur à l'état fondamental

* : état excité de la molécule.

Pour ce type de transfert, l'efficacité de transfert d'énergie T décroît avec r^{-6} et est donnée par l'expression [66].

$$T = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6} \quad (II.58)$$

Où r représente la distance séparant les molécules du donneur à l'état excité de celles de l'accepteur, et R_0 désigne le rayon de Förster.

Le second mécanisme de transfert d'énergie est appelé mécanisme de Dexter. Ce processus de transfert, qui implique des échanges directs entre deux molécules adjacentes (D^* et A), s'effectue par interaction à courte distance (de 0,6 à 2 nm), lors du recouvrement des orbitales moléculaires du donneur et de l'accepteur [36].

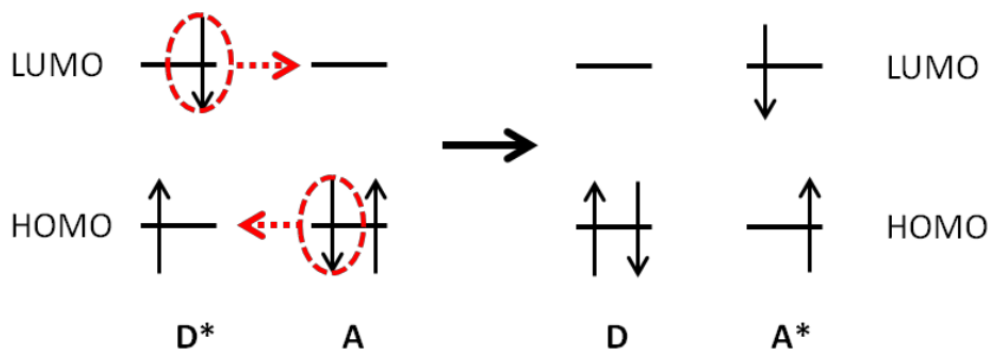
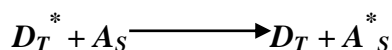
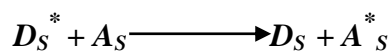


Figure II.27 Transfert de Dexter [21].

Ainsi, dans ce type de transfert, où le spin total du système (D^*A , puis DA^*) doit être conservé, l'exciton transféré maintient sa configuration de spin (un exciton triplet reste triplet, de même pour un exciton singulet) [36].

Par ailleurs, contrairement au transfert de Förster, qui exige que les électrons restent confinés dans la même molécule (sans échange de charges), le transfert de Dexter autorise l'échange de charges entre molécules voisines et permet le transfert d'énergie entre les états triplets du donneur et celui de l'accepteur [5], [21].



II.7.5 Annihilation : Extinction d'exciton

Lors de la formation d'excitons, des interactions entre deux excitons peuvent survenir, conduisant à des processus d'annihilation bimoléculaire [35].

Le quenching des états singulets est généralement dominé par le transfert de Förster, puisqu'il s'agit d'un transfert à longue distance. Par contre, le quenching impliquant des triplets suit le transfert de Dexter [21].

Dans les matériaux organiques, les interactions courantes sont : singulet-polaron (SPA), triplet-polaron (TPA), singulet-singulet (SSA), singulet-triplet (STA) et triplet-triplet (TTA).

- **Annihilation singulet - singulet (SSA)**

Lors d'une collision entre deux excitons à l'état singulet, l'énergie de l'un des excitons est cédée au second.

Ce dernier passe à un niveau énergétique plus élevé S_2 , tandis que le premier exciton retourne à l'état fondamental S_0 [35].



▪ **Annihilation singulet - triplet (STA)**

Dans le cas d'une collision entre un exciton à l'état triplet et un exciton à l'état singulet, ce dernier se désexcite vers l'état fondamental, tandis que le triplet passe à un niveau triplet d'énergie supérieure avant de se relaxer de façon non radiative.

Cette situation est très probable, car les états triplets ont des durées de vie très longues [35].



Annihilation Triplet - triplet (TTA)

Dans le cas d'une collision entre deux excitons à l'état triplet, l'énergie de l'un des excitons est cédée à l'autre, ce qui entraîne le retour du premier vers l'état fondamental, tandis que le second exciton est promu à un état triplet excité T_2 , dont l'énergie est environ deux fois supérieure. Ce dernier peut ensuite se désexciter de deux manières : soit en générant un exciton triplet, soit en formant un exciton singulet (figure II.28), sachant que la probabilité de former un exciton triplet est de 0,75, tandis que celle de créer un exciton singulet est de 0,25 [35].

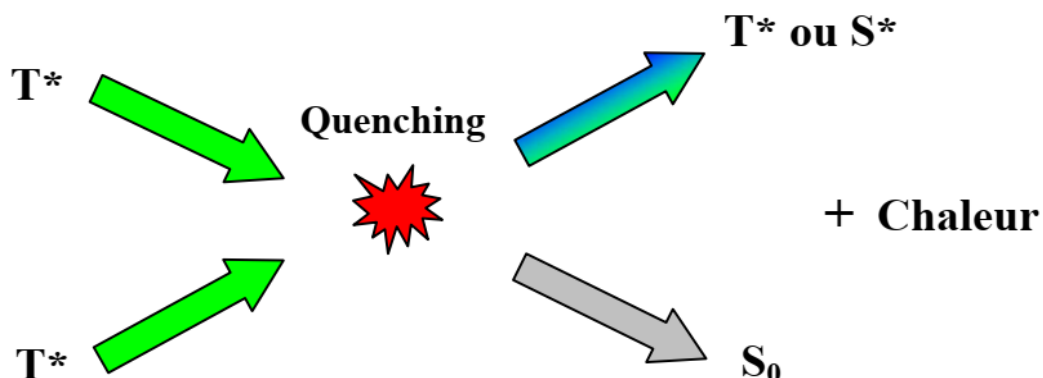
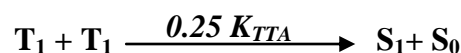
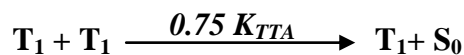


Figure II.28 Représentation de l'annihilation triplet - triplet (TTA) [40].

Finalement, ces différentes annihilations bimoléculaires permettent de donner un aperçu sur l'ensemble des pertes au sein des diodes organiques (OLED) et constituent la cause principale de la chute du rendement quantique [67].

Donc, afin de concevoir des dispositifs performants avec une longue durée de vie, il est nécessaire de minimiser (voire éliminer) ces annihilations. Cela est possible grâce à l'utilisation de systèmes appelés dopant-matrice ou « guest - host » [35].

Par ailleurs, le choix judicieux des matériaux organiques utilisés dans ce système est essentiel. Pour cela, la molécule hôte doit avoir des niveaux d'énergie singulet et triplet supérieurs à ceux de la molécule invitée. Cette configuration favorise la luminescence des molécules dopantes, au détriment de celle des molécules hôtes [36].

II.7.6. Rendements quantiques externe et interne

Le rendement global d'une diode électroluminescente organique (OLED) dépend de plusieurs processus physiques intervenant depuis l'injection des charges jusqu'à l'émission de lumière. Il est donc nécessaire de distinguer les différents types de rendements intervenant dans ce processus, notamment le rendement quantique interne (IQE) et le rendement quantique externe (EQE).

II.7.6.1 Rendement quantique externe

Ce rendement, défini comme le rendement d'électroluminescence (η_{ext}), représente le rapport entre le nombre de photons N_{phext} émis par la diode organique dans le demi-espace extérieur pendant une durée de temps (t), et le nombre d'électrons N_{el} injectés dans la structure au cours de cette même période [36].

$$\eta_{ext} = \frac{N_{phext}}{t} \frac{t}{N_{el}} = \frac{N_{phext}}{N_{el}} \quad (\text{II. 59})$$

En général, il est possible de définir ce rendement comme étant le produit de deux facteurs.

$$\eta_{ext} = \eta_{int} * \eta_{opt} \quad (\text{II. 60})$$

Où η_{int} représente le rendement quantique interne et η_{opt} désigne le rendement optique.

Le rendement optique tient compte des phénomènes de réfraction à l'interface **OLED/air**. Il est donné par l'équation suivante :

$$\eta_{opt} = \frac{1}{2n^2} \quad (\text{II. 61})$$

Avec n est l'indice de réfraction du milieu dans lequel les photons sont émis

Pour $n = 1.6$, η_{opt} est de l'ordre de 0.2 (20%), c'est à dire que seulement 20 % du rendement interne est exploité. De ce fait, il en résulte une perte importante du rayonnement émis [36].

II.7.6.2 Rendement quantique interne

Le rendement quantique interne représente le rapport entre le nombre de photons émis en interne et le nombre de paires électron-trou générées [36].

$$\eta_{int} = \frac{N_{phint}}{t} \frac{t}{N_{el}} = \frac{N_{phint}}{N_{el}} \quad (\text{II. 62})$$

Ce rendement est ainsi composé du rendement de recombinaison γ , du rapport singulet/triplet η_r et du rendement de photoluminescence Φ_F [40].

$$\eta_{\phi int} = \gamma \eta_r \Phi_f \quad (\text{II. 63})$$

- Le taux de recombinaison des porteurs injectés γ , est exprimé par :

$$\gamma = J_r / J_T \quad (\text{II. 64})$$

Où J_T et J_r représentent respectivement la densité de courant totale et la densité de courant de recombinaison.

$$\text{Avec} \quad J_T = J_h + J'_e = J_e + J'_h \quad (\text{II. 65})$$

$$J_r = J_h - J'_h = J_e + J'_e \quad (\text{II. 66})$$

Où J'_e et J'_h sont les courants de fuite.

Dans le cas où $J'_e = J'_h = 0$, $J_T = J_r$ donc $\gamma = 1$.

- Le rapport singulet/triplet η_r désigne le taux de formation des excitons singulets radiatifs (étape [B]), déterminé par la statistique de spin pour la production électroluminescente des états singulets et triplets [25].

Pour les émetteurs fluorescents, η_r est estimé comme suit :

$$\eta_r = \frac{L_s}{v_s + v_T} = \frac{1}{(1 + 3)} = 0.25 = 25 \% \quad (\text{II. 67})$$

Par contre, pour les émetteurs phosphorescents, le rendement quantique interne $\eta_r = 1$ [25].

- Le rendement quantique de fluorescence Φ_F (étape [C]) est théoriquement proche de 1. Cependant, en réalité, et malgré la faible mobilité des porteurs dans les solides organiques, les recombinaisons bimoléculaires ne se produisent pas à 100 %. Cela est dû aux recombinaisons non radiatives causées par la présence des impuretés et de pièges non radiatifs près des interfaces de recombinaison, où les excitons singulets se recombinaient généralement. De ce fait, Φ_F est toujours inférieur à 1 ($\Phi_F = 0.7$ dans le meilleur des cas, $\Phi_F = 0.27$ dans le PPV, $\Phi_F = 0.35$ dans le CN-PPV, et $\Phi_F = 0.25$ pour l'Alq3) [36].

Nous pouvons ainsi résumer les différentes étapes intervenant dans le processus d'électroluminescence à l'aide de la figure II.29.

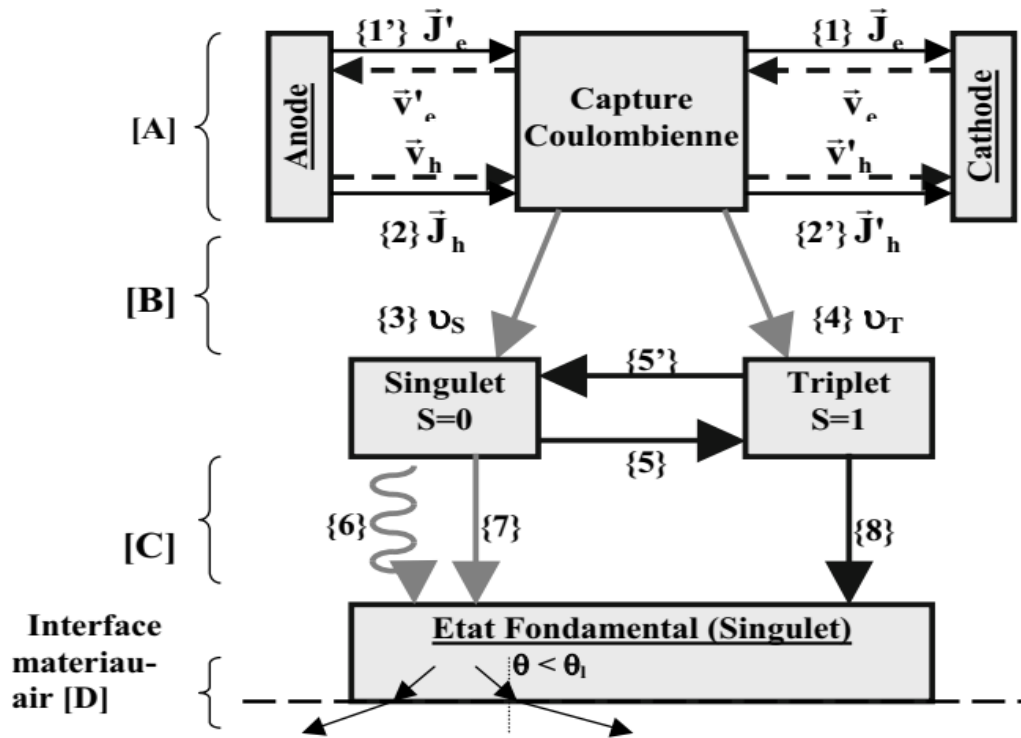


Figure II.29 Représentation schématique des mécanismes fondamentaux intervenant dans une diode organique fluorescente [36].

II.7.7 Rendement énergétique

Les rendements énergétiques, exprimés (en Watt/Watt) ou lumineux (en lumen/Watt), sont obtenus en calculant le rapport entre les flux énergétiques ou lumineux émis et la puissance électrique P_{elec} consommée par la diode organique, soit :

$$\eta_e = \frac{n_{photons} h\nu}{n_{charges} eV} = \eta_{EL} \frac{h\nu}{eV} \tag{II. 68}$$

D'après cette relation, l'amélioration du rendement énergétique pour une longueur d'onde donnée nécessite d'avoir de faibles tensions de fonctionnement [36].

II.7.8 Rendement lumineux, rendement en courant

- **Le rendement lumineux** prend en considération la réponse photopique de l'œil. Il est donné par l'expression :

$$\eta_L = \eta_e K(\lambda) \tag{II. 69}$$

Où $K(\lambda)$ est une constante qui lie les grandeurs énergétiques et les grandeurs visuelles). Pour $\lambda = 555 \text{ nm}$, on a $K(\lambda) = 683 \text{ lm/W}$.

- **Le rendement en courant η_c** : pour déterminer ce facteur, exprimé en cd/A, il suffit de calculer le rapport entre la luminance (L) et la densité de courant (J) traversant le dispositif [36].

$$\eta_c = L/J \quad (\text{II. 70})$$

II.7.9 Amélioration des performances optiques

L'intensité du rayonnement émis dépend essentiellement de deux facteurs : la densité du courant des porteurs minoritaires et le taux de leurs recombinaisons radiatives avec les porteurs majoritaires [36].

Ainsi, d'après l'équation II.60, le rendement quantique externe est donné par :

$$\eta_{EL} = \eta_{opt}\eta_{\phi int} = \eta_{opt}\gamma\eta_r\Phi_f \quad (\text{II. 71})$$

Par conséquent, afin d'avoir un meilleur rendement d'électroluminescence, il convient d'optimiser chacun de ces quatre facteurs.

- Pour améliorer le taux de recombinaison des porteurs injectés (γ), il faut maximiser la densité de courant de recombinaison J_r et minimiser la densité de courant totale J_T . En effet, afin d'obtenir un J_r élevé, il est nécessaire d'avoir un courant de porteurs minoritaires important (avec des courants de fuite minimaux), suivi de recombinaisons radiatives. Pour cela, il est judicieux d'utiliser des électrodes adéquates et des couches d'injection de porteurs minoritaires adaptées (fort courant d'injection ou contact ohmique). Il est également recommandé d'ajouter une couche de transport des charges minoritaires afin de déplacer la zone de recombinaison vers le volume du matériau. Ceci permet d'optimiser le courant en volume, puisque les interfaces sont généralement propices à la présence de défauts, lesquels ont un effet néfaste sur la luminescence [36].

Pour satisfaire la deuxième condition (avoir un J_T faible), il est important d'établir un certain équilibre entre les courants des porteurs majoritaires et minoritaires. En effet, du point de vue optique, les porteurs majoritaires injectés mais non recombinaisonnés n'apportent aucun intérêt. Au contraire, ils consomment le courant de manière inefficace et provoquent l'échauffement du dispositif, ce qui se répercute négativement sur la durée de vie de la diode organique [68].

- À son tour, le taux de formation des excitons radiatifs η_r , doit être maximisé. Pour cela, il est important d'exploiter efficacement le taux élevé d'excitons triplets générés suite à l'excitation électrique.

En effet, afin d'obtenir un rendement quantique interne théorique de 100%, il est judicieux d'utiliser des matériaux phosphorescents, ou d'envisager l'exploitation des mécanismes de transfert des états triplets vers des états singlets (**Système Matrice-Dopant**).

- De son côté, le rendement quantique de fluorescence Φ_F , doit être amélioré. En effet, pour atteindre un rendement radiatif optimal ($\Phi_F = 1$), les centres non radiatifs doivent être éliminés. Cela est possible en synthétisant des matériaux organiques spécifiques présentant un rendement de photoluminescence élevé.

Enfin, une fois la lumière générée, il faut optimiser son extraction. Le facteur clé pour décrire l'efficacité de ce processus est le rendement optique η_{opt} [36].

Comme nous l'avons déjà vu, les matériaux organiques possèdent un indice de réfraction élevé. Ce paramètre cause une réflexion interne totale (TIR), soit au niveau des interfaces entre les différentes couches organiques, soit entre le substrat et le milieu extérieur.

Au fait, ce phénomène de réflexion interne totale (TIR) implique qu'une partie de la lumière émise soit piégée à l'intérieur du substrat, ou bien complètement réfléchi à l'interface substrat/anode [35].

Ainsi, afin de rendre l'émission plus directionnelle et d'améliorer le rendement optique η_{opt} , plusieurs techniques ont été proposées [36], [40].

La première technique utilisée consiste à structurer les côtés du substrat sous forme de réseau, ce qui permet de limiter le guidage de la lumière dans le substrat [40].

La deuxième technique utilisée pour réduire les pertes lumineuses consiste à insérer un miroir diélectrique à base de $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ entre l'anode transparente et le substrat [69].

Une nouvelle technique, permettant une meilleure extraction de la lumière émise, consiste à déposer un réseau de microlentilles sur la face extérieure du substrat afin de modifier l'interface substrat/air.

II.8 OLED multicouches

Outre le choix adéquat des matériaux, le bon fonctionnement d'une diode organique repose également sur la conception d'une structure appropriée [70].

Bien que l'électroluminescence puisse être obtenue avec un dispositif monocouche, une telle structure présente plusieurs inconvénients. D'une part, au niveau de l'injection, la barrière d'énergie à franchir pour les charges est relativement importante, ce qui entraîne des tensions de seuil élevées. D'autre part, la synthèse d'un matériau possédant de bonnes propriétés de conduction à la fois pour les trous et les électrons est complexe.

En conséquence, la zone d'émission se forme près de l'électrode, et les excitons générés y subissent une extinction non radiative, ce qui réduit considérablement le rendement de l'électroluminescence.

Pour surmonter ces limitations et améliorer les performances des OLED, il est recommandé d'adopter des structures plus complexes intégrant des matériaux spécifiques pour l'injection et le transport des charges [40].

Dans cette configuration, la diode organique est constituée de plusieurs couches superposées, chacune assurant une fonction bien déterminée :

- Une couche d'injection de trous (Hole Injection Layer, HIL);
- Une couche de transport de trous (Hole Transport Layer, HTL);
- Une couche de transport d'électrons (Electrons Transport Layer, ETL);
- Une couche émissive (Emitting Layer, EML).

De plus, pour optimiser davantage les performances du dispositif, d'autres améliorations structurelles peuvent être envisagées, telles que l'intégration de couches de blocage des trous (HBL) et des électrons (EBL). Ainsi, il est possible de doper les matériaux utilisés pour le transport des charges et l'émission de la lumière (EML), afin d'accroître le rendement global de la diode [15], [26].

La structure typique d'une diode organique multicouche est représentée dans la figure II.30.

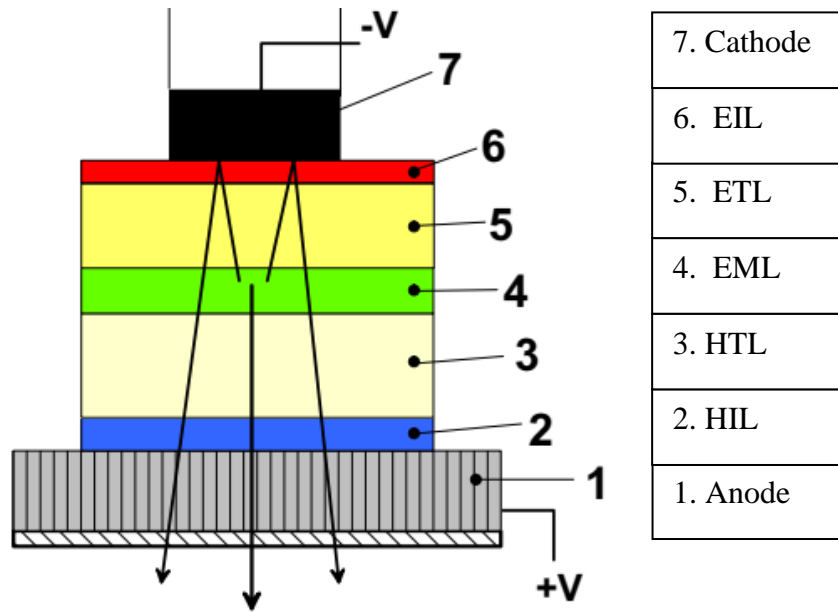


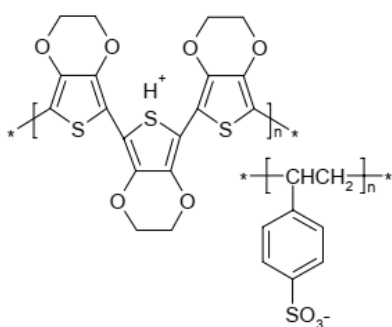
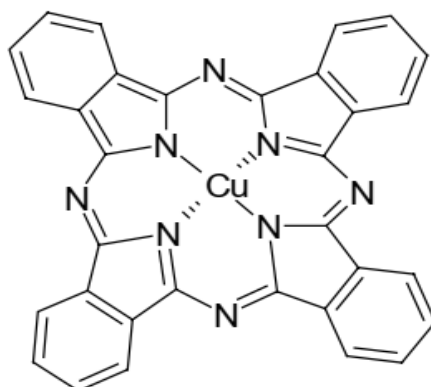
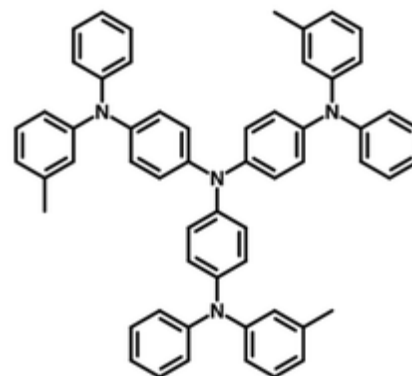
Figure II.30 OLED multicouche [71].

II.8.1 Couche d'injection de trous (HIL)

Les couches d'injection de trous (HIL), déposées directement sur l'anode, favorisent l'injection des trous vers les couches de transport de trous (HTL). Pour assurer cette fonction, les matériaux utilisés doivent présenter un niveau HOMO situé entre celui de la couche HTL et le travail de sortie de l'anode [11].

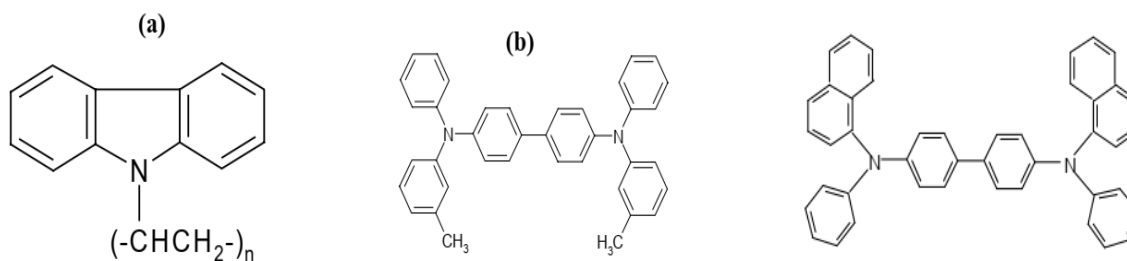
L'utilisation de ces matériaux, caractérisés par une bonne mobilité des trous, permet de diminuer la barrière d'énergie à l'interface anode/HIL et de limiter la diffusion des impuretés provenant de l'ITO [25], [26].

Les matériaux organiques les plus utilisés pour assurer l'injection des trous sont : le CuPc, le MTDATA et le PEDOT/PSS. Les structures chimiques de ces matériaux sont illustrées dans la figure II. 31 [72].

PEDOT-PSS (HIL)**CuPc****MTDATA****Figure II.31** Structures PEDOT:PSS, CUPC et MTDATA [26].**II.8.2 Couche de transport de trous (HTL)**

Le processus de transport des trous à travers la structure de la diode peut être amélioré en ajoutant une couche (HTL). Cette dernière est insérée entre la couche d'injection de trous (HIL) et la couche émissive (EML). Une telle couche favorise non seulement le transport des trous vers la zone de recombinaison, mais elle bloque également les porteurs de charge négative [18].

Les matériaux utilisés pour transporter les trous sont caractérisés par une haute mobilité des trous, un niveau HOMO relativement profond (environ 5,4 eV), ainsi qu'une bonne stabilité thermique. Parmi ces matériaux, on peut citer: le N,N'-bis(1-naphtyl)-N,N'-diphényl-1,1'-bipényl-4,4'-diamine (**NPB**), le N,N'-diphényl-N,N'-bis(3-méthylphényl)4,4'-diamine (**TPD**), et le poly(N-vinylcarbazole (**PVK**) [72]. Il convient de noter que le TPD et le NPB sont des matériaux similaires, sauf que leur température de transition vitreuse T_g est différente ($T_g = 60$ °C pour le TPD et $T_g = 95$ °C pour le NPB) [5]. En effet, lorsque la température augmente, la couche de TPD tend à se cristalliser, ce qui peut entraîner la formation de courts-circuits [73]. Donc, pour une meilleure stabilité thermique, il est recommandé de remplacer le TPD par le NPB [5]. La figure II.32 illustre les formules chimiques des matériaux : NPB, TPD et PVK [26].

**Figure II.32** Formules chimiques du PVK, TPD, et NPB [72].

II.8.3 Couche de transport d'électrons (ETL)

Afin de faciliter le déplacement des électrons injectés depuis la cathode vers la couche d'émission, il est nécessaire d'incorporer des matériaux de transport d'électrons (ETL) [18].

Un bon matériau ETL se caractérise par une grande mobilité d'électrons, un niveau LUMO faible (proche de celui de la cathode), et un potentiel d'ionisation élevé.

Le matériau le plus répandu pour assurer le transport d'électrons dans les OLED est le tri(8-hydroxyquinoline) aluminium, ou Alq₃. Ce composé organométallique présente de nombreux avantages, tels qu'une bonne stabilité thermique, une fluorescence verte efficace ($\lambda = 530 \text{ nm}$), ainsi qu'une structure moléculaire facile à synthétiser, ce qui permet d'éviter la formation d'exciplexes à l'interface ETL/HTL (par exemple avec le NPB) [26], [40], [74].

Outre l'Alq₃, d'autres matériaux peuvent jouer le rôle de transporteurs d'électrons. On peut citer, par exemple, le 4,4'-bis(2,2'-diphényl vinylène)-1,1'-biphényl (DPVBi) et le 4,4'-bis(carbazol-Nyl)biphényl (CBP) (figure II.33). Ce dernier, souvent considéré comme un matériau «ambipolaire», constitue un cas particulier, puisqu'il est également utilisé en tant que transporteur d'électrons et couche émettrice (Emitting Layer, EML) [15], [40].

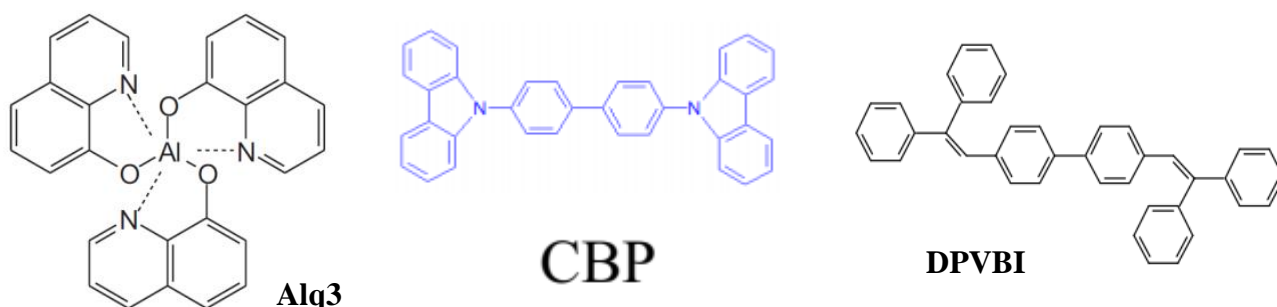


Figure II.33 Structures chimiques de l'Alq₃, du CPB, et du DPVBI [40].

En effet, l'introduction d'une couche émissive (EML) joue un rôle essentiel dans le transport et le confinement des charges, favorisant ainsi une génération efficace des excitons tout en réduisant les pertes par *quenching*.

Pour assurer ce double rôle, le matériau constituant la couche EML doit être soigneusement sélectionné afin d'optimiser l'injection et le transport des charges provenant respectivement de la couche de transport de trous (HTL) et de la couche de transport d'électrons (ETL).

Cela nécessite que les niveaux énergétiques du matériau émissif doivent être compatibles avec ceux des couches adjacentes.

Plus précisément, le niveau HOMO du matériau hôte doit être aligné avec celui de la HTL pour un transfert efficace des trous, tandis que son niveau LUMO doit être proche de celui de la ETL afin de faciliter l'injection et le transport des électrons. Ceci favorise la recombinaison de la charge et la création d'excitons.

Ainsi, un bon matériau EML doit assurer le transport à la fois des trous et des électrons; autrement dit, il doit avoir une bonne mobilité d'électrons (σ_e) et une bonne mobilité de trous (σ_h), avec $(\sigma_e) \approx (\sigma_h)$.

Par ailleurs, le matériau hôte doit également présenter une bonne stabilité chimique afin d'éviter les interactions indésirables avec les couches adjacentes.

Pour résumer, les propriétés les plus importantes d'un bon matériau émissif afin de réaliser une diode organique performante sont les suivantes [75], [76].

- E HOMO (EML) $\sim E$ HOMO (HTL)
- E LUMO (EML) $\sim E$ LUMO (ETL)
- Bonne Stabilité chimique.
- Transport ambipolaire avec $\sigma_e \sim \sigma_h$, en supposant que les taux d'injection sont similaires.

II.8.4 Couches EBL et HBL

Les matériaux HBL (*Hole-Blocking Layers*) et EBL (*Electron-Blocking Layers*) se caractérisent par un niveau HOMO élevé et un niveau LUMO faible [26]. En effet, en fonction de la barrière d'énergie située à l'interface HTL/EML ou EML/ETL, une disposition appropriée de ces matériaux permet de confiner et de bloquer les charges au niveau de la zone active, ce qui améliore le taux de recombinaison radiative (figure II.34) [25], [40].

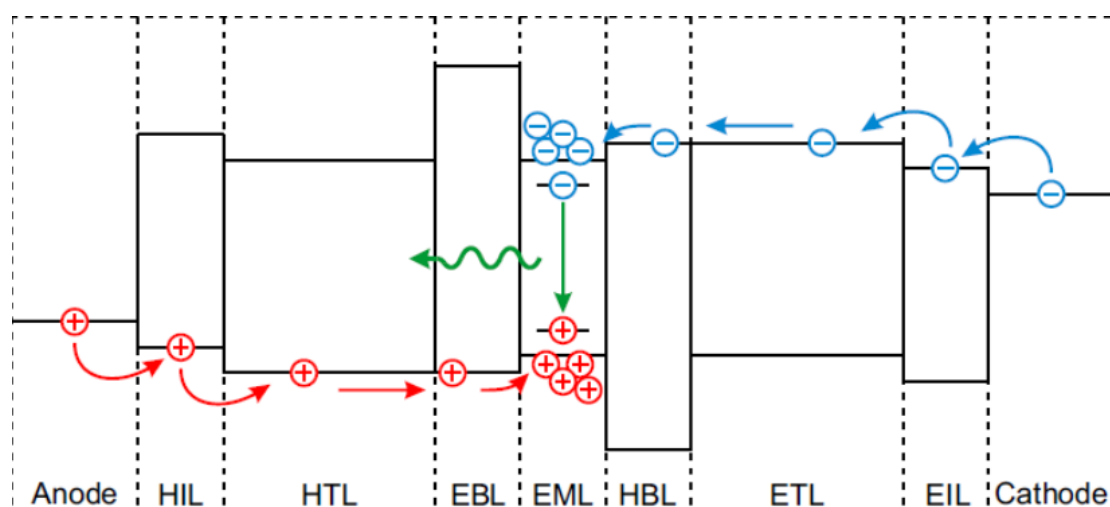


Figure II.34 Diagramme énergétique d'une OLED multicouche [25].

Le matériau HBL le plus couramment utilisé est le BCP (Bathocuproïne). Parmi les matériaux bloqueurs d'électrons (EBL), on peut citer (figure II.35) [77].

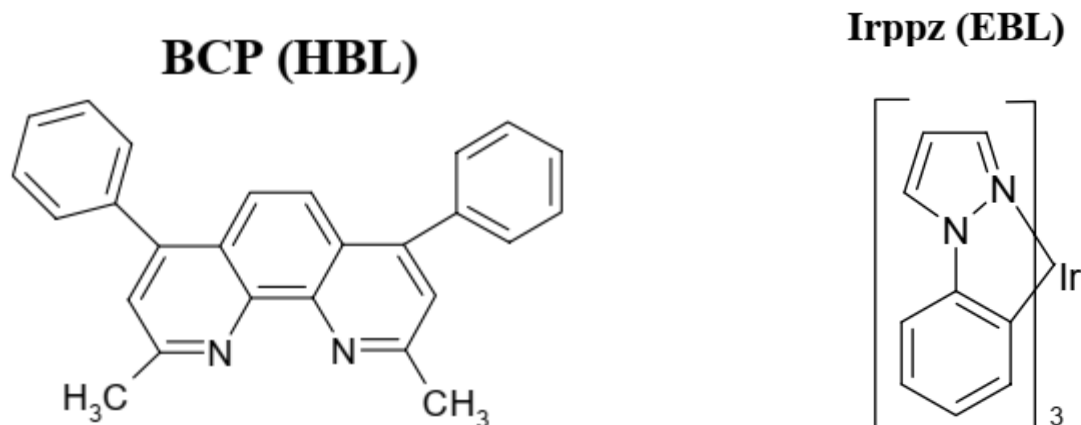


Figure II.35 Formules chimiques du BCP et de l'Irppz [25].

II.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le principe de fonctionnement des OLED. Nous avons également mis en évidence les avancées significatives réalisées dans le domaine des diodes organiques et des matériaux utilisés depuis leur première apparition.

Cependant, la physique des semi-conducteurs organiques (SCO) reste complexe, et l'application des modèles utilisés pour les semi-conducteurs inorganiques n'est pas toujours appropriée.

En effet, les modèles présentés ici permettent néanmoins de décrire les différents mécanismes de fonctionnement d'une diode électroluminescente monocouche.

Nous avons ainsi constaté que les caractéristiques courant-tension (I-V) peuvent être expliquées soit par des processus d'injection au niveau des électrodes — lorsque le courant est limité par l'injection — soit par des modèles où le courant est limité par le volume du matériau.

Par ailleurs, certains phénomènes spécifiques ont été évoqués, tels que la formation de couches dipolaires aux interfaces métal /SCO ainsi que l'influence de la présence de pièges sur la conduction.

Enfin, nous avons présenté les différentes approches visant à améliorer les performances des diodes organiques, notamment via la conception de structures multicouches.

Chapitre 3

Simulation de la structure monocouche

III.1 Introduction

Actuellement, les semi-conducteurs organiques sont intégrés dans un grand nombre de dispositifs, tels que les transistors à couche mince organiques (OTFT), les cellules solaires organiques (OPV), et les diodes électroluminescentes organiques (OLED). L'objectif principal de ce chapitre est l'étude et la caractérisation des diodes organiques monocouches à l'aide du logiciel SILVACO TCAD. En effet, dans la première partie, nous présentons un aperçu global sur cet environnement de simulation, ainsi que la mise en œuvre de ses modules dans le cadre de notre modélisation.

La deuxième partie est consacrée à la définition des structures à simuler, ainsi qu'aux paramètres physiques utilisés. Nous y décrivons également une étude de simulation effectuée à l'aide du module ATLAS du logiciel SILVACO. Les simulations réalisées ont permis d'analyser l'impact de certains paramètres sur les caractéristiques des diodes organiques, tels que le choix des électrodes et des matériaux constitutifs.

Enfin, nous présentons et discutons les différents résultats obtenus à partir de cette modélisation.

III.2 Outil de simulation – TCAD –

La modélisation et la simulation représentent un domaine clé de la recherche scientifique et technologique.

Outre le gain de temps, la simulation numérique permet d'optimiser les coûts engendrés par les essais expérimentaux. Elle permet aux fabricants de circuits microélectroniques (ou fondeurs) de simuler les procédés avant de passer à la phase de réalisation. C'est pourquoi il est essentiel d'utiliser un simulateur numérique.

Les simulateurs TCAD (Technology Computer-Aided Design) sont largement exploités par les entreprises de microélectronique dans les domaines de la recherche, de la conception et de la caractérisation des composants [78].

En effet, ces outils de conception assistée par ordinateur permettent la modélisation des comportements physiques et électriques des composants électroniques, en tenant compte de plusieurs paramètres tels que la géométrie, les types de matériaux utilisés et le profil de dopage. Ils offrent ainsi la possibilité de concevoir et de développer de nouvelles structures dans le but d'optimiser les performances des dispositifs.

De manière générale, les simulateurs TCAD sont constitués de deux parties principales :

- Les simulateurs des procédés technologiques, permettant de reproduire virtuellement les étapes de fabrication des dispositifs, telles que la gravure, le dépôt de couches minces, l'implantation ionique ou encore l'oxydation.
- Les simulateurs de dispositifs électroniques, qui peuvent jouer le rôle d'instruments virtuels de caractérisations pour modéliser le comportement électrique de composants semi-conducteurs tels que les transistors ou les diodes [79].

III.3 Présentation du logiciel TCAD - Silvaco

L'objectif principal de notre thèse est d'étudier les propriétés physiques, électriques et optiques des diodes électroluminescentes organiques (OLED).

Pour ce faire, nous avons utilisé un logiciel de simulation très performant, à savoir, le TCAD-Silvaco. Cet outil nous a permis de concevoir diverses structures de dispositifs, de définir les matériaux utilisés (qu'ils soient à base de polymères ou de petites molécules), ainsi que de caractériser les différents composants électroniques [79].

Mais tout d'abord, il est intéressant de présenter brièvement le simulateur TCAD-Silvaco, ses principaux modules et son principe de fonctionnement.

Silvaco, acronyme de « Silicon Valley Corporation », est une plateforme dédiée à la conception, à la modélisation et à la caractérisation des composants à semi-conducteurs.

Ainsi, le simulateur ATLAS-Silvaco nous offre la possibilité de modéliser et de caractériser des dispositifs à semi-conducteurs en s'appuyant sur les principes physiques et des modèles mathématiques, avant de passer à la phase de réalisation, ce qui permet de réduire les coûts de fabrication. En effet, grâce à cet environnement, plusieurs projets de recherche ont pu être développés, témoignant de son efficacité et de sa fiabilité dans le domaine de la microélectronique [80].

III.3.1 Présentation des modules du simulateur Silvaco

Le logiciel **Silvaco** intègre un ensemble d'outils de simulation interactifs. Ces outils, appelés VWF (Virtual Wafer Fab), permettent la conception et la simulation de la majorité des composants à semi-conducteurs.

L'analyse des résultats obtenus nous aide à développer de nouvelles structures et à améliorer les performances des composants.

Les principaux éléments de La plateforme VWF sont :

- Les outils de simulation
- Les outils interactifs
- Les outils d'automatisation

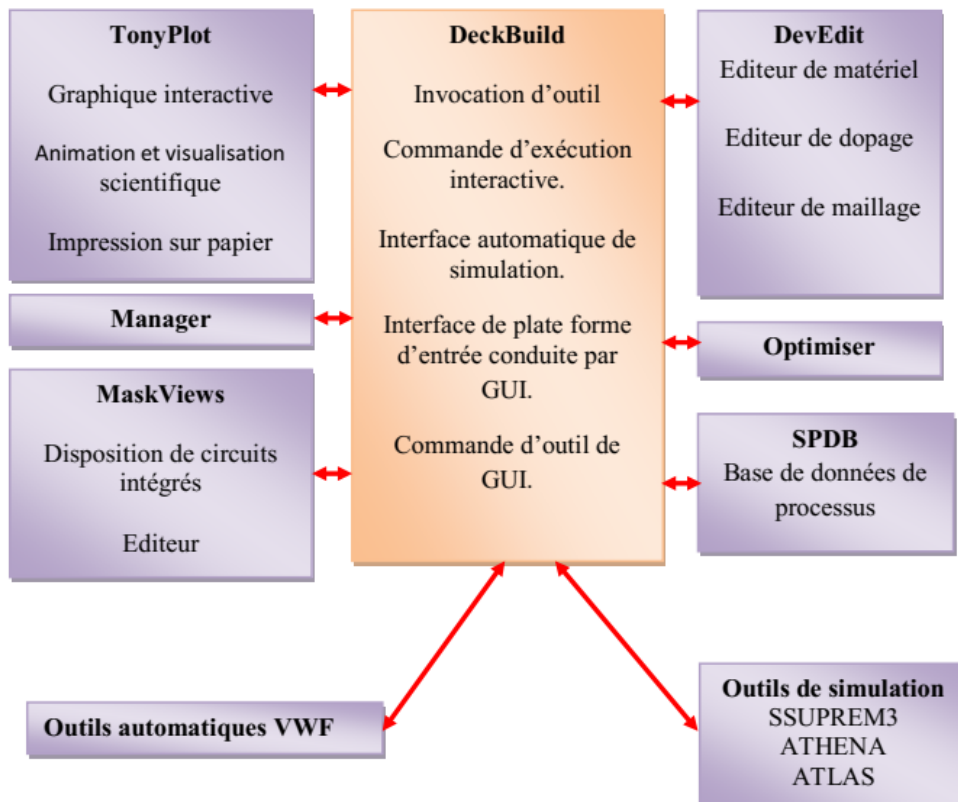


Figure III.1 Modules de la plateforme VWF [78].

III.3.1.1 Outils d'automatisation (Vwf Automation Tools).

Outre la nécessité de disposer de connaissances en simulation, l'étude de composants électroniques exige plusieurs étapes : la conception de la structure, la création des fichiers d'entrée, la compilation du code, l'enregistrement des résultats, puis leur analyse. Afin d'accélérer et d'automatiser l'ensemble de ces processus, il convient de faire appel aux outils d'automatisation intégrés à la plateforme, connus sous le nom de VWF Automation Tools.

L'élément principal de ces outils d'automatisation repose sur une base de données orientée objet, regroupant l'ensemble des données d'entrée et de sortie nécessaires aux simulations. Cette base de données prend en charge deux éléments essentielles : les bibliothèques (libraries) et les fichiers de travail (workspace files).

Ainsi, ces outils d'automatisation utilisent les modules interactifs du simulateur, tels que Deckbuild, Tonyplot, Devedit, entre autres. Cela permet le transfert automatique des données entre les différents outils qui composent l'environnement VWF.

III.3.1.2. Outils interactifs (VWF Interactive Tools).

Les outils interactifs du **Virtual Wafer Fab (VWF)** sont conçus pour être exploités en mode interactif, dans le but de créer un seul fichier d'entrée. Ils offrent un environnement polyvalent pour l'application des outils de CAO à la conception et à la simulation de dispositifs à semi-conducteurs. Cela est accompli en deux étapes [78] :

- L'exploitation de l'interface graphique utilisateur (Graphical User Interface, GUI) du simulateur pour simuler les différents processus de fonctionnement des dispositifs.
- L'intégration de ces modules dans l'environnement des outils d'automatisation pour gérer automatiquement certaines tâches de simulation, telles que la spécification des structures, le maillage et la visualisation des résultats de simulation.

Le schéma fonctionnel présenté en figure III.1 indique les outils interactifs ainsi que leurs relations avec les simulateurs de procédés et de dispositifs.

Les paragraphes suivantes fournissent une brève description des principaux outils interactifs

□ **DECKBUILD** : Ce module constitue l'interface graphique principale des simulateurs TCAD de Silvaco. Il fournit un environnement intégré permettant aux utilisateurs de créer, éditer et exécuter des fichiers d'entrée nécessaires à la simulation.

DeckBuild dispose d'une bibliothèque assez vaste, contenant des centaines d'exemples couvrant les différents aspects technologiques. Il intègre également de nombreux outils, tels que l'interface graphique, l'exécution ligne par ligne et l'affichage des messages d'erreur lors de la compilation du code. Ces fonctionnalités facilitent le développement, le débogage et l'analyse des simulations.

□ **TONYPLOT**: Représente un outil de post-traitement graphique. Il permet de visualiser les résultats de simulation, tels que la structure du dispositif, les caractéristiques électriques et optiques, ainsi que la distribution spatiale de différentes grandeurs physiques dans les diverses régions du composant. Cet environnement offre la possibilité d'afficher ces résultats sous différentes formes (graphiques XY avec axes linéaires et logarithmiques, graphiques de surface et de contour, cartes Smith, etc.).

□ **DevEdit** : Représente un éditeur de structure. Grâce à cet environnement, il est possible d'effectuer plusieurs tâches, telles que la création d'une nouvelle structure, la modification de structures existantes, la génération d'un nouveau maillage et/ou le raffinement de maillages déjà existants. DEVEDIT peut être utilisé de manière autonome via une interface utilisateur graphique (GUI) ou intégré au simulateur DeckBuild.

MASKVIEWS est un éditeur de *layout* destiné à la conception de masques photolithographiques. Il permet de créer, modifier et visualiser les différentes couches nécessaires à la fabrication de dispositifs à semi-conducteurs, en vue de leur intégration dans le processus technologique.

□ **OPTIMIZER** : Cet outil optimise automatiquement les paramètres de la structure pour atteindre précisément la valeur spécifique fixée initialement. Autrement dit, il permet d'ajuster les paramètres d'entrée afin de générer exactement les caractéristiques électriques souhaitées.

□ **MANAGER** : Il s'agit d'un gestionnaire d'applications. Cet environnement constitue un outil élémentaire destiné à gérer les fichiers générés et utilisés par le VWF durant les différentes étapes de simulation.

□ **SPDB** (Semiconductor Process Data Base) : est un module indépendant. Bien qu'il puisse être utilisé de manière autonome, il est également compatible avec l'environnement **DeckBuild**. Cet outil permet d'enregistrer un grand nombre de profils de dopage obtenus à partir de mesures expérimentales, ainsi que les informations représentant les conditions spécifiques dans lesquelles ces expériences ont été réalisées [78].

III.3.1.3 Outils de simulation (VWF Core Tools).

Ces outils permettent de créer les structures des composants en respectant les processus de fabrication des dispositifs, ou de simuler leur comportement électrique. Les principaux modules de simulation sont ATLAS, ATHENA et SSUPREM3.

□ **ATHENA** : Ce module représente un simulateur bidimensionnel (2D) dédié aux procédés technologiques de fabrication des dispositifs à semi-conducteurs. Il permet de modéliser, d'optimiser et de développer virtuellement les différentes étapes de réalisation utilisées dans l'industrie microélectronique, telles que le dépôt de couches minces, l'implantation ionique, la diffusion, l'oxydation, la gravure ou encore la lithographie. Ainsi, il permet de définir des paramètres essentiels pour la conception des dispositifs, tels que les densités de charge et les interfaces au niveau des jonctions.

Le programme de simulation, établi dans l'environnement DeckBuild, définit comme entrée les différentes étapes technologiques et les phénomènes physiques. Les résultats de simulation peuvent ensuite être visualisés à l'aide du module graphique **TonyPlot** [81].

□ **SSUPREM3** : Ce module représente un simulateur unidimensionnel (1D) dédié aux procédés technologiques. Il permet de modéliser les étapes de fabrication des dispositifs à semi-conducteurs dans des configurations simplifiées, tout en offrant des extensions permettant une simulation élémentaire de composants.

□ **ATLAS** : Ce simulateur permet de modéliser et d'analyser les performances de différents dispositifs électroniques, notamment ceux basés sur des matériaux semi-conducteurs. En exploitant ses principaux modes de simulation en deux et trois dimensions (2D et 3D), il est possible de modéliser les structures des dispositifs et de caractériser leur comportement électrique.

Dans le cadre de notre étude, consacrée à la modélisation des diodes organiques, le module **ATLAS** a constitué l'outil principal de simulation. Une présentation détaillée de ce simulateur sera développée dans la section suivante [78].

III.4 Présentation d'ATLAS

Le simulateur ATLAS se compose de deux parties :

- Une partie dédiée à la résolution des équations différentielles, en exploitant des méthodes numériques telles que la discrétisation et l'intégration.
- Une partie réservée aux modèles physiques décrivant le comportement des dispositifs.

III.4.1 Entrées et sorties du programme ATLAS

La figure III.2 illustre les entrées et les sorties du simulateur ATLAS. La mise en œuvre d'une simulation dans cet environnement repose sur l'utilisation de deux fichiers principaux :

- Un **fichier de commande**, qui contient les instructions de simulation et les paramètres physiques ;
- Un **fichier de structure**, qui décrit la géométrie du dispositif, les matériaux utilisés et les conditions aux limites.

Lors de son exécution, le simulateur ATLAS génère trois types de fichiers de sortie:

- Le premier est appelé « Runtime »; il permet de suivre la progression de la simulation, d'identifier d'éventuelles erreurs et d'afficher des messages d'avertissement.
- Le second type de fichier est le fichier « log ». Ce fichier enregistre toutes les données issues de la caractérisation électrique du composant simulé.
- Le dernier fichier de sortie est le « fichier de solution », qui contient les valeurs numériques des variables de solution à un instant donné de la simulation.

Il est possible de visualiser le **fichier log** et le **fichier de solution** à l'aide de l'outil **TonyPlot**.

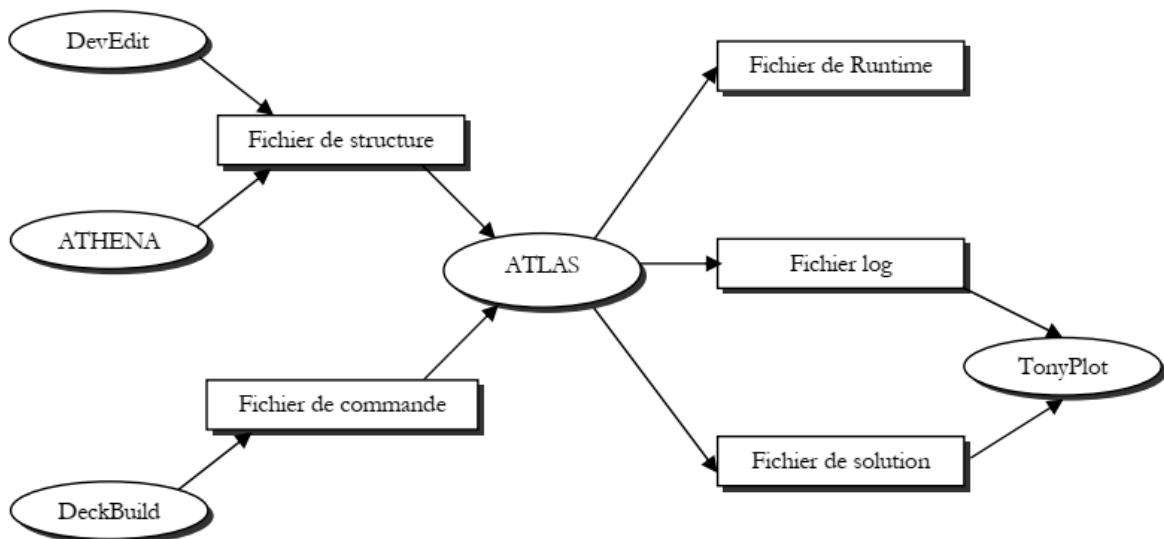


Figure III.2 Représentation des entrées et des sorties du module ATLAS [78].

III.4.2 Commandes dans un programme ATLAS

Nous présentons ci-après un aperçu des principales commandes utilisées dans un programme ATLAS. Il convient de souligner que l'ordre d'exécution des groupes de commandes doit être strictement respecté; dans le cas contraire, l'exécution du programme sera interrompue et un message d'erreur s'affichera. Par conséquent, le script ne s'exécutera pas correctement.

Un programme ATLAS se structure généralement en cinq groupes de commandes (voir tableau III.1).

Tableau III.1 Les principales commandes utilisées dans un programme ATLAS

<i>Groupes</i>	<i>Commandes</i>
1. Spécification de la structure	<ul style="list-style-type: none"> ▪ MESH ▪ REGION ▪ ELECTRODE ▪ DOPING
2. Spécification des modèles de couches	<ul style="list-style-type: none"> ▪ MATERIAL ▪ MODELS ▪ CONTACT ▪ INTERFACE
3. Sélection de la méthode numérique	<ul style="list-style-type: none"> ▪ METHOD
4. Spécification des solutions	<ul style="list-style-type: none"> ▪ LOG ▪ SOLVE ▪ LOAD ▪ SAVE
5. Analyses des résultats	<ul style="list-style-type: none"> ▪ EXTRACT ▪ TONYPLOT

1. Spécification de la structure

La première étape du processus de simulation consiste à définir la structure du dispositif. La conception comporte quatre phases : l'établissement d'un maillage adéquat, la désignation des régions, le choix des électrodes et la définition des éventuels dopages.

- **La commande « MESH »** (définition du maillage) :

L'opération de maillage permet de discrétiser la structure simulée en éléments finis, généralement de forme triangulaire. Cette étape permet de résoudre numériquement les équations avec une bonne précision.

Il est important de noter que, pour obtenir des solutions très précises, un maillage fin est nécessaire. Toutefois, cela implique un temps de calcul relativement long. Il convient donc de trouver un compromis entre la précision des résultats et le temps de calcul.

- **Commande « REGION »** (définition des régions) :

Une fois le maillage défini, l'étape suivante consiste à spécifier les différentes régions qui constituent le dispositif, leurs dimensions (exprimées en micromètres), ainsi que les matériaux utilisés pour chacune d'elles.

- **Commande « ELECTRODE »** (définition des électrodes)

A l'aide de cette commande, il est possible de définir les différents contacts du dispositif, tels que l'anode et la cathode, en précisant leur position, leurs dimensions et les métaux utilisés (comme le cuivre, l'argent ou l'or).

- **Commande « DOPING »** (définition des dopages) :

Le dernière étape de la définition structurelle consiste à introduire les profils de dopage, qui peuvent être de type n ou p. Cette commande permet de spécifier non seulement le type et la concentration des dopants, mais aussi leur profil de distribution spatiale (par exemple : uniforme, gaussien, exponentiel, etc.).

2. Spécification des modèles physiques

Une fois la structure du dispositif définie, la deuxième phase consiste à désigner les modèles physiques et à définir les propriétés des matériaux utilisés. Cette procédure comporte quatre étapes principales :

- **MATERIAL** : Permet de définir les paramètres physiques des différents matériaux constituant la structure simulée. Atlas dispose de valeurs de paramètres définis par défaut pour les matériaux standard.
- **MODELS** : Cette commande permet de décrire les processus physiques (injection, conductivité, recombinaison, etc). De manière générale, la sélection d'un modèle physique dépend des matériaux choisis pour la simulation.
- **CONTACT** : Définir les propriétés physiques des électrodes utilisées telles que la résistivité et le travail de sortie.
- **INTERFACE** : Cette commande permet de définir les paramètres d'interface au niveau des frontières entre les régions. Ces paramètres s'appliquent aussi aux nœuds situés près de contacts.

3. Sélection de la méthode numérique

METHOD

Pour résoudre les systèmes d'équations mathématiques, Atlas exploite plusieurs méthodes numériques. Parmi celles-ci, on peut citer la méthode de Newton et la méthode de Gummel.

La méthode de Newton implique la résolution itérative de l'ensemble du système, qui englobe les équations différentielles décrivant le fonctionnement du dispositif. En revanche, dans la méthode de Gummel, le système global est divisé en trois équations différentielles. Ces sous-systèmes sont résolus de manière itérative, les uns après les autres, jusqu'à l'obtention d'une convergence des solutions. L'avantage principal de cette méthode par rapport à celle de Newton est sa capacité à diminuer la taille des matrices à résoudre, ce qui peut potentiellement réduire le temps nécessaire aux calculs [78].

4. Spécification des solutions

Après avoir validé le choix de la méthode numérique utilisée, l'étape suivante consiste à déterminer les solutions. Pour cela, il faut utiliser les commandes : LOG, SOLVE, LOAD, et SAVE.

LOG : Cette commande permet d'enregistrer toutes les caractéristiques électriques de la simulation ainsi que les paramètres spécifiés par la commande PROBE dans un fichier de type "log".

SOLVE : L'instruction SOLVE permet d'obtenir une solution pour un intervalle de points de polarisation.

LOAD : Grâce à cette instruction, il est possible de charger des solutions précédentes à partir d'un fichier, lequel représente l'étape initial pour d'autres points de polarisation.

SAVE: En utilisant cette commande, il est possible d'enregistrer les informations correspondantes à la structure simulée telles que les régions, le maillage, les électrodes et le dopage, dans un fichier de sortie. Il faut préciser que lorsque la commande **SAVE** est précédée par la commande **SOLVE**, toutes les données électriques issues de la solution précédente sont sauvegardées.

5. Analyse des résultats

Une fois la solution déterminée, les différentes informations enregistrées peuvent être visualisées sous une forme graphique. Pour cela, il faut utiliser les commandes **EXTRACT** et **TONYPLOT**.

EXTRACT : Cette commande est utilisée afin d'extraire avec précision les valeurs des paramètres stockés dans les fichiers de type ".log" et ".str".

TONYPLOT: L'affichage graphique des données est effectué via la commande « TonyPlot ».

III.5 Procédure de simulation sous Silvaco

Les modélisations réalisées dans le cadre de cette thèse ont été effectuées principalement à l'aide du simulateur ATLAS.

En effet, l'exploitation des modèles physiques qu'il intègre permet une meilleure compréhension du fonctionnement des dispositifs, tout en offrant la capacité de prédire les caractéristiques des composants [82].

La simulation se compose de deux étapes principales : la conception de la structure et la résolution numérique.

La conception de la structure comprend la définition des régions, le maillage, les profils de dopages de différents régions ainsi que le choix des électrodes.

La résolution numérique comporte la sélection des modèles physiques à appliquer et des méthodes de calcul numérique exploitées par le simulateur pour obtenir les caractéristiques des dispositifs.

Les étapes de simulation nécessaires à la modélisations des diodes organiques sont représentées dans la figure III.3.

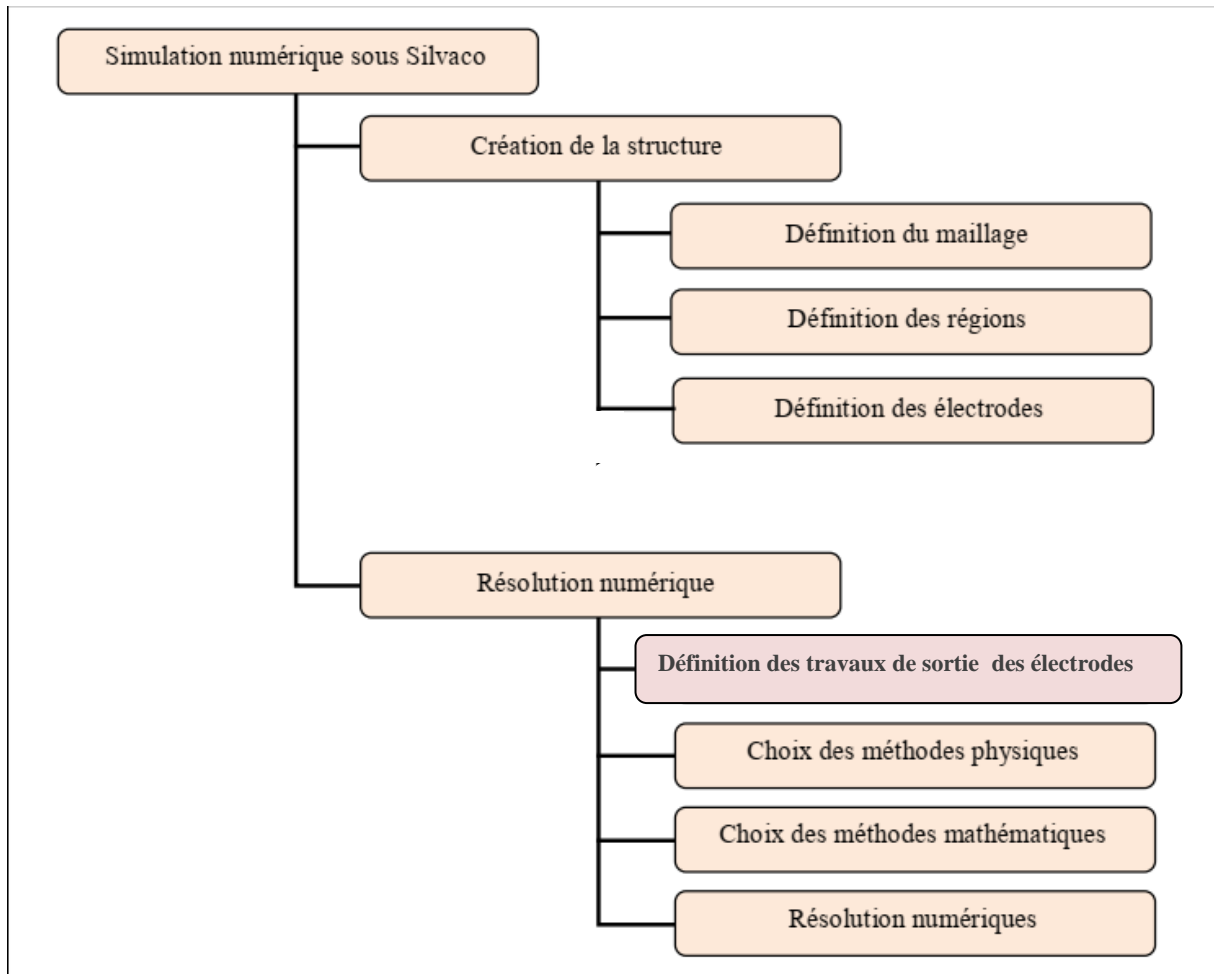


Figure III.3 Schéma de la procédure de simulation numérique réalisée sous Silvaco [79].

1- La première étape de la création de la structure consiste à définir le maillage spatial. L'environnement ATLAS repose sur un maillage triangulaire non structuré, qui peut être adapté et raffiné à l'aide d'instructions spécifiques. Ensuite, les différentes régions sont attribuées à des matériaux, en accord avec la structure du dispositif à simuler.

2- Après avoir défini la structure, l'étape suivante consiste à spécifier les interfaces entre les couches homogènes. Ces interfaces correspondent souvent à des discontinuités d'énergie au niveau des niveaux HOMO et LUMO, jouant un rôle similaire aux bandes de valence et de conduction dans les semi-conducteurs classiques

Ainsi, ATLAS permet de modéliser les processus physiques aux interfaces, en intégrant les mécanismes d'émission thermionique et de tunnel. Pour ce faire, il suffit de spécifier l'instruction «**INTERFACE**» avec les paramètres «**THERMIONIC**» et «**TUNNEL**».

Il existe plusieurs façons d'attribuer des caractéristiques à une interface particulière, notamment en utilisant les paramètres géométriques **X.MIN**, **X.MAX**, **Y.MIN** et **Y.MAX**.

3- Ensuite, il est nécessaire de fixer les travaux de sortie des électrodes à des valeurs appropriées par rapport aux niveaux LUMO et HOMO des matériaux organiques. Cela se fait à l'aide de l'instruction **CONTACT**, où le travail de sortie est spécifié avec le paramètre **WORKF**.

4- Les niveaux d'énergie LUMO et HOMO représentent des paramètres clés dans la simulation des dispositifs organiques. Pour les définir, il faut utiliser les paramètres **AFFINITY** (affinité électronique) et **EG300** (énergie de bande interdite à 300 K) dans la section **MATERIAL**.

5- Pour modéliser correctement les mécanismes de transport, de recombinaison et d'émission, il est essentiel de prendre en considération l'existence des pièges et des défauts dans les matériaux organiques.

Ces états localisés dans la bande interdite peuvent être spécifiés à l'aide des commandes **ODEFFECTS** (défauts dans le volume) et **OINTDEFFECTS** (défauts localisés aux interfaces).

- **OINTDEFFECTS** permet d'activer le modèle de défauts localisés aux interfaces dans les matériaux organiques. elle permet également de définir les valeurs des paramètres physiques tels que les sections efficaces de capture des électrons et des trous.
- La commande **ODEFFECTS** est utilisée pour spécifier la distribution des états d'énergie de pièges dans le volume des matériaux organiques, en tenant compte de leur densité et de leur position dans la bande interdite.

6- Par la suite, il est important d'activer la modélisation de mobilité selon le mécanisme de Poole-Frenkel dans les composants organiques. Cette modélisation doit être couplée au **modèle de recombinaison de Langevin**, qui est essentiel pour représenter l'interaction entre les porteurs de charge et les excitons de type singulet.

Pour activer ces modèles, il suffit d'utiliser respectivement les commandes **PFMOB**, **LANGVIN** et **SINGLET** dans la section **MODEL**.

Une fois la simulation achevée, l'affichage des résultats (courbes ou valeurs mesurées) est effectué à l'aide du module « TonyPlot » [78].

III.6 Etude et modélisation des OLED monocouches

Dans cette partie, les effets de certains aspects technologiques, tels que le choix des SCO actifs et des métaux utilisés pour les électrodes, sur les caractéristiques et les performances des OLED sont analysés.

En effet, les mesures les plus importantes à effectuer sont, a priori, les caractéristiques de type courant-tension-luminance.

Ces études permettent d'exploiter les modèles de conduction afin de mieux comprendre les processus d'injection, de transport et de recombinaison des porteurs de charge.

Ces investigations ont d'abord porté sur des structures monocouches, réalisées à base d'un matériau à petites molécules (Alq_3) et d'un polymère (MEH-PPV). Les différents modèles d'injection et de transport exploités dans le cadre de cette modélisation ont été détaillés dans le chapitre précédent [78].

III.7 Simulation de structures monocouches

Lors de l'étude des OLED, les principaux paramètres sont les niveaux d'énergie HOMO et LUMO des matériaux organiques, les épaisseurs des couches ainsi que la mobilité des porteurs de charge.

Le tableau III.2 résume les valeurs des paramètres utilisés dans la simulation d'une structure monocouche.

Cependant, dans la littérature, nous constatons une certaine disparité des valeurs utilisées telles que les potentiels d'extraction des électrodes et la position des niveaux HOMO et LUMO de l' Alq_3 . Ceci permet d'expliquer la diversité des résultats obtenus [5].

Tableau III.2 Les paramètres utilisés dans la simulation

Paramètres	Structure MEH PPV	Structure Alq3
layer thickness (nm)	65	200
Electron Affinity (eV)	2.8	3
Band gap (eV)	2.1	2.8
Hole mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	0.5×10^{-4}	1.9×10^{-8}
Electron mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	0.5×10^{-5}	1.9×10^{-6}
Relative permittivity	3.0	3
Temperature (K)	300	300
Richardson constant (A cm^{-2})	120	120
Doping concentration of acceptors (cm^{-3})	1×10^{15}	0
Doping concentration of donors (cm^{-3})	0	1×10^{18}
N_C the effective density of states for electrons (cm^{-3})	2.5×10^{19}	1×10^{21}
N_V the effective density of states for holes (cm^{-3})	2.5×10^{19}	1×10^{21}
the singlet radiative decay lifetime (s)	1×10^{-9}	15×10^{-9}
Exciton diffusion length (cm)	1×10^{-6}	10×10^{-7}
Al work function (eV)	4.4	
Ca work function (eV)	2.9	
ITO Work function (eV)	4.7 - 5	

III.7.1 Structure PLED

Le poly-(phénylène vinylène)-PPV est un polymère conjugué dont la structure moléculaire se situe entre celle du polyacétylène et des polymères aromatiques et hétéro aromatiques. Il présente ainsi un état fondamental non dégénéré [83].

La famille des PPV est très vaste, car il est possible de synthétiser de nombreux dérivés via l'ajout des groupements de substitution au motif de base. Parmi ces polymères dérivés du PPV, on trouve notamment le poly [2-méthoxy-5-(2'-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MEH-PPV) [22], [84].

Ce polymère, soluble dans des solvants organiques, peut être utilisé dans la réalisation de dispositifs optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes, les cellules photovoltaïques et les écrans d'affichage [85], [86].

Tableau III.3 Les paramètres expérimentaux du PPV [2]

		PPV	
E_g (énergie de gap) (eV)		2.7	
Domaine d'absorbance (nm)		200 à 520	
Transition d'absorption (eV)	T1	2.7	
	T2	3.7	
	T3	6	
Gamme d'émission (nm)		480 à 700	
Maximum de PL (nm)		550	
Pics caractéristiques de photoluminescence	S0	520	
	S1	550	
	S2	600	
Température de dégradation		550	
Application		OLED, OPV....	

III.7.2 Structure anode/MEH-PPV/cathode

La première structure étudiée est une PLED monocouche dont le matériau qui constitue la couche émissive est le (2-méthoxy-5(2'-éthyl)hexoxy-phénylènevinylène) (MEH-PPV). Cette couche organique est comprise entre une anode transparente (généralement en oxyde d'étain et d'indium, ITO) afin de permettre l'extraction de la lumière, et une cathode métallique, telle que le calcium(Ca) ou l'aluminium (Al) (voir figure III.4) [2], [87].

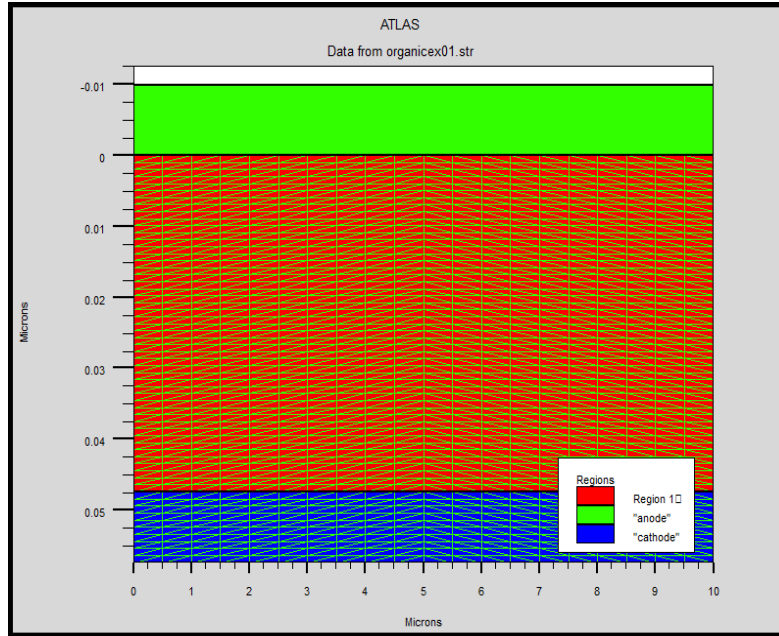


Figure III.4 Structure de PLED

III.7.3 Analyse des résultats

Dans cette section, nous nous intéressons à l'analyse des caractéristiques **courant-luminance-tension** (I-L-V) d'une PLED bipolaire, en exploitant les modèles de conduction limités par l'injection ou par le transport en volume.

Afin de mieux appréhender le comportement électrique global du dispositif, il est toutefois judicieux, dans un premier temps, de simuler des structures unipolaires (à porteurs majoritaires d'électrons ou de trous uniquement) et d'analyser les résultats obtenus en s'appuyant sur les modèles théoriques présentés dans le chapitre II [26].

III.7.3.1 Structure tous trous

La figure III.12 illustre la structure d'une PLED unipolaire à trous : **ITO/MEH-PPV/Al**. Ce type de structure est obtenu en utilisant une cathode qui possède un travail de sortie élevé, comme l'aluminium (4.1 eV), le magnésium (3.8 eV) ou l'or (5 eV), afin de favoriser l'injection des trous et de limiter celle des électrons.

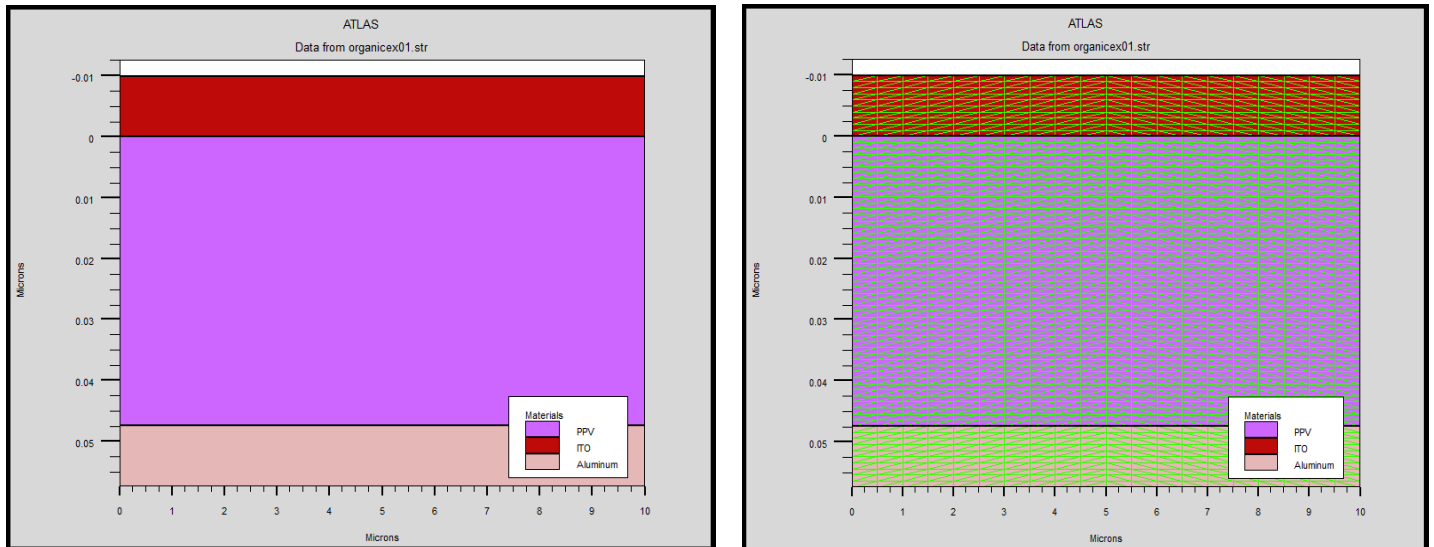


Figure III.5 Structure de ITO/MEH-PPV/Al avec maillage

III.7.3.1.1 Caractéristiques électriques d'une structure ITO/MEH-PPV/Al

La première étape pour générer de la lumière dans les diodes organiques est l'injection des électrons et des trous [40].

Dans cette structure PLED monocouche, le courant généré est de nature unipolaire. Dans ce cas, la conduction est principalement assurée par les trous injectés depuis l'ITO.

Ce modèle permet d'étudier le mécanisme de transport dans les diodes organiques unipolaires et de déterminer l'expression de la densité de courant. Le schéma énergétique correspondant à cette structure est illustré dans la figure III.6 [26].

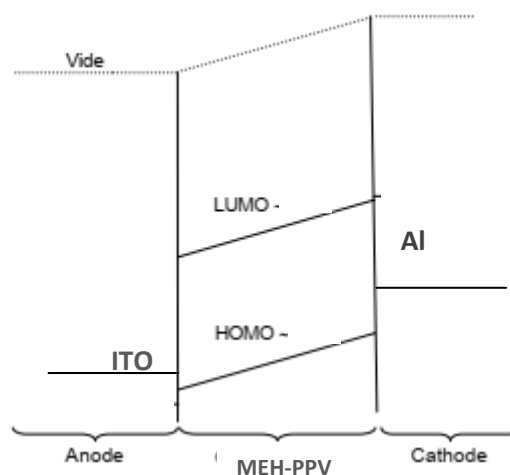


Figure III.6 Diagramme de bande d'une structure ITO/MEH-PPV/Al polarisée [87].

L'injection des charges dans le polymère constitue une étape indispensable pour former les excitons et générer la lumière. C'est pourquoi le choix des matériaux d'électrodes représente un facteur critique à considérer en premier lieu.

En particulier, l'efficacité de l'injection des électrons dépend principalement de l'écart énergétique entre le travail de sortie de la cathode et le niveau LUMO du polymère électroluminescent (dans le cas du MEH-PPV, LUMO = 2,8 eV).

Dans le cas d'une cathode en aluminium, dont le travail de sortie est de 4.4 eV, la barrière énergétique à franchir pour l'injection d'électrons vers le niveau LUMO du polymère (situé à 2,8 eV) est relativement élevée, de l'ordre de 1,6 eV. Cette barrière importante réduit significativement le nombre d'électrons injectés dans la couche organique.

En revanche, le travail de sortie de l'anode en ITO est de 4,7 eV, tandis que le niveau HOMO du dérivé du PPV est de 4,9 eV [88]. De ce fait, la hauteur de la barrière d'énergie à franchir pour l'injection de trous est faible (d'environ 0,2 eV). Cette faible barrière favorise l'injection de charges positives, conférant ainsi un caractère ohmique au contact ITO/MEH-PPV.

Ceci signifie que les trous représentent les porteurs majoritaires et la conduction électrique dans le polymère étudié est dominée par leur transport. Par conséquent, nous pouvons constater que le courant qui traverse la diode organique est principalement assuré par le transport de trous. Ce courant unipolaire est limité par la charge d'espace (SCLC) [87].

Dans ce régime, le courant est contrôlé par l'accumulation de charges mobiles dans la couche organique, compensée par la contre-charge injectée depuis la cathode.

Ainsi, pour cette structure, il y a une accumulation de charges au niveau du contact non ohmique, ce qui provoque une augmentation significative du champ électrique à l'interface cathode/polymère.

Par conséquent, la densité de courant ne suit plus la loi de Child, mais plutôt la loi SCLC, car la mobilité des porteurs dépend du champ électrique et suit le modèle de Poole-Frenkel [26].

Le tracé de la caractéristique courant-tension de la structure ITO/MEH-PPV/Al est représenté dans la figure III.7.

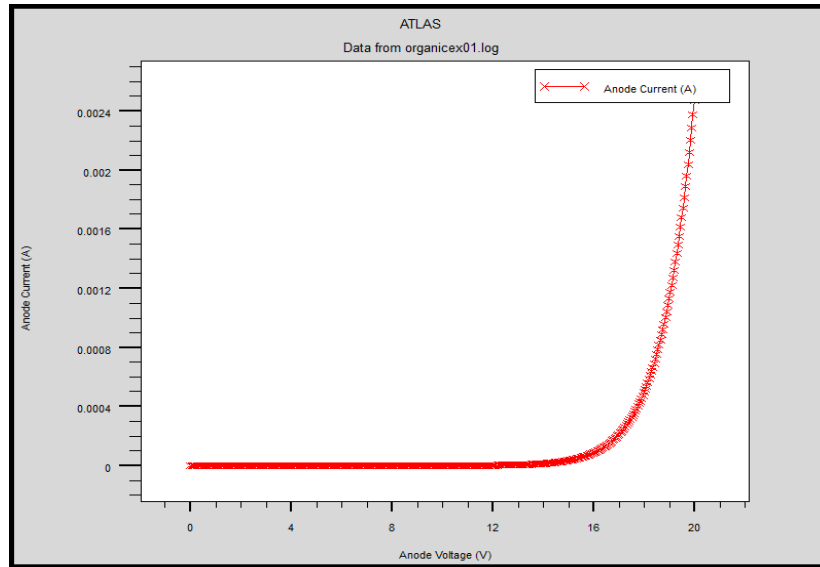


Figure III.7 Variation du courant en fonction de la tension appliquée pour une structure tous trous ITO/MEH-PPV/Al.

III.7.3.1.2 Effets de l'épaisseur de la couche polymère

Après avoir franchi la barrière d'énergie formée à l'interface électrode/polymère, les charges injectées peuvent circuler dans la couche organique sous l'effet du champ électrique.

Cependant, un phénomène lié au volume (*bulk*) du matériau organique peut limiter ce transfert de charge. Il est donc très intéressant d'étudier l'effet de l'épaisseur de la couche organique sur les caractéristiques I-V et L-V.

Les figures III.8 et III.9 présentent respectivement les caractéristiques I-L-V de PLED de type : ITO/MEH-PPV/Al simulées pour différentes épaisseurs de MEH-PPV : 45 nm, 47.5 nm et 50 nm.

Le tracé I-V illustre bien que plus la couche du polymère est épaisse, plus la tension de seuil de la diode organique est élevée [87].

Quantitativement, nous obtenons des tensions de fonctionnement de l'ordre de 15 V, 16 V et 17 V pour des épaisseurs respectives de 45 nm, 47.5 nm et 50 nm [26].

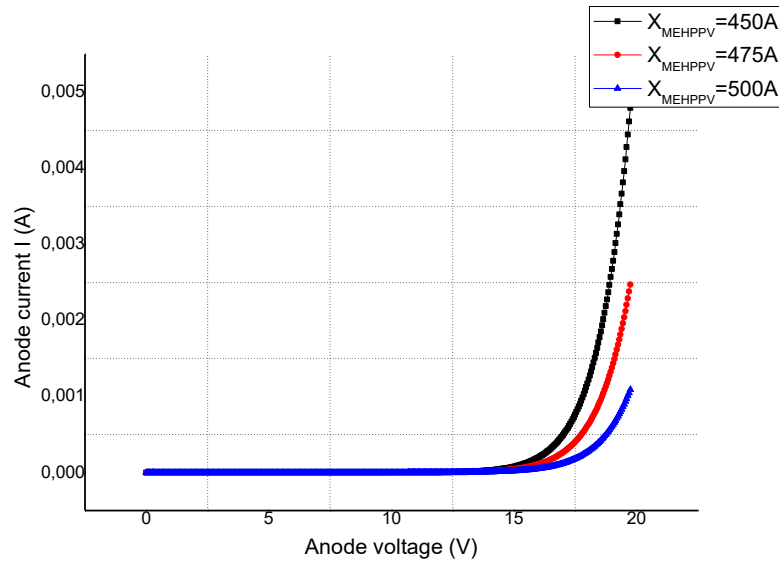


Figure III.8 Influence de l'épaisseur du polymère sur les caractéristiques I-V pour la structure ITO/MEH-PPV/Al.

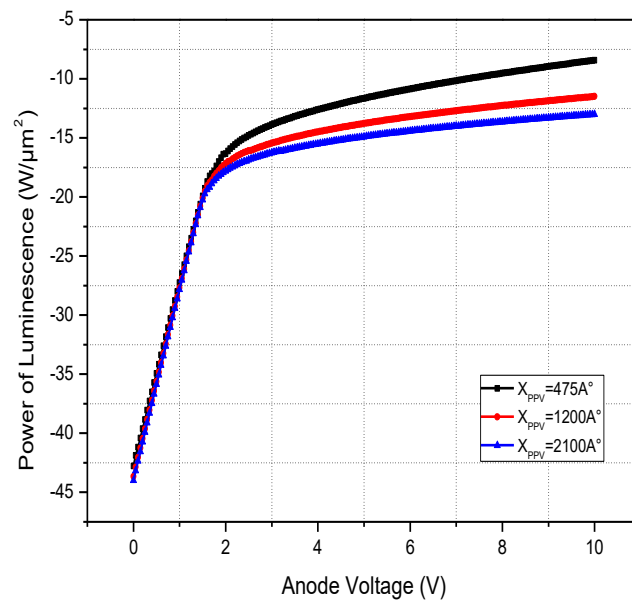


Figure III.9 Courbes L-V pour différentes épaisseurs de MEH-PPV.

Ainsi, pour cette structure, il est nécessaire d'appliquer des tensions relativement élevées afin d'obtenir des courants significatifs.

Par conséquent, l'augmentation de l'épaisseur de la couche polymère entraîne une diminution des courants injectés ainsi que de la luminance émise [87].

III.7.3.2 Structure "tous électrons"

Pour cette structure, l'étude porte exclusivement sur le transport des charges au niveau de la bande LUMO du MEH-PPV. Pour ce faire, il est nécessaire d'une part d'empêcher l'injection de trous, et d'autre part de favoriser l'injection d'électrons. Cela est réalisé en remplaçant l'anode (initialement en ITO) et la cathode (en aluminium) par une électrode ayant un faible travail de sortie, tel que le calcium (Ca), dont le travail de sortie est de 2,9 eV [87].

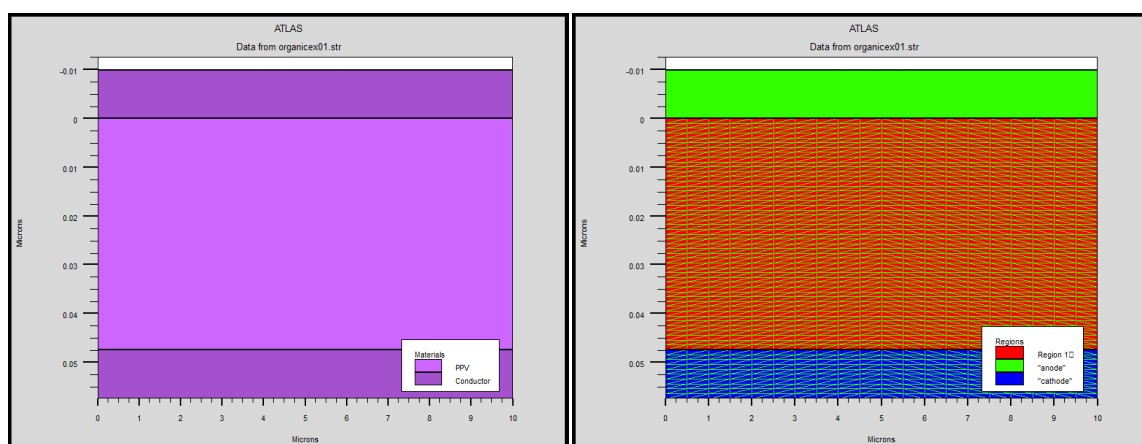


Figure III.10 Structure tous électrons Ca/MEH-PPV/Ca.

La figure III.11 représente les caractéristiques I-V pour la structure Ca/MEH-PPV/Ca. Bien que des tensions relativement élevées soient appliquées, les courants obtenus restent faibles, (1.4 mA à 20 V). Ce comportement traduit une injection d'électrons peu efficace ainsi qu'une limitation du transport liée à la présence de pièges profonds dans le matériau organique.

Le régime de conduction observé dans cette configuration est de type **Trap-Controlled Limited Current (TCLC)**, caractérisé par une forte dépendance du courant au champ électrique, et une distribution exponentielle des états pièges dans la bande interdite. Ces états agissent comme des centres de piégeage coulombiens, influençant significativement la mobilité et la densité des porteurs dans la couche active [87].

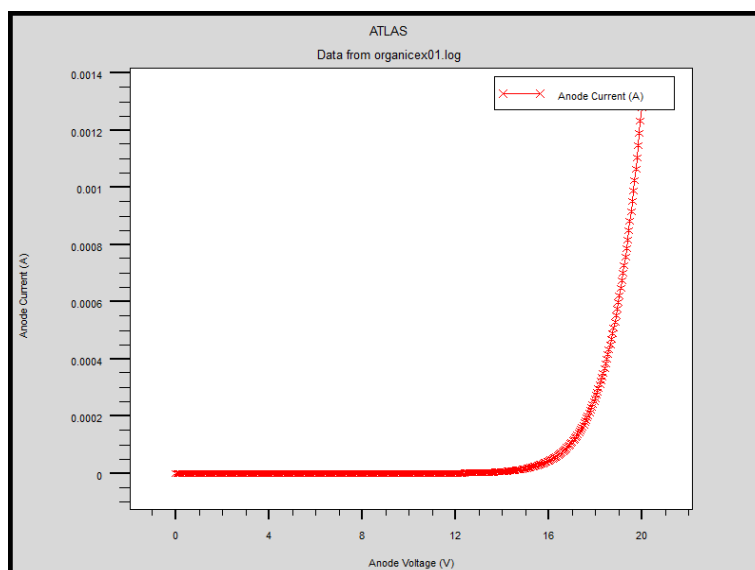


Figure III.11 Caractéristique I-V pour une structure tous électrons : Ca/MEH-PPV/Ca.

Ainsi, en comparant les valeurs de courant observées avec celles issues de la structure ITO/MEH-PPV/Al de même épaisseur (figure III.7), nous notons que ces courants sont relativement faibles.

Cette diminution s'explique par l'écart énergétique trop important entre le travail de sortie de l'anode en Calcium ($W_F = 2.9$ eV) et le niveau HOMO du MEH-PPV (4.9 eV).

Il est donc très peu probable que les trous puissent franchir cette barrière de potentiel. Cette réduction significative de l'injection de trous influe négativement sur le processus d'injection et, par conséquent, sur les performances de ce type de structure [87].

III.7.3.3 Modèles électriques des PLEDs bipolaires

Dans les diodes organiques bipolaires, les électrons et les trous sont injectés respectivement depuis la cathode et l'anode. Ces électrodes forment des contacts ohmiques avec le polymère émissif.

Cet effet est obtenu en ajustant l'écart entre l'affinité électronique du matériau (niveau LUMO) et le travail de sortie de la cathode d'une part, et entre le potentiel d'ionisation (niveau HOMO) du matériau et le travail de sortie de l'anode, d'autre part.

Cette adaptation des interfaces électrode/polymère facilité simultanément le processus d'injection des électrons et des trous [26].

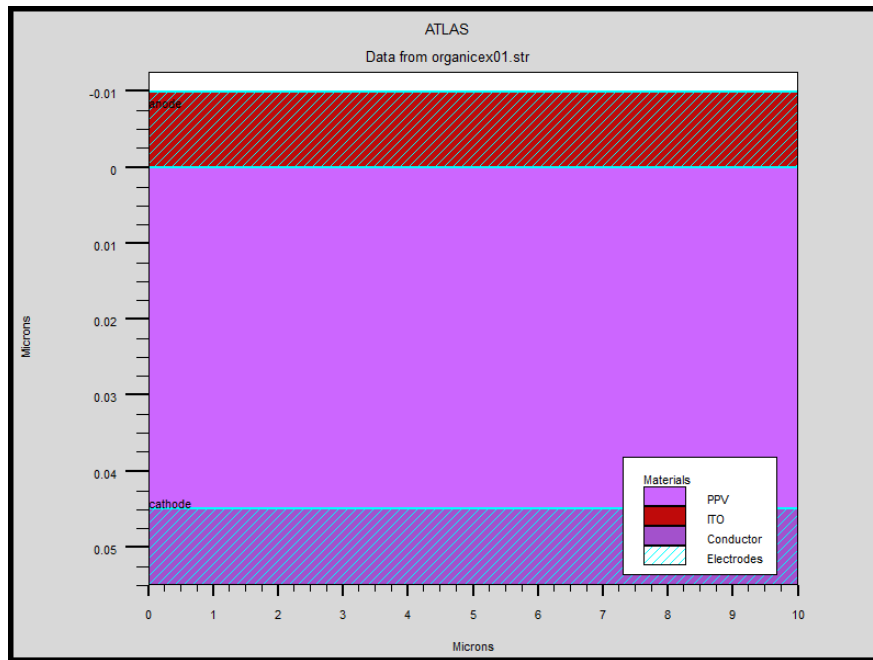


Figure III.12 Structure ITO/MEH-PPV/Ca.

Pour cette structure, lorsque la tension appliquée est inférieure à la tension de bande plate V_{bp} , le champ électrique interne s'oppose au déplacement des charges injectées par les deux électrodes. Aussi, les écarts énergétiques entre la cathode et le niveau HOMO du polymère pour les trous, ainsi qu'entre l'anode et le niveau LUMO du MEH-PPV pour les électrons, sont de l'ordre de 2 eV [87].

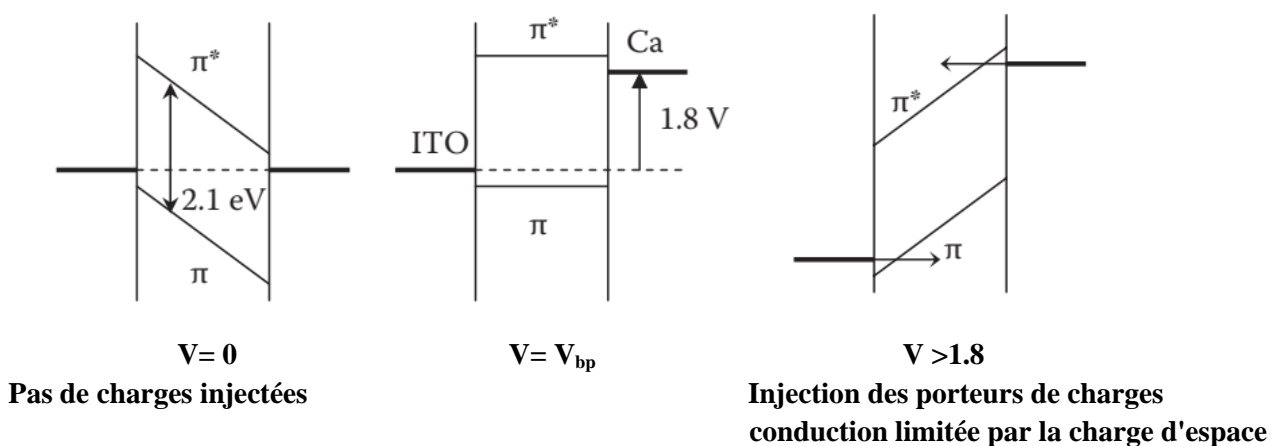


Figure III.13 Diagramme énergétique de la structure ITO/MEH-PPV/Ca [89].

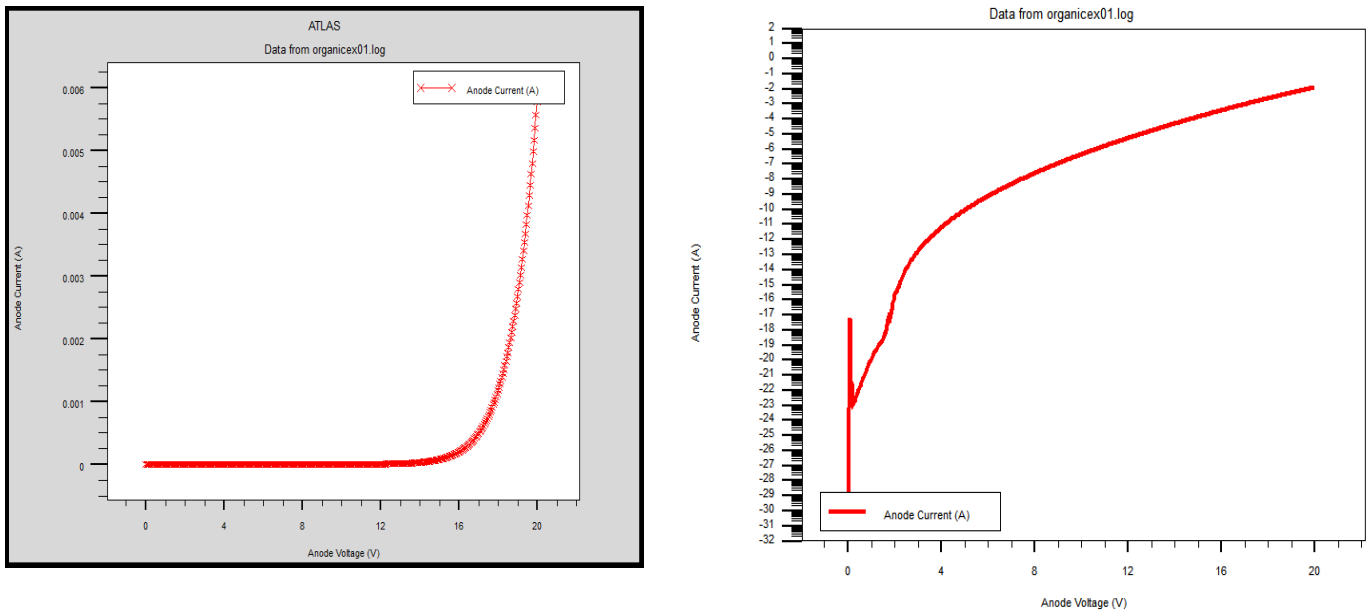


Figure III.14 Caractéristique I-V pour ITO/MEH-PPV/Ca.

Comme dans les sections précédentes, nous exploitons les mêmes modèles de conduction pour analyser la courbe I-V.

Dans cette structure mixte ITO/MEH-PPV/Ca, les hauteurs des barrières énergétiques sont inférieures à 0,3 eV. Cette configuration assure un contact quasi-ohmique entre les électrodes et le polymère. Dans ce cas, l'injection des porteurs aux interfaces ne constitue pas un facteur limitant.

Par conséquent, la limitation du courant est due principalement au transport de charges dans le volume du matériau organique.

Nous identifions trois plages de tensions distinctes notées **I**, **II** et **III** [87].

Pour des tensions inférieures à la tension de seuil, le champ électrique à l'intérieur du matériaux s'oppose au déplacement de trous injectés par l'ITO ainsi qu'à celui des électrons injectés par la cathode en calcium. Dans ces conditions, la densité de charges injectées reste faible comparée à la densité des porteurs générés thermiquement [26].

De ce fait, les courants générés sont assez faibles et le régime établi est dit régime ohmique, où le courant est proportionnel à la tension appliquée.

Le domaine **II** se caractérise par une forte augmentation du courant dans la diode organique. En effet, pour des tensions appliquées légèrement supérieures à la tension de seuil, les charges injectées sont piégées sur des sites situés dans la bande interdite du matériau organique

(MEH-PPV). Dans cet intervalle de tension, le processus de transport est limité par la présence de pièges [87].

Lorsque le champ électrique E généré devient suffisamment intense pour diminuer la barrière de potentiel (W), telle que définie par l'équation III.1, les porteurs sont alors capables de franchir plus facilement cette barrière et de poursuivre leur mouvement à travers la couche organique. Par conséquent, la diode organique devient conductrice, avec l'apparition de la luminescence [87].

$$W = \Phi_p - \beta E^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 1})$$

Avec

$$\beta = \sqrt{\frac{e}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}} \quad (\text{III. 2})$$

Avec Φ_p est l'énergie d'ionisation des pièges

Par ailleurs, puisque la contrainte à la conduction suit un modèle en \sqrt{E} , la densité de courant peut être décrite par le model de Poole-Frenkel.

Pour des tensions élevées (domaine III), la densité de charges injectées dans le polymère est importante. Par conséquent, les niveaux pièges sont saturés [26].

Ce régime est caractérisé par la formation d'une charge d'espace due à l'accumulation des porteurs (principalement des trous) dans la couche organique.

Dans ces conditions, la conduction est contrôlée par la charge d'espace, et la densité de courant suit un modèle de type SCLC, dont la mobilité dépend du champ électrique appliqué selon la relation suivante :

$$J = J_n + J_p = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r (\mu_n + \mu_p) \frac{E^2}{d} \quad (\text{III. 3})$$

$$\mu = \mu_p + \mu_n \approx \mu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \exp\left(G \left(\frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0}\right) E^{1/2}\right) \quad (\text{III. 4})$$

Ce modèle bipolaire nous permet d'étudier la recombinaison électron-trou dans la couche organique.

En effet, cette recombinaison des porteurs de charge génère une densité de courant de recombinaison, J_r donnée par :

$$J_r = \int_0^L eRdx = J_n(0) - J_n(L) = J_p(0) - J_p(L) \quad (\text{III. 5})$$

Avec L et R représentent respectivement l'épaisseur du polymère et le taux de recombinaison. Cependant, dans le cas où les charges injectées traversent le polymère émissif sans recombinaison, la densité J_r diminue. Ceci influe négativement sur le rendement de recombinaison.

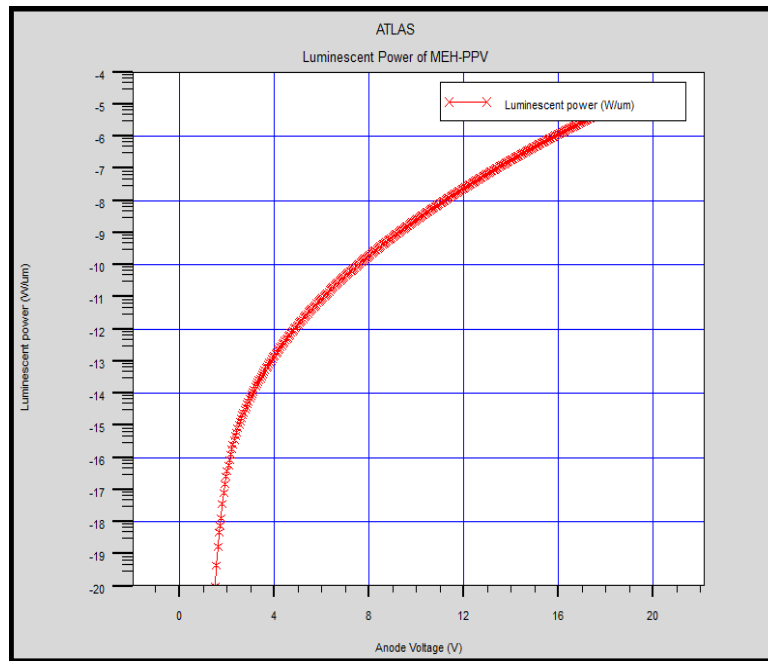


Figure III.15 Puissance lumineuse en fonction de la tension pour la structure ITO/MEH-PPV/Ca.

Enfin, pour la structure mixte ITO/MEH-PPV/Ca, la mobilité des porteurs de charge est différente. Par conséquent, la balance des charges n'est pas équitable, ce qui explique la position de la zone d'émission de la lumière, située près de la cathode comme illustré dans la figure III.16 [87].

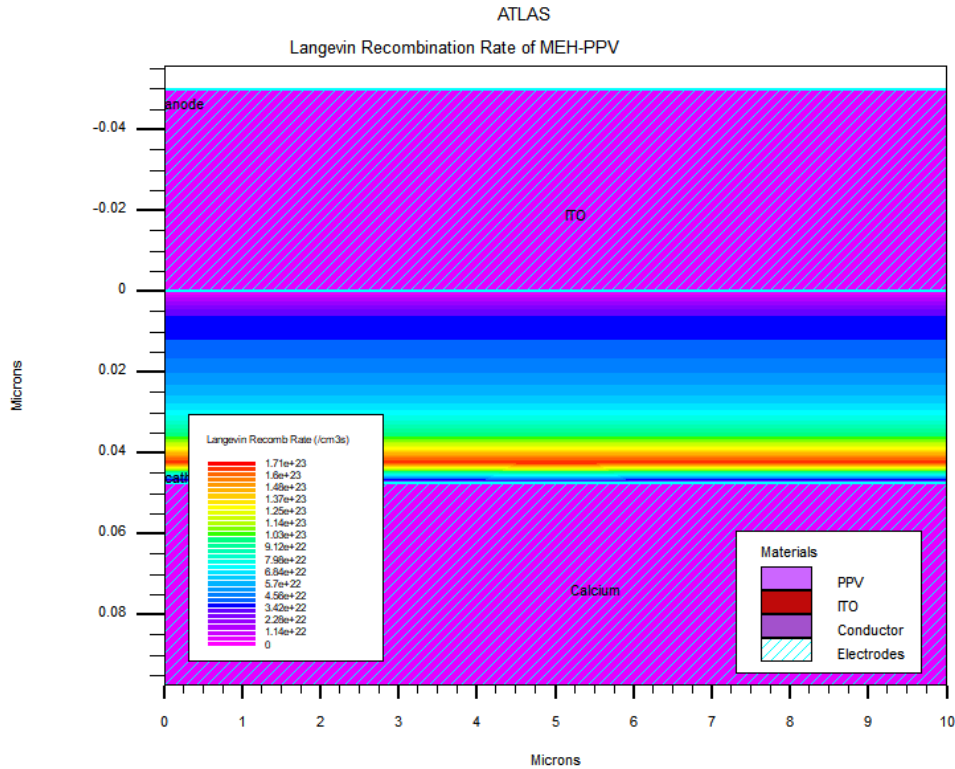


Figure III.16 Taux de recombinaison Langevin pour ITO/MEH-PPV/Ca.

III.7.4 Bilan de PLED

Cette partie nous a permis de valider que, dans les diodes monocouches à base de MEH-PPV, le courant généré est majoritairement dû aux trous.

Ces constatations ont été confirmées via les études effectuées pour les différents types de structures à savoir la structure tous trous(ITO/MEH-PPV/Al), la structure tous électrons (Ca/ MEH-PPV/Ca), ainsi que la structure mixte (ITO/MEH-PPV/Ca).

La comparaison entre ces différentes structures met en évidence l'influence du choix des métaux des électrodes (anode et cathode) sur les caractéristiques courant–tension–luminance (I-V-L).

En effet, pour les deux structures unipolaires (tous électrons et tous trous), la barrière énergétique à franchir pour l'injection des porteurs (électrons ou trous) est trop importante. Cela limite le mécanisme d'injection et justifie l'application de tensions de seuil relativement élevées [40].

Aussi, l'analyse de courbes I-V confirme que dans un premier temps, la conduction est contrôlée par la présence de pièges profonds. Par la suite, le transport devient limité par la charge d'espace [90] .

Par ailleurs, cette étude a démontré que la contribution des porteurs de charge n'est pas optimale, car la mobilités des porteurs est différente. Par conséquent, la zone d'émission se trouve à proximité de l'interface polymère/cathode.

L'une des techniques utilisées pour améliorer la balance des charges et optimiser les performances consiste à réaliser une diode hétérostructure en ajoutant une couche constituée d'un matériau adapté [16].

III.7.5 Structure d'une OLED monocouche à base d'Alq₃

La deuxième diode organique que nous avons simulée est représentée dans la figure III.17. Cette structure est formée d'une couche de tris (8- hydroxyquinoléinate) d'aluminium (Alq₃) d'une dizaine de nanomètres, d'une anode en oxyde d'indium-étain (ITO) et d'une cathode en calcium.

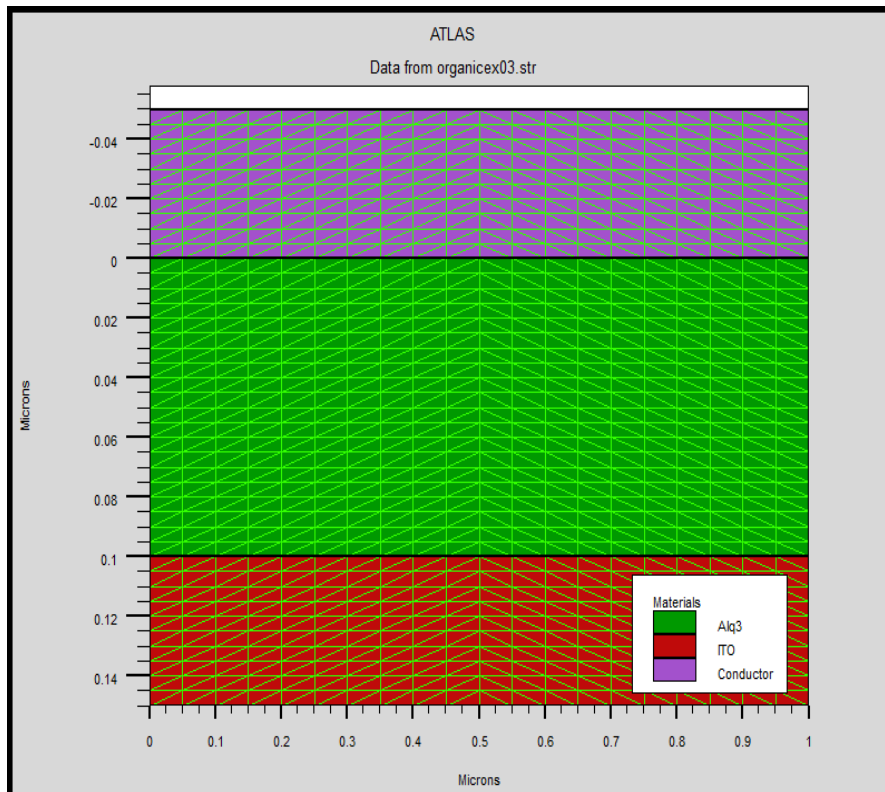


Figure III.17 Structure ITO/Alq₃/Ca.

Cependant, dans le cas réel, il est important de recouvrir cette couche de calcium par une couche protectrice d'aluminium afin d'éviter son oxydation [18].

La structure de bandes des différents matériaux utilisés dans cette OLED est illustrée dans la figure III.18.

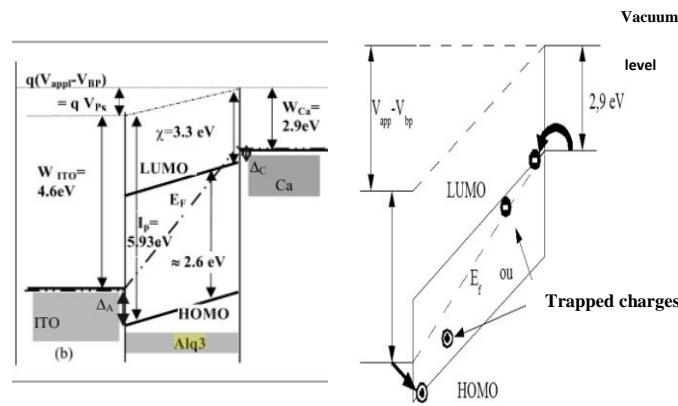


Figure III.18 Schéma de bande de la structure ITO/Alq₃/Ca polarisée [5].

Le premier point que nous pouvons commenter concerne le choix de la cathode en calcium (Ca).

En effet, à partir de cette structure simple, on peut constater que la barrière énergétique à franchir entre le travail de sortie de la cathode en calcium (2.9 eV) et le niveau LUMO de Alq₃ (3 eV) est faible (environ 0.1 eV).

Dans cette configuration, le processus d'injection des électrons par cette électrode supérieure est relativement aisé.

En revanche, l'écart énergétique entre l'anode en ITO (4.7 eV) et la bande HOMO du Alq₃ (5.8 eV) est très important (de l'ordre de 1.1 eV). Avec cette différence, l'injection des trous au sein du dispositif est assurée par effet tunnel. Ce processus nécessite l'application d'une tension suffisante pour incliner les bandes, ce qui réduit significativement la capacité de la diode organique à créer des excitons radiatifs au sein de la couche émissive, et donc à émettre de la lumière [5].

III.7.5.1 Caractéristique électrique d'une structure ITO/Alq₃/Ca

Outre l'apport d'informations sur le fonctionnement des diodes organiques, la modélisation de la structure monocouche permet une meilleure compréhension des processus d'injection et de transport des charges au sein du dispositif. Afin d'optimiser les performances des OLED, il est essentiel d'étudier ces mécanismes et de tracer les caractéristiques courant-tension-luminance .

Mais avant d'analyser les courbes obtenues, il convient de préciser que, dans cette étude, la température est supposée constante et que seul le champ électrique est considéré comme facteur influençant les mécanismes d'injection et de transport des porteurs de charge.

Cette variation de la mobilité des porteurs en fonction du champ électrique est généralement modélisée par l'effet dit " Poole Frenkel" [5].

Les figures III.19 et III.20 présentent respectivement les caractéristiques courant-tension et luminescence-tension d'une structure de type (ITO/Alq₃/Ca).

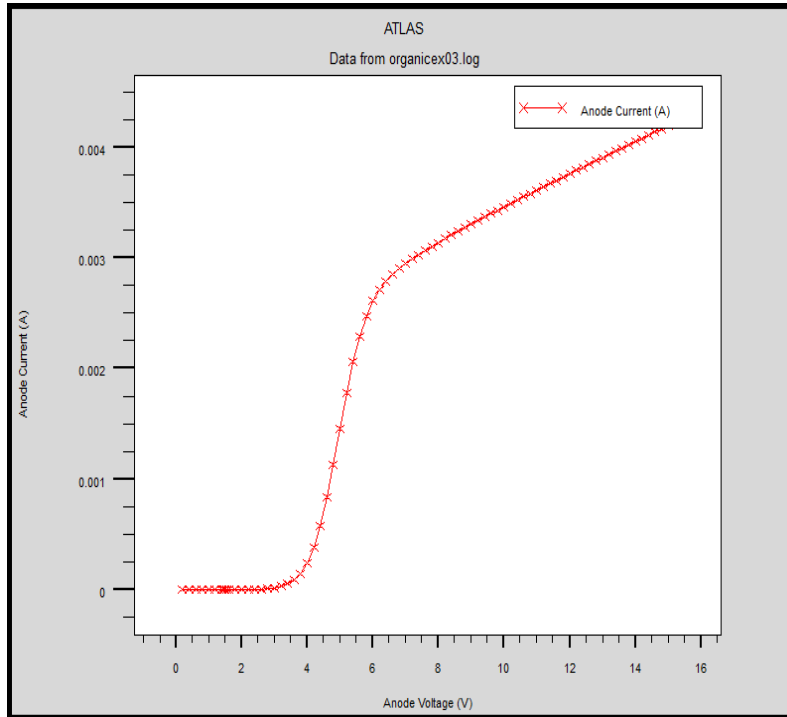


Figure III.19 Caractéristique I-V pour la structure ITO/Alq₃/Ca.

La première courbe étudiée est celle des caractéristiques I-V. En effet, selon les résultats obtenus, il est clair que le courant généré est très faible. Ce comportement est probablement dû à l'utilisation d'une structure monocouche de faible épaisseur [5].

Ainsi, l'application d'une tension supérieure à la tension de bandes plates, estimée à environ 1,8 V, permet de diminuer la barrière d'énergie à franchir pour les électrons. Par conséquent, un régime ohmique s'établit, et le dispositif devient passant vis-à-vis des électrons.

Au-delà d'une tension de l'ordre de 5 V, un changement de comportement est observé, marqué par l'apparition de deux mécanismes successifs.

Dans un premier temps, les trous sont injectés depuis l'anode par effet tunnel. Dans un second temps, en raison du caractère amorphe des matériaux organiques et du désordre énergétique associé, ces porteurs de charge peuvent être piégés dans des états localisés au sein de la bande interdite.

Le transport devient alors limité par la présence de pièges, et le dispositif entre dans un régime dit **TCLC** (*Trap-Controlled Limited Current*), caractérisé par une forte non-linéarité de la réponse électrique [40].

Pour des tensions de l'ordre de 6 V, la majorité des pièges sont quasiment remplis, et nous pouvons remarquer que le mécanisme d'injection des trous s'effectue toujours par effet tunnel.

Lorsque la tension appliquée dépasse 7 V, on considère que l'ensemble des pièges est saturé. Dans ces conditions, le courant ne suit plus le modèle TCLC mais plutôt le modèle SCLC (*Space-Charge Limited Current*), car la conduction n'est plus limitée par l'injection des charges mais par la formation d'une charge d'espace. Cette dernière résulte de l'accumulation de porteurs dans la couche organique, et sa mobilité devient dépendante du champ électrique appliqué.

En résumé, on peut conclure que l'injection des charges dans ce type de structure est assurée par des mécanismes thermoélectronique et tunnel, tandis que le transport des porteurs de charge suit la loi SCLC [5].

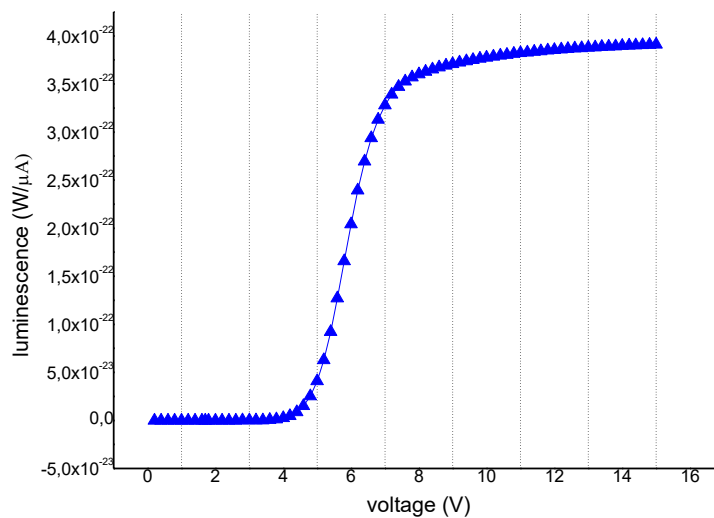


Figure III.20 Caractéristique luminescence-tension.

Par ailleurs, l'analyse de la caractéristique luminance – tension ($L-V$) met en évidence que la tension d'activation de cette diode organique monocouche se situe aux alentours de 5 V.

À partir de cette tension, les porteurs de charge positifs commencent à être injectés depuis l'anode dans le matériau émissif par effet tunnel.

Lorsque la tension appliquée atteint 7 V, nous constatons que la majorité des pièges sont remplis.

Pour des tensions légèrement plus élevées, les électrons et les trous se recombinent, entraînant la création d'excitons. Dès lors, une luminance apparaît, correspondant à l'émission effective de lumière par la diode [5].

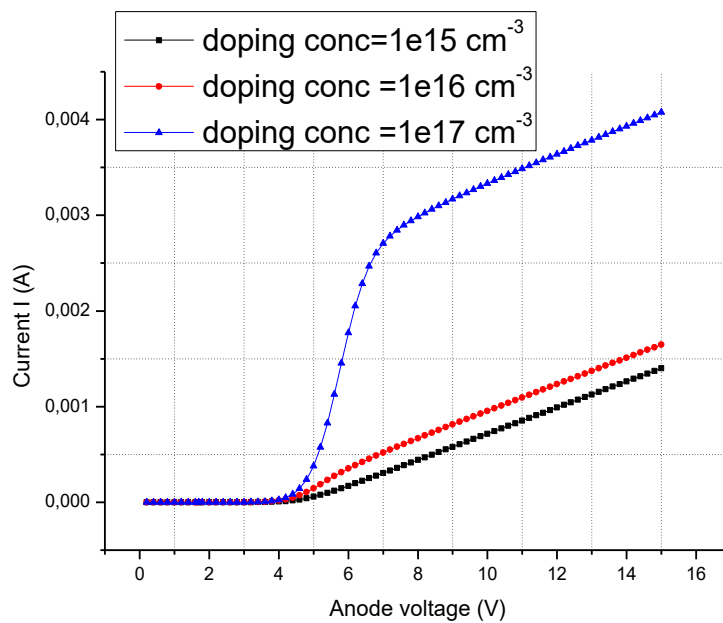


Figure III.21 Caractéristiques électriques du dispositif ITO/Alq₃/Ca en fonction du dopage

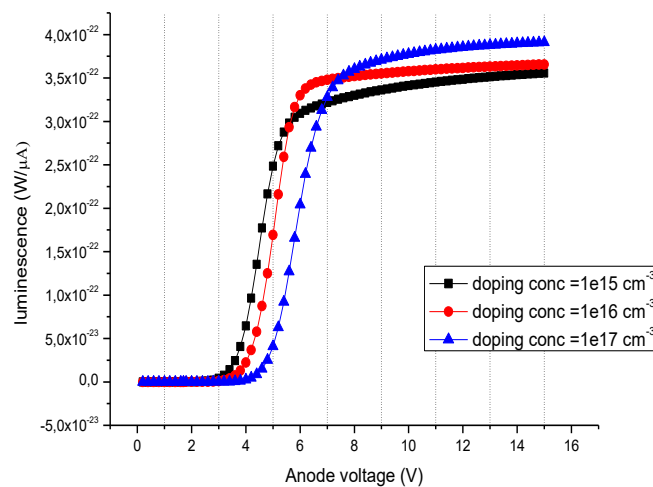


Figure III.22 Influence du taux de dopage sur la puissance lumineuse.

Le dopage peut modifier la structure des niveaux d'occupation moléculaire de l'Alq₃, augmentant ainsi sa capacité à accepter les électrons et à assurer une meilleure conduction électrique. Cette amélioration a été confirmée expérimentalement par une augmentation significative de la densité de courant dans les structures dopées, traduisant une injection électronique plus efficace.

Par ailleurs, le dopage influence le mécanisme de transport des porteurs de charge en modifiant le régime de conduction, induisant ainsi le passage d'un régime de type **SCLC** (Space Charge Limited Current) vers un régime où la mobilité dépend fortement du champ électrique appliqué.

En effet, lorsque ce dernier dépasse un certain seuil, de l'ordre de $3 \cdot 10^5$ V/cm, la mobilité des porteurs de charge augmente considérablement, ce qui provoque une amélioration significative de la densité de courant.

Cette augmentation du courant se traduit par une amélioration de l'efficacité quantique externe du dispositif, traduisant une conversion plus efficace de l'énergie électrique en émission lumineuse. Ces améliorations contribuent à une meilleure performance globale des dispositifs optoélectroniques basés sur l'Alq₃, notamment en termes de rendement lumineux.

De plus, une gestion optimisée du courant permet également de réduire les défauts susceptibles de diminuer la luminance maximale des OLED.

L'analyse des caractéristiques met en évidence la complexité du fonctionnement de ces dispositifs, due à plusieurs phénomènes distincts, liés principalement aux mécanismes d'injection bipolaire des charges et à leur transport [5].

Enfin, la distribution spectrale de l'émission lumineuse montre que la longueur d'onde des photons émis reste proportionnelle à la réponse photoluminescente (PL) du matériau actif, comme l'illustre la figure III.23.

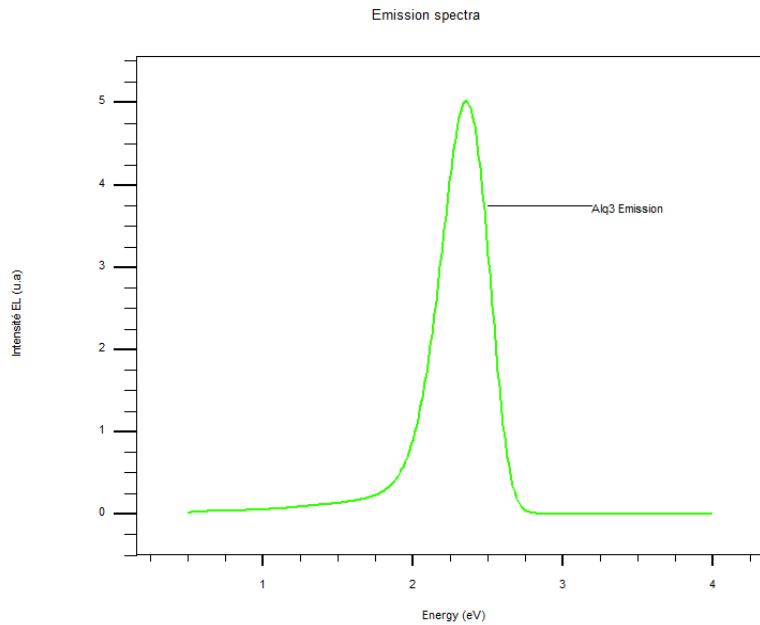


Figure III.23 Spectre de photoluminescence de l'Alq₃.

Enfin, dans ce type de dispositifs, une asymétrie marquée entre les mobilités des porteurs de charge est observée, la mobilité des trous (μ_h) étant significativement inférieure à celle des électrons (μ_e). De ce fait, les paires électron-trou se forment majoritairement à proximité de l'interface ITO/Alq₃. Par conséquent, les excitons générés sont soumis à des phénomènes de quenching, réduisant ainsi l'efficacité de l'émission lumineuse.

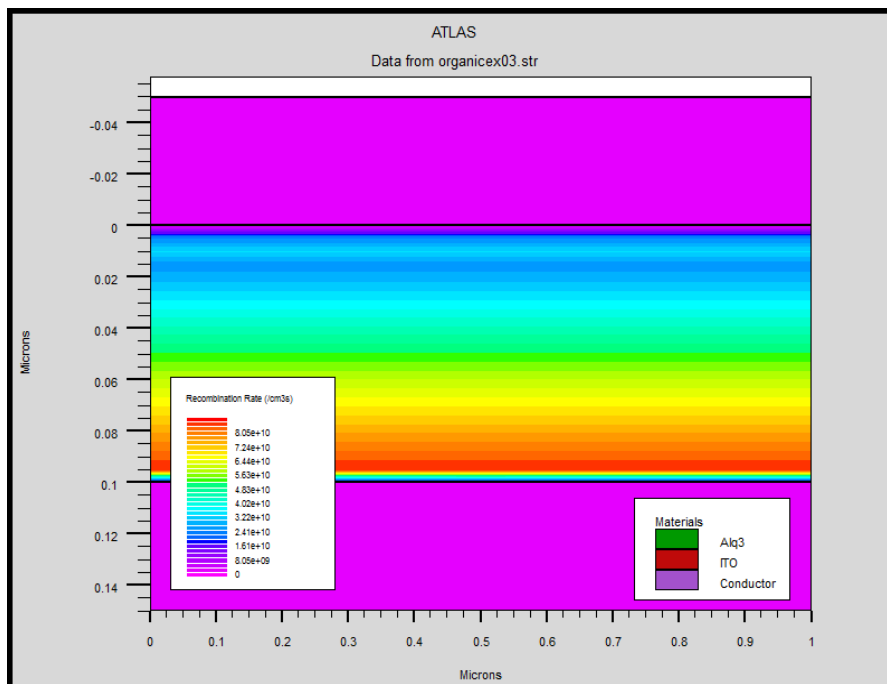


Figure III.24 Zone d'émission et taux de recombinaison Langevin pour ITO/Alq₃ /Ca.

Donc, pour décaler la zone de recombinaison, il est nécessaire de concevoir des structures mixtes en ajoutant des couches intermédiaires constituées de matériaux appropriés. Ceci permet, d'une part d'améliorer l'injection et le transport des porteurs de charge, et, d'autre part, de réaliser des diodes organiques plus performantes. Ces aspects seront développés en détail dans le chapitre suivant [35].

III.8 Conclusion

Dans ce chapitre, diverses structures d'OLED ont été simulées, notamment les configurations ITO/MEH-PPV/cathode et ITO/Alq₃/Ca.

L'analyse des caractéristiques courant–luminance–tension (I–L–V) associées à ces structures monocouches a mis en évidence que les mécanismes d'injection de charges dépendent principalement du choix des électrodes, et plus particulièrement des hauteurs de barrière à franchir par les électrons et les trous.

Par ailleurs, le transport des porteurs de charge se révèle, dans un premier temps, limité par la présence de pièges énergétiques, avant d'être dominé par la formation d'une charge d'espace, phénomène accentué par l'effet du champ électrique appliqué.

Ainsi, l'étude de ce type de diodes organiques met en évidence les limites des structures monocouches, notamment en ce qui concerne les contacts et la zone d'émission de la lumière, ce qui impacte négativement les performances optoélectroniques globales du dispositif.

Chapitre 4

Les structures multicouches

IV.1 Diodes organiques multicouches

Une structure monocouche engendre de nombreuses limitations. Ainsi, pour réaliser une diode organique plus performante, plusieurs critères doivent être pris en compte.

Tout d'abord, au niveau des contacts, il est important de choisir des électrodes adaptées en fonction du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique du semi-conducteur organique, afin d'optimiser l'injection des porteurs de charge.

Il est également essentiel de synthétiser des films organiques présentant de bonnes propriétés de transport pour les porteurs de charge (électrons et de trous). Un autre problème se pose dans le cas d'une structure monocouche : la désexcitation non radiative des excitons générés. Ce phénomène, appelé "quenching", est dû à l'interaction entre deux molécules excitées très proches, entraînant une perte d'efficacité lumineuse.

Afin de parer ce type de phénomène, il est recommandé de concevoir une structure multicouche. De telles structures permettent d'améliorer les processus d'injection et de transport des porteurs de charge, d'une part, et d'optimiser la balance des charges, d'autre part. Cependant, ces processus restent assez complexes. L'amélioration de ces mécanismes nécessite l'utilisation de matériaux organiques spécifiques, avec une configuration adéquate de ces derniers, afin d'améliorer la conduction des charges provenant des électrodes vers la zone active de recombinaison [5], [40].

L'étude d'une structure monocouche à base d' Alq_3 , nous a permis de valider que ce matériau présente une mobilité d'électrons relativement bonne, avec un niveau LUMO très proche du travail de sortie de la cathode. Par conséquent, l' Alq_3 est un candidat intéressant pour faciliter l'injection et le transport des électrons.

Par ailleurs, plusieurs matériaux peuvent favoriser le transport des trous, tels que le NPB, le TPD, et le TCTA.

Dans le cadre de notre modélisation, nous avons choisi d'utiliser le NPB, caractérisé par un niveau HOMO de 5.4 eV et une bonne mobilité des trous.

Pour faciliter l'injection des trous depuis l'anode vers la couche de transport (HTL), nous avons opté pour le CuPc.

Ce choix est motivé par sa capacité à assurer une bonne conduction de trous, ainsi que par la position de son niveau HOMO, située entre celui de la couche HTL et le travail de sortie de l'anode, garantissant ainsi une transition énergétique progressive et minimisant les pertes à l'interface [11].

Les principales caractéristiques énergétiques et électriques des matériaux organiques utilisés dans notre modélisation sont récapitulées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 Paramètres caractéristiques des matériaux constituant les OLED multicouches

Matériaux	HTL : NPB [91]	HIL: CuPc [92]
LUMO (eV)	2.4	3.6
HOMO (eV)	5.4	5.3
Mobilité d'électrons (cm²/Vs)	6.1 x10⁻⁶	6.9x10⁻⁵
Mobilité de trous (cm²/Vs)	6.1 x10⁻⁴	1.0x10⁻⁶
E_{0p} (V/cm)	4.44x10⁵	1.235x10⁴
E_{0n} (V/cm)	4.44x10⁵	1.686x10⁴
Epaisseur (nm)	40	20
Relative permittivity	3.0	3.0
Temperature (K)	300	300
N_c(cm⁻³)	1 x10²¹	1 x10²¹
N_v(cm⁻³)	1 x10²¹	1 x10²¹

IV.2 Structure bicouche ITO/Alq₃/NPB/LiF/Al

Dans le cadre de cette modélisation, une architecture bicouche a été adoptée afin d'optimiser les processus d'injection et de transport des porteurs de charge. Cette diode organique est constituée d'une couche de NPB, utilisée pour améliorer l'injection des trous à partir de l'anode et assurer leur transport, ainsi que d'une couche de transport d'électrons (ETL) à base d'Alq₃ pour favoriser l'injection et le transport des électrons (figure IV.1) [26].

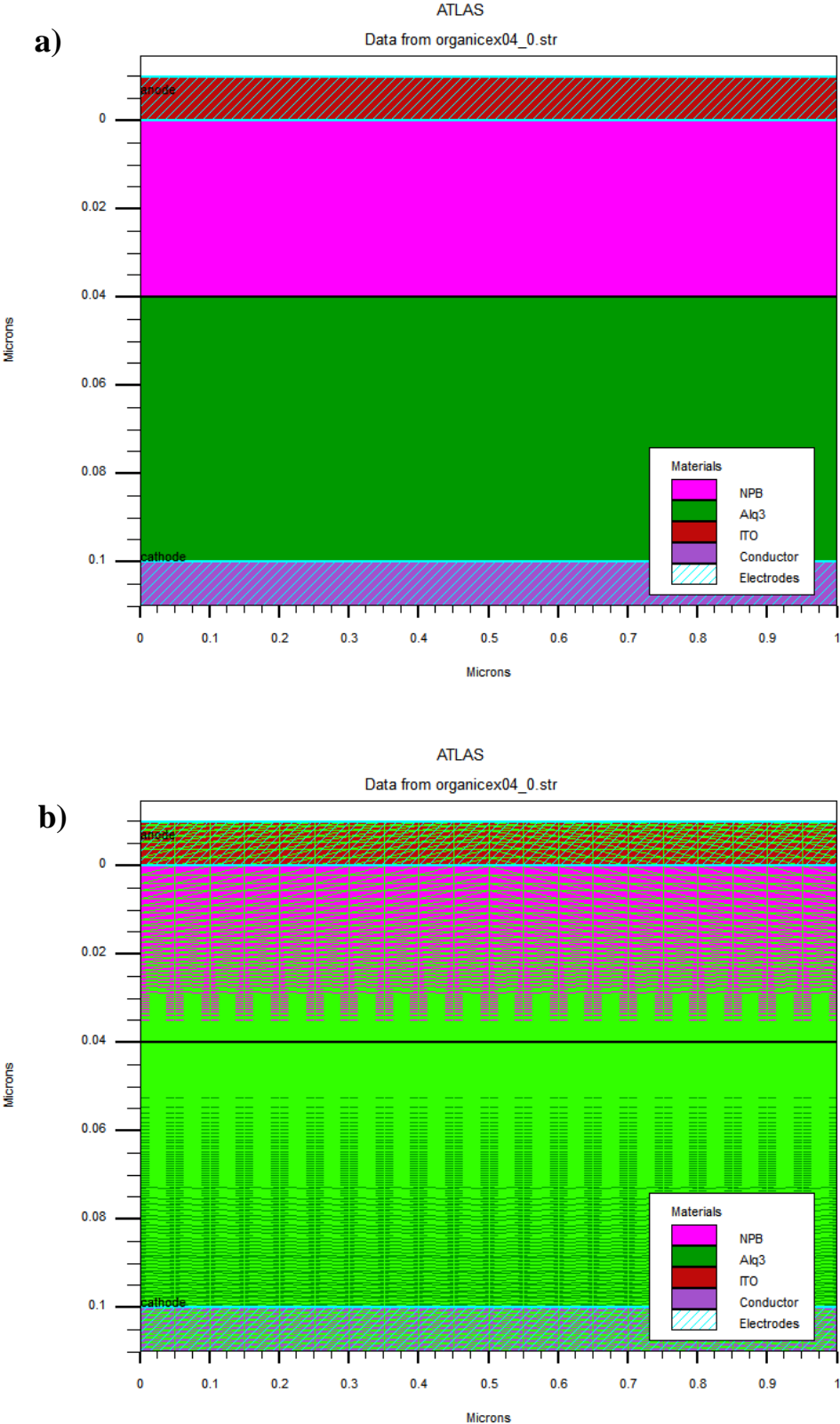


Figure IV.1 a) Représentation de la structure ITO/Alq₃/NPB/cathode. b) Maillage de la structure sous Atlas-Silvaco.

La figure IV.2 présente le schéma énergétique associé à cette nouvelle configuration de structure bicouche.

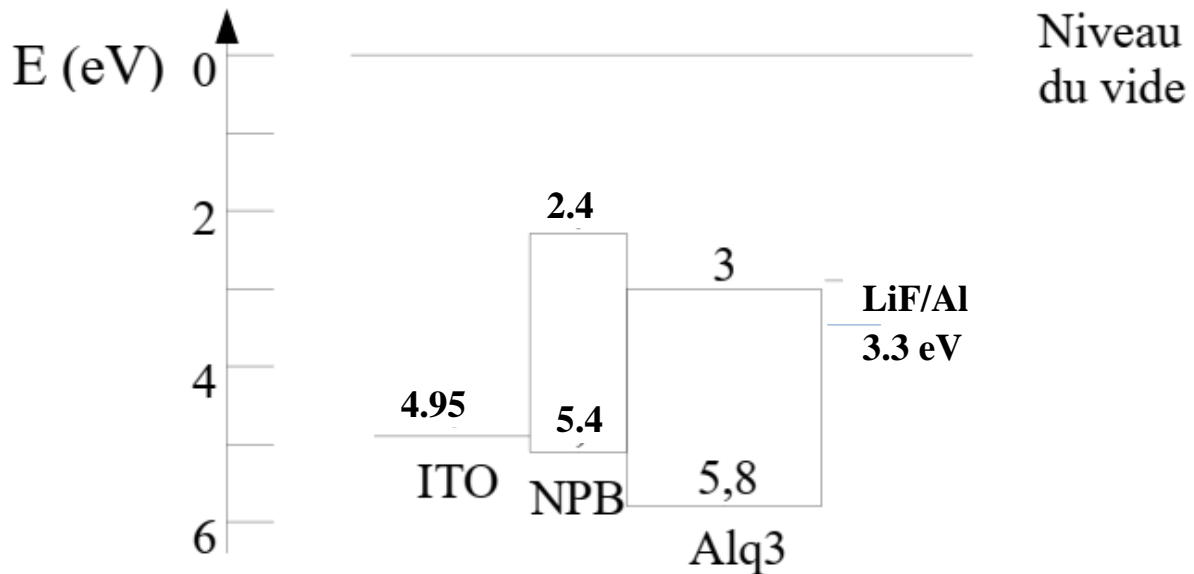


Figure IV.2 Diagramme énergétique illustrant la structure de bandes des matériaux constituant la diode, en l'absence de contact entre les couches [5].

Lors de l'ajout de la couche de NPB, on observe sur le diagramme de bandes une diminution significative de la barrière énergétique entre l'anode et le NPB. En effet, l'écart énergétique entre le niveau HOMO du NPB et le travail de sortie de l'ITO est réduit à 0,45 eV, ce qui facilite le transfert des trous de l'ITO vers le NPB.

En revanche, une barrière d'énergie significative se forme à l'interface NPB/Alq₃. En particulier, l'écart énergétique entre les niveaux HOMO des deux matériaux est d'environ 0.4 eV. De même, la barrière de potentiel entre leurs niveaux LUMO est de l'ordre de 0.6 eV [5], [40].

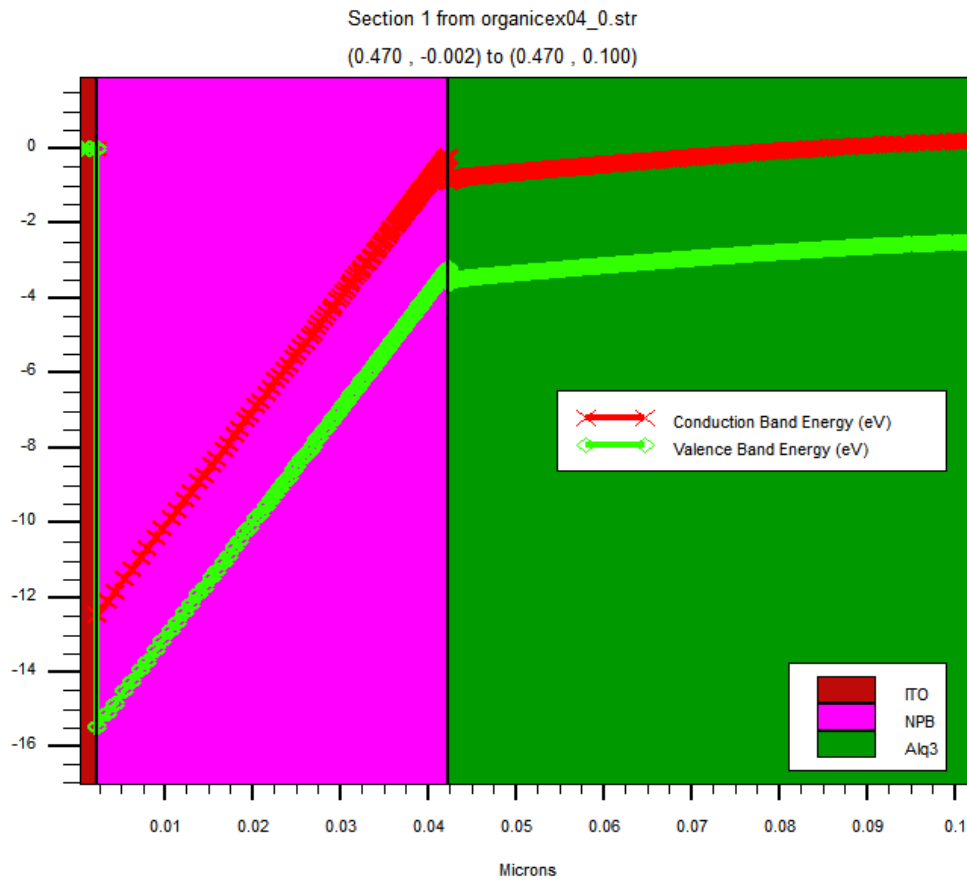


Figure IV.3 Les niveaux d'énergie LUMO et HOMO sous une tension de polarisation de 15V

Ces barrières d'énergie sont a priori suffisantes pour bloquer les trous du côté du NPB (HTL) et les électrons du côté d'Alq3 (ETL), ce qui implique que cette interface peut jouer le rôle de réservoir de charges.

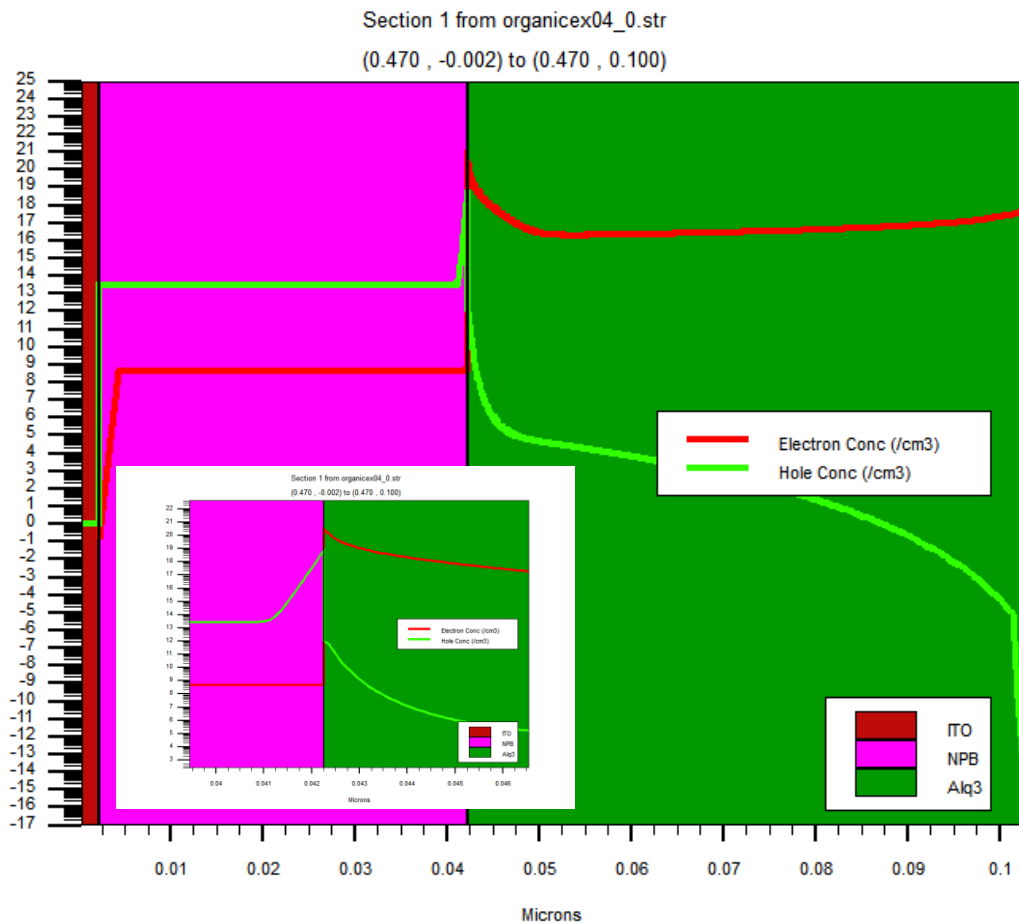


Figure IV.4 Distribution de la densité de porteurs de charge à 15 V.

Dans cette configuration, les trous provenant du niveau HOMO du NPB se recombinent facilement avec les électrons injectés dans le niveau LUMO de l'Alq₃. Cette recombinaison favorise, d'une part, la génération d'excitons au sein de la zone active, et d'autre part, contribue à la réduction de la tension d'allumage de la diode organique [5].

IV.2.1 Caractéristiques courant-tension-luminance

Outre les interfaces électrode/SCO, l'introduction de la couche de NPB entraîne la formation d'une nouvelle interface (organique/organique). Cela provoque une augmentation de la résistance interne du dispositif [5].

La figure IV.5 présente les caractéristiques de **densité de courant-tension-puissance** lumineuse de la structure simulée. Cependant, avant d'analyser ces résultats, il convient de préciser que les courbes sont tracées en fonction de la tension extérieure appliquée, et non en fonction de $(V_{app} - V_{bi})$.

L'allure de ces courbes montre un comportement électrique typique des diodes électroluminescentes organiques, caractérisé par une augmentation exponentielle de la densité de courant au-delà d'une tension de seuil [26].

La première courbe à analyser est la caractéristique J-V. Nous pouvons identifier trois régions (voir figure IV.5.b).

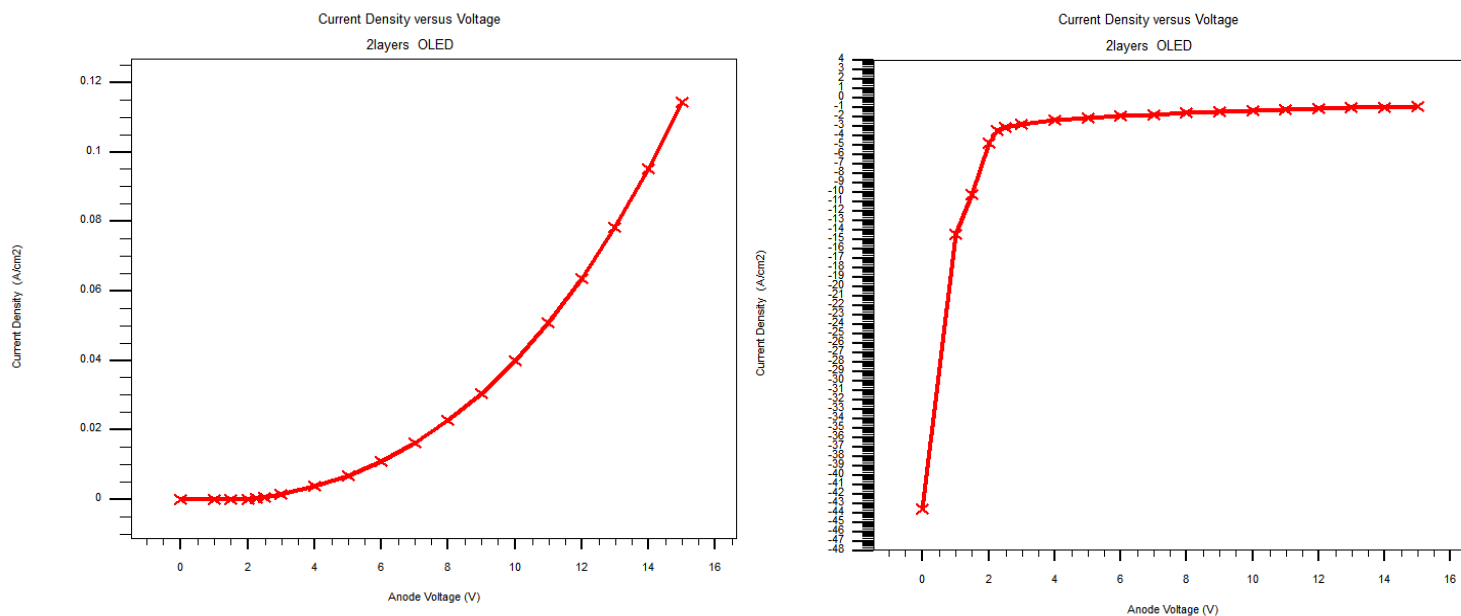


Figure IV.5 Caractéristique J-V. a) échelle linéaire . b) échelle semi-logarithmique

La première région correspond à un régime ohmique, traduisant un comportement linéaire du courant en fonction de la tension appliquée.

En effet, selon le diagramme énergétique, l'ajout du NPB entraîne une diminution de la hauteur de barrière entre le niveau HOMO du NPB (HTL) et le travail de sortie de l'anode en ITO, facilitant ainsi l'injection des trous sans nécessiter l'intervention d'un effet tunnel.

Par ailleurs, le faible écart énergétique entre le travail de sortie de la cathode et le niveau LUMO de l' Alq_3 favorise l'injection des électrons. Par conséquent, le mécanisme d'injection des électrons au niveau de l'interface cathode/ETL reste dominé par l'effet thermoélectronique, assisté par le champ électrique.

Ainsi, les niveaux de Fermi des deux matériaux organiques (NPB et Alq_3) sont éloignés. Par conséquent, l'alignement de ces niveaux lors de la mise en contact nécessite donc l'application d'une tension externe relativement élevée (environ 4 V).

À partir de ce seuil, les électrons et les trous sont injectés librement, et leur déplacement entraîne l'établissement d'un régime ohmique.

Lorsque la tension appliquée atteint 6 V, les porteurs de charge injectés commencent à être piégés au niveau de défauts localisés dans la bande interdite. Ce phénomène de piégeage entraîne une limitation progressive du courant électrique.

Dans ces conditions, le courant généré devient limité par la densité et la distribution énergétique de ces pièges, et ce jusqu'à une tension d'environ 7 V. Au-delà de cette valeur, la majorité des sites de piégeage sont saturés, ce qui permet la transition vers un nouveau mécanisme de transport [5].

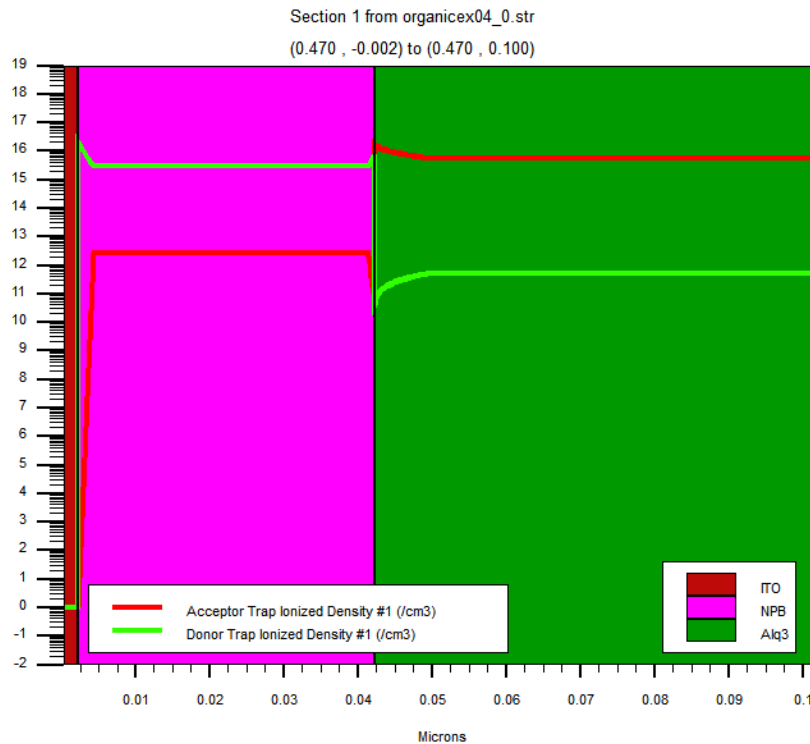


Figure IV.6 Densité des pièges accepteurs et donneurs ionisés.

En effet, une fois les niveaux de pièges remplis, le transport devient limité par la charge d'espace, assistée par effet de champ. Ce régime est caractérisé par une mobilité des porteurs dépendante du champ électrique, effet généralement modélisé par une loi de type **Poole–Frenkel**.

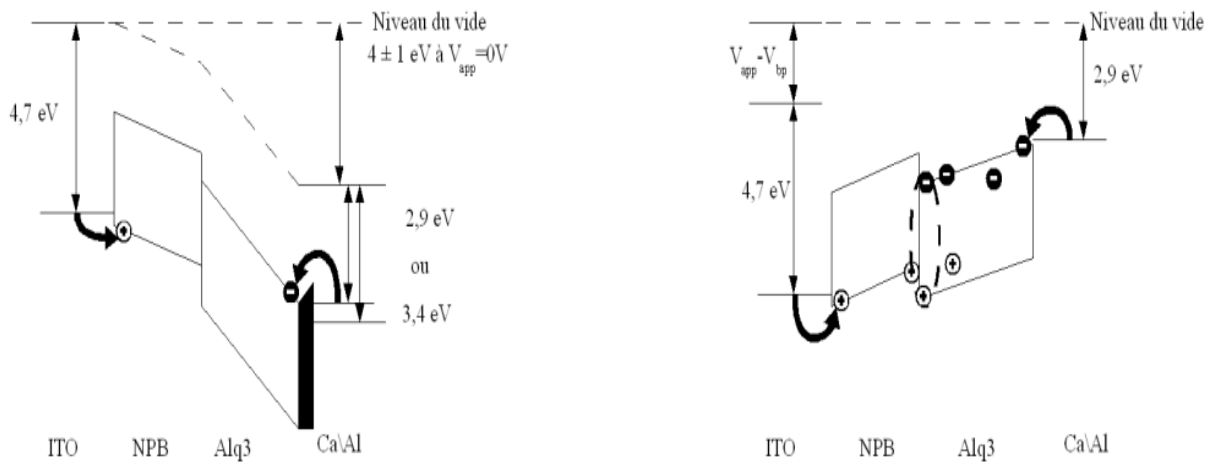


Figure IV.7 Scénario de fonctionnement pour une structure bicouche a) pour une tension de 0V et b) pour une tension > 6V [5].

La figure IV.7 illustre le scénario de fonctionnement de cette nouvelle structure bicouche. À faible tension appliquée, l'écart énergétique entre les niveaux HOMO des deux matériaux organiques à l'interface NPB/Alq₃, combinées à la différence de mobilité des trous entre le NPB et l'Alq₃ (voir tableau IV.1), entraîne une chute de tension importante dans la couche ETL, provoquant une accumulation de trous à cette interface. Cela met en évidence un déséquilibre entre les porteurs de charge au niveau de cette interface. Par conséquent, la recombinaison électron-trou est peu efficace, ce qui limite la génération d'excitons et entraîne une faible émission lumineuse du dispositif [93].

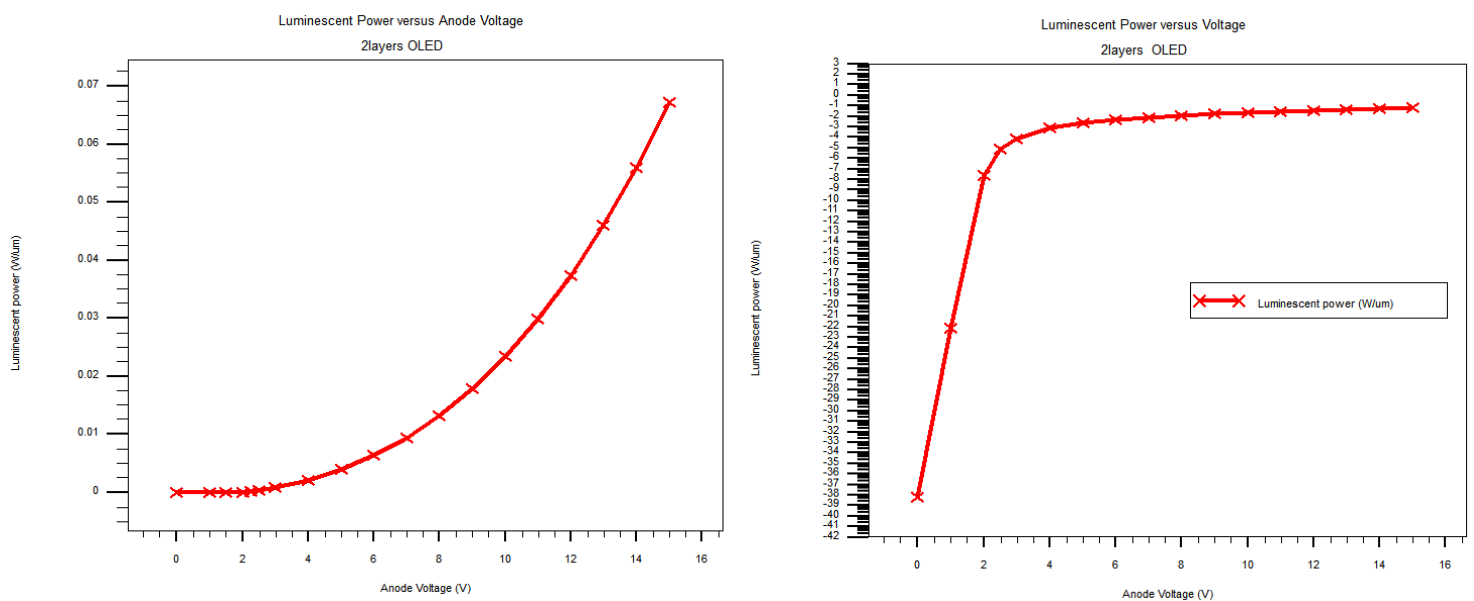


Figure IV.8 Caractéristique puissance lumineuse - tension a) échelle linéaire b) échelle semi logarithmique.

Lorsque la tension appliquée augmente, la concentration des porteurs de charge ainsi que la conductivité électronique s'accroissent, contribuant ainsi à équilibrer la distribution des électrons et des trous au voisinage de l'interface NPB/Alq₃ [94].

Par la suite, les électrons initialement bloqués par une barrière énergétique d'environ 0.7 eV se recombinent avec les trous, induisant la formation d'excitons. En raison du large gap énergétique du NPB (comparé à celui de l'Alq₃), ces excitons diffusent dans un premier temps dans la couche d'Alq₃ sur quelques nanomètres, où ils se désexcitent radiativement en émettant de la lumière [95].

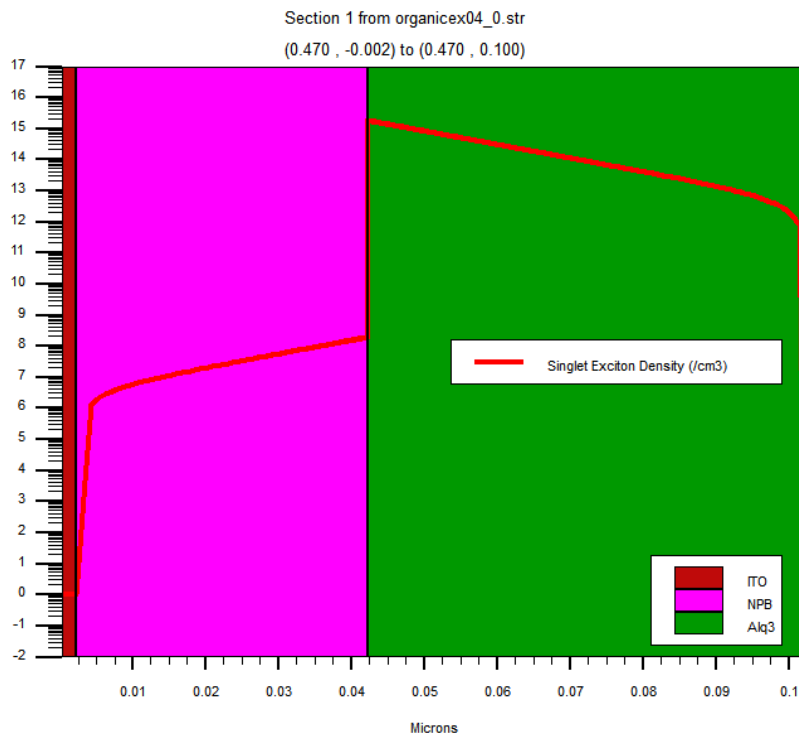


Figure IV.9 Représentation de la répartition spatiale de la densité d'excitons singulets.

Par conséquent, nous pouvons confirmer que, pour la structure ITO/NPB/Alq₃/Ca, la luminance est générée à l'interface Alq₃/NPB, avec une émission relativement plus importante du côté Alq₃. (voir figure IV.10).

Donc, à partir d'une tension appliquée d'environ 7 V, des excitons peuvent se former, entraînant le début de l'émission de lumière verte caractéristique de ce matériau émetteur.

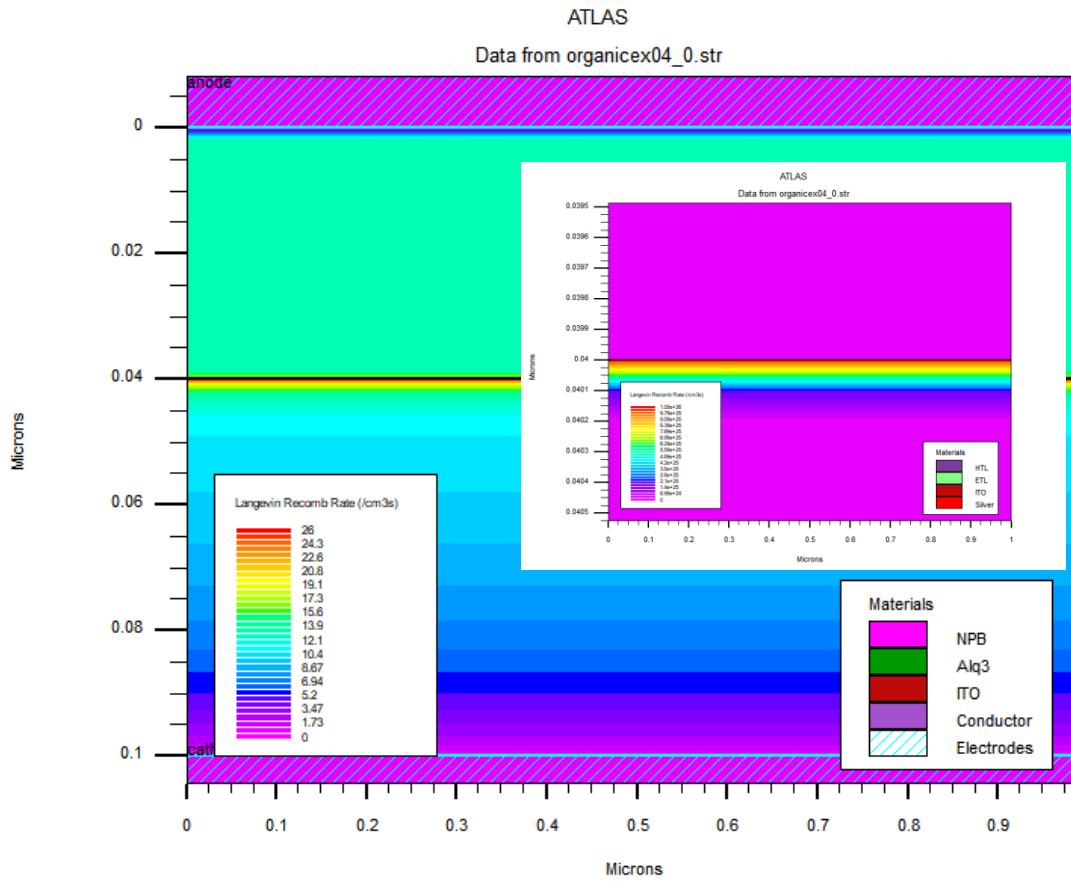


Figure IV.10 Zone de recombinaison et d'émission.

Enfin, nous pouvons conclure que l'amélioration de la conductivité des porteurs de charge, d'une part, et le confinement de ces porteurs à l'interface NPB/Alq₃, d'autre part, favorisent la formation d'excitons singulets susceptibles de générer de la lumière (voir figure IV.11), ce qui améliore le taux de recombinaison radiative [26], [40].

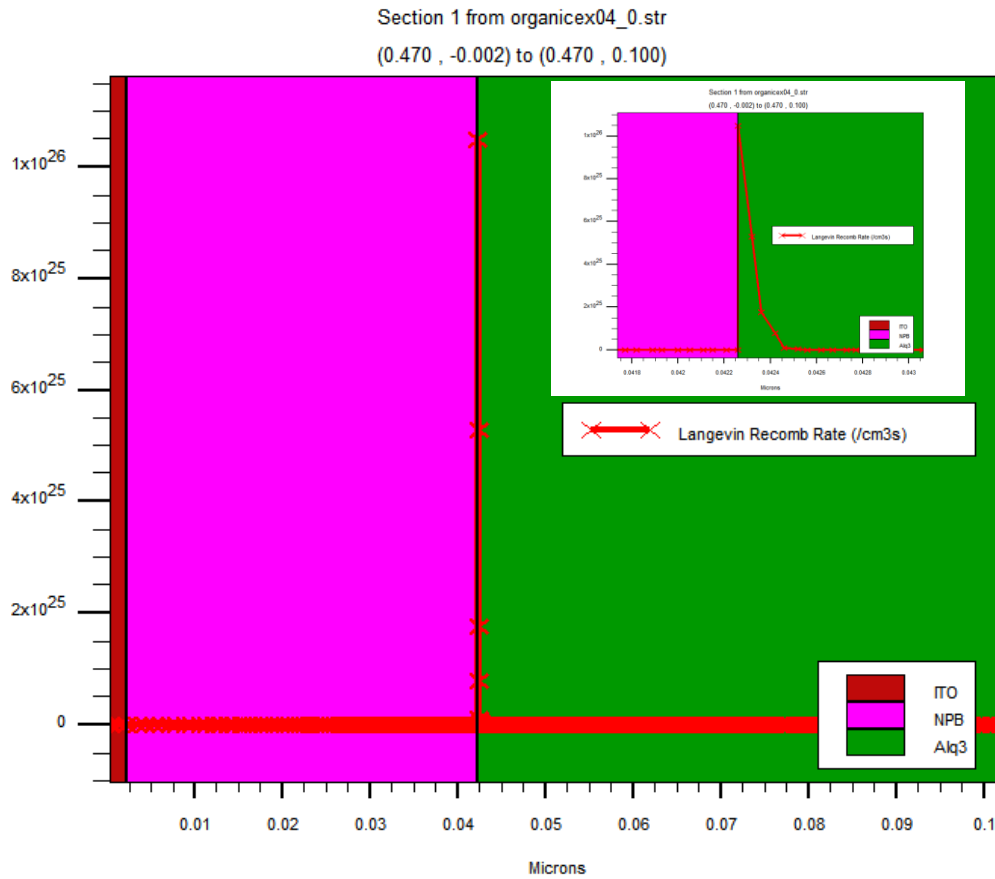


Figure IV.11 Taux de recombinaison Langevin

La figure IV.12 représente les caractéristiques d'électroluminescence de la structure étudiée. La courbe obtenue montre que la puissance lumineuse croît de manière quasi-exponentielle avec la densité de courant, jusqu'à atteindre environ 10 mA/cm².

Au-delà d'une densité de 15 mA/cm², cette puissance lumineuse tend progressivement vers une saturation. Autrement dit, plus la densité de courant augmente, plus la diode organique émet de lumière, mais cette augmentation de la puissance lumineuse ralentit à mesure que la densité de courant devient plus élevée [96].

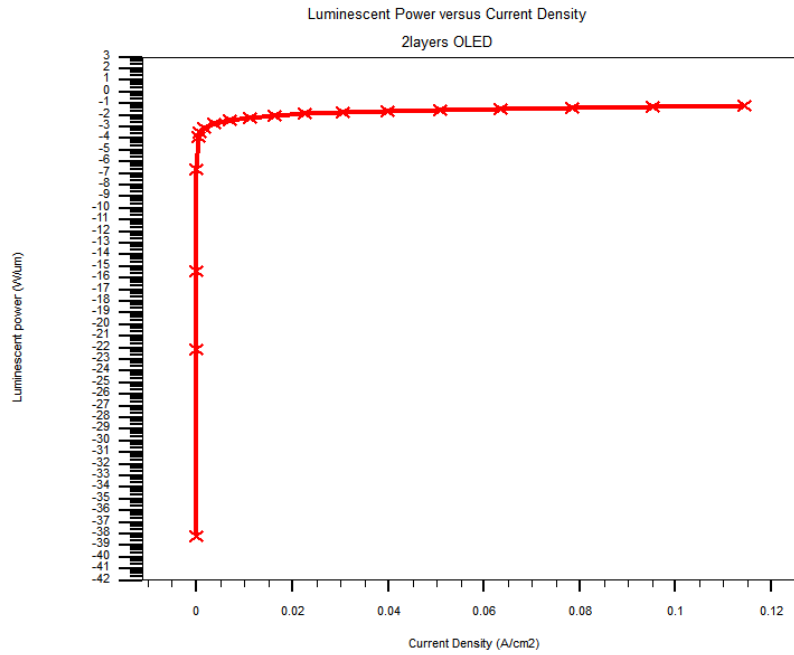


Figure IV.12 Variation de la puissance lumineuse en fonction de la densité de courant (échelle semi logarithmique).

Dans la structure ITO/NPB/Alq₃/LiF/Al, la mobilité des trous dans le NPB est généralement bien plus élevée que celle des électrons dans l'Alq₃. Ce déséquilibre se traduit par une conductivité bien plus élevée au sein de la couche de transport de trous (HTL), comparée à celle dans la couche de transport d'électrons (ETL).

Ainsi, à l'interface NPB/Alq₃, la barrière énergétique à franchir pour les électrons est plus élevée que celle pour les trous, ce qui entraîne une accumulation significative d'électrons à cette interface. Par conséquent, le champ électrique généré dans la couche HTL est plus intense que celui dans la couche ETL (voir figure IV.13) [26], [94].

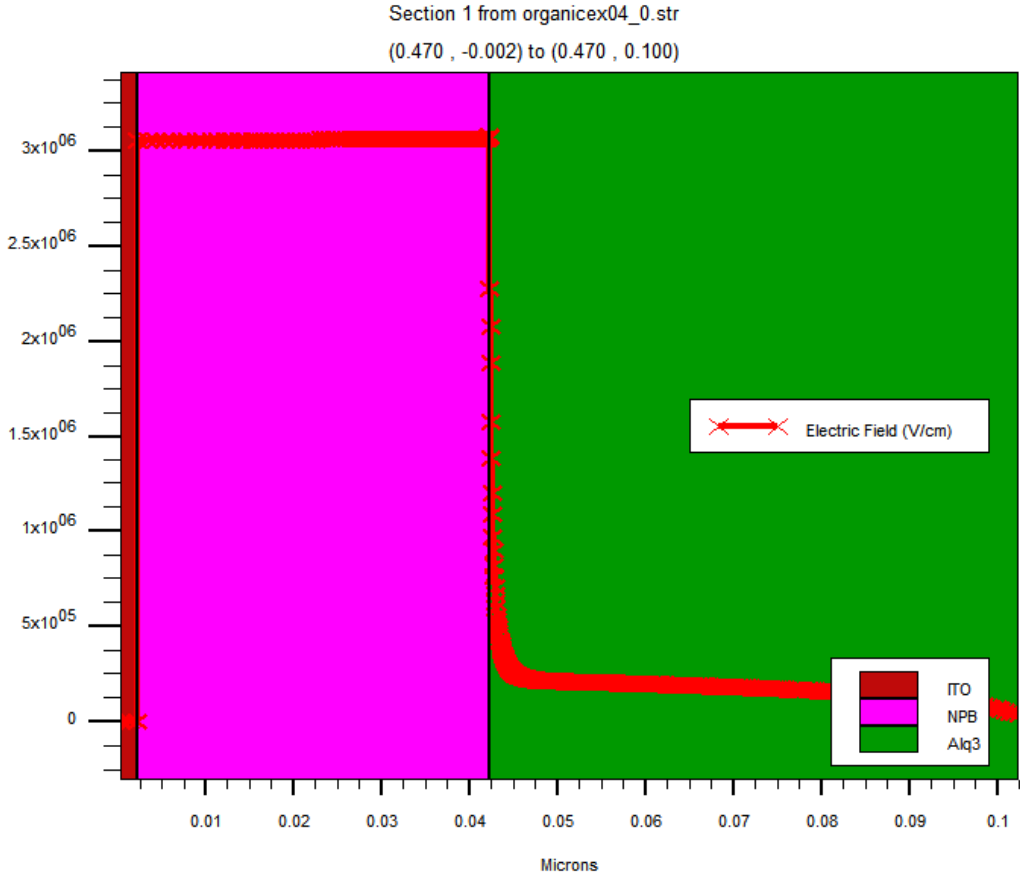


Figure IV.13 Représentation de la répartition spatiale du champ électrique pour ITO/NPB/Alq₃/LiF/Al.

IV.3 Structure multicouche ITO/CuPc/NPB/Alq₃/LiF/Al

Afin d'améliorer les performances obtenues avec une structure bicouche, il convient d'ajouter un matériau organique supplémentaire entre l'anode et la couche de transport de trous (HTL). Le matériau le plus couramment utilisé à cet effet est la phtalocyanine de cuivre (CuPc).

Par conséquent, la nouvelle structure modélisée se compose des éléments suivants : ITO/CuPc (20 nm)/NPB (40 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF/Al. Dans cette configuration, le CuPc remplit la fonction de couche d'injection de trous (HIL), tandis que le NPB assure leur transport (HTL). L'Alq₃ joue à la fois le rôle de couche de transport des électrons (ETL) et de couche émissive (EML). L'ITO est utilisé comme anode transparente et la cathode est constituée par l'empilement LiF/Al reconnu pour son efficacité d'injection électronique. La figure IV.14 illustre cette structure multicouche.

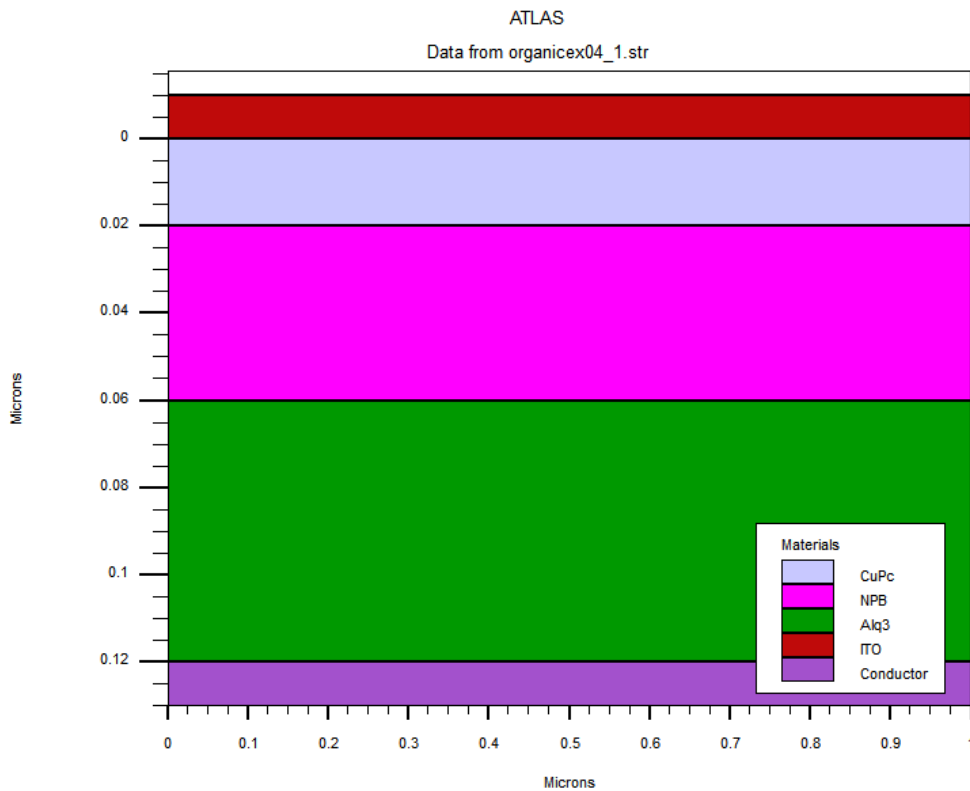


Figure IV.14 Structure ITO/CuPc/NPB/Alq₃/LiF/Al.

IV.3.1 Diagramme d'énergie

Comme l'illustre le diagramme énergétique présenté en figure IV.15, les niveaux HOMO et LUMO des matériaux constituant le dispositif multicouche s'organisent selon une configuration en "escalier énergétique".

Le travail de sortie de l'ITO est de 4.95 eV, tandis que les potentiels d'ionisation du CuPc et du NPB sont respectivement de 5.3 eV et 5.4 eV.

Il en résulte un écart énergétique d'environ 0,35 eV entre l'anode et le CuPc, ainsi qu'une faible barrière de 0,1 eV pour les trous à l'interface CuPc/NPB.

C'est pourquoi l'ajout de la couche de CuPc permet, d'une part, de faciliter l'injection de trous dans la structure organique, et, d'autre part, d'améliorer l'équilibre des porteurs de charge [97].

À l'interface cathode/Alq₃, l'écart énergétique entre le travail de sortie de la cathode et le niveau LUMO de l'Alq₃ est de l'ordre de 0,3 eV. Ce désalignement induit la formation d'une couche dipolaire interfaciale, résultant d'un transfert de charge entre la cathode et l'Alq₃. Par ailleurs, à l'interface HTL/ETL, le décalage entre les niveaux HOMO du NPB et de l'Alq₃ est d'environ 0,3 eV. En revanche, la barrière énergétique rencontrée par les électrons, entre les niveaux LUMO, est de l'ordre de 0,6 eV.

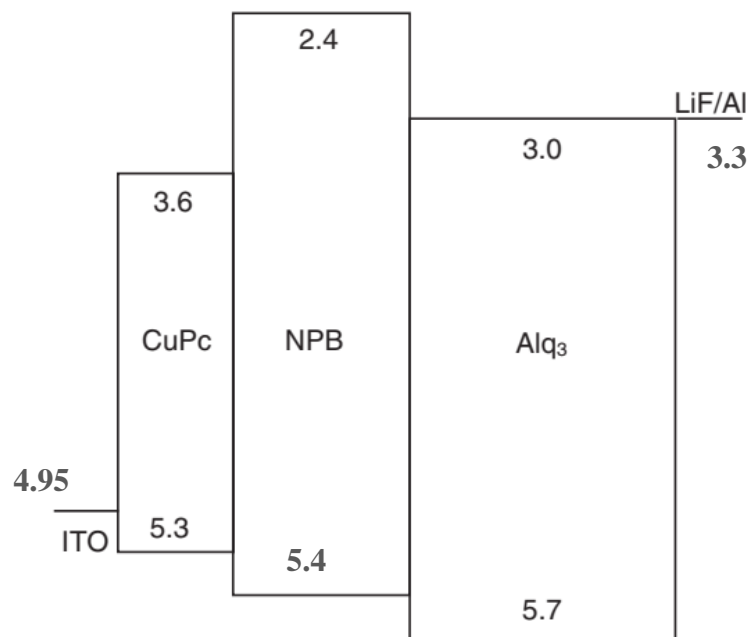


Figure IV.15 Diagramme énergétique de la structure ITO/CuPc/NPB/Alq₃/cathode [95].

IV.3.2 Recombinaison

Pour optimiser les architectures OLED, il est essentiel de connaître l'emplacement exact ainsi que l'étendue spatiale de la zone de recombinaison et d'émission dans le dispositif. La connaissance des niveaux d'énergie des matériaux constitutifs, ainsi que des propriétés de transport des porteurs de charge, permet d'estimer la position de cette zone d'émission.

La figure IV.16 présente les niveaux d'énergie **LUMO**, **HOMO**, ainsi que les quasi-niveaux de Fermi des électrons (E_{Fn}) et des trous (E_{Fp}), à une tension de polarisation de 15 V.

Ces quasi-niveaux de Fermi représentent les potentiels chimiques des électrons et des trous dans des conditions hors équilibre, c'est-à-dire lorsqu'une tension est appliquée au dispositif. Leur séparation spatiale et énergétique reflète le déséquilibre entre les porteurs injectés, et leur rapprochement dans la zone active indique la région de recombinaison la plus probable. Ainsi, l'analyse de E_{Fn} et E_{Fp} permet de localiser et de quantifier la dynamique de recombinaison dans l'OLED, et donc d'optimiser les performances électroluminescentes du dispositif.

D'après cette figure, on peut observer que E_{Fn} et E_{Fp} se situent dans la bande interdite du matériau organique. Leur description peut être modélisée à l'aide de la statistique de Maxwell-Boltzmann [92].

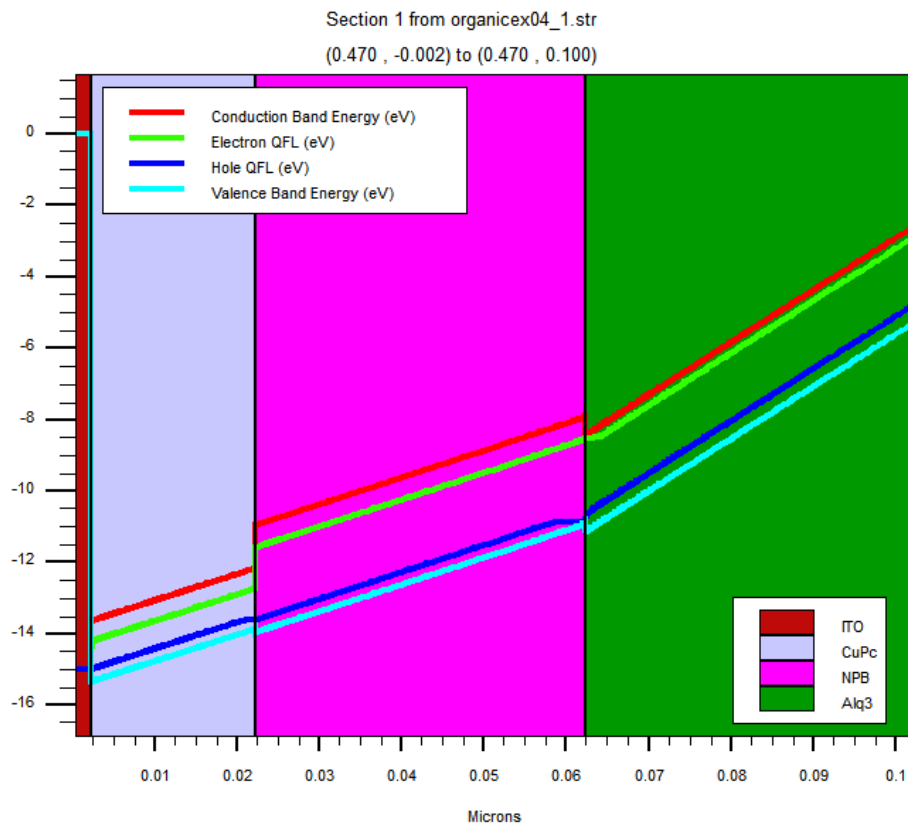


Figure IV.16 Les niveaux d'énergie **LUMO**, **HOMO**, ainsi que les quasi-niveaux de Fermi des électrons (E_{Fn}) et des trous (E_{Fp}), à une tension de polarisation de 15 V.

En outre, la position effective de la zone de recombinaison dépend de plusieurs paramètres, notamment de l'épaisseur des différentes couches organiques et des matériaux utilisés pour les électrodes [98].

En effet, l'utilisation d'une anode en ITO, caractérisée par un travail de sortie de 4,95 eV, permet un alignement énergétique optimal avec le niveau HOMO du CuPc, ce qui réduit la hauteur de barrière et facilite l'injection des trous dans la structure. Une fois injectés, ces porteurs de charge positifs traversent l'interface CuPc/NPB par des processus de saut successifs jusqu'à atteindre l'interface NPB/Alq₃. Ce mécanisme de transport entraîne une accumulation de trous au niveau des deux hétérojonctions situées respectivement à 20 nm et 60 nm [99].

Par ailleurs, en raison de la barrière énergétique significative d'environ 0,6 eV entre les niveaux LUMO à l'interface NPB/Alq₃, les électrons injectés depuis la cathode sont majoritairement confinés du côté de l'Alq₃. Ce blocage limite leur transfert vers la couche HTL, entraînant ainsi une accumulation d'électrons au voisinage de cette interface, dans la couche ETL [100].

En revanche, à l'interface ETL/HTL, le décalage de bande d'environ 0,3 eV entre les niveaux HOMO du NPB et de l'Alq₃ permet aux trous de franchir plus aisément cette interface, facilitant ainsi leur diffusion vers la couche ETL.

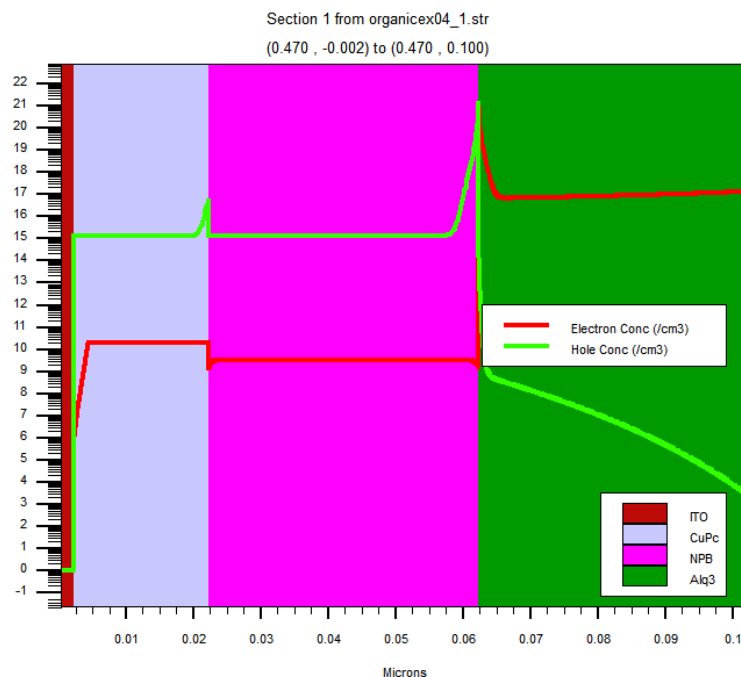


Figure IV.17 Distribution de la densité de porteurs de charge à 15 V.

En effet, le passage des trous à travers la barrière énergétique NPB/Alq₃ permet de générer des excitons à cette interface. De plus, la mobilité des trous dans l'Alq₃ étant relativement faible comparée à celle des électrons, la recombinaison électron-trou se produit effectivement dans une région très étroite de la couche d'Alq₃, à proximité de l'interface NPB/Alq₃.

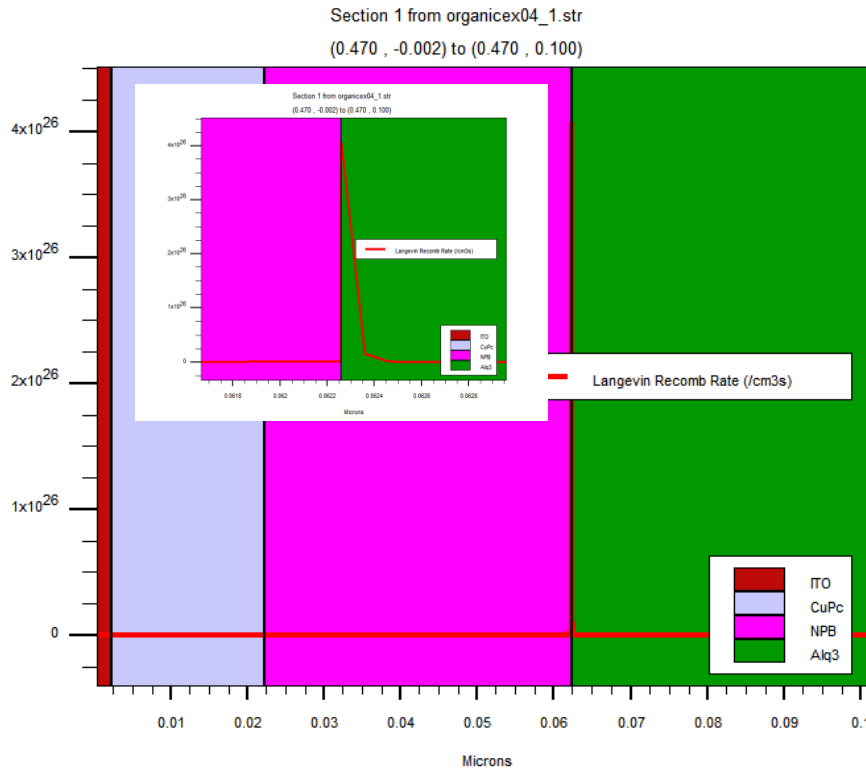


Figure IV.18 Répartition spatiale du taux de recombinaison Langevin

Par la suite, les excitons formés diffusent dans la couche d'Alq₃ avant de se désexciter de manière radiative [26], [40].

La largeur effective de la zone d'émission est déterminée par la longueur de diffusion des excitons, conformément à la loi suivante :

$$S(x) = S(0) \exp\left(-\frac{x}{L_d}\right) \tag{IV. 1}$$

où :

- $S(x)$ est la densité d'excitons à une distance x de la zone de recombinaison,
- $S(0)$ représente la densité initiale d'excitons à l'interface,
- L_d désigne la longueur de diffusion caractéristique des excitons.

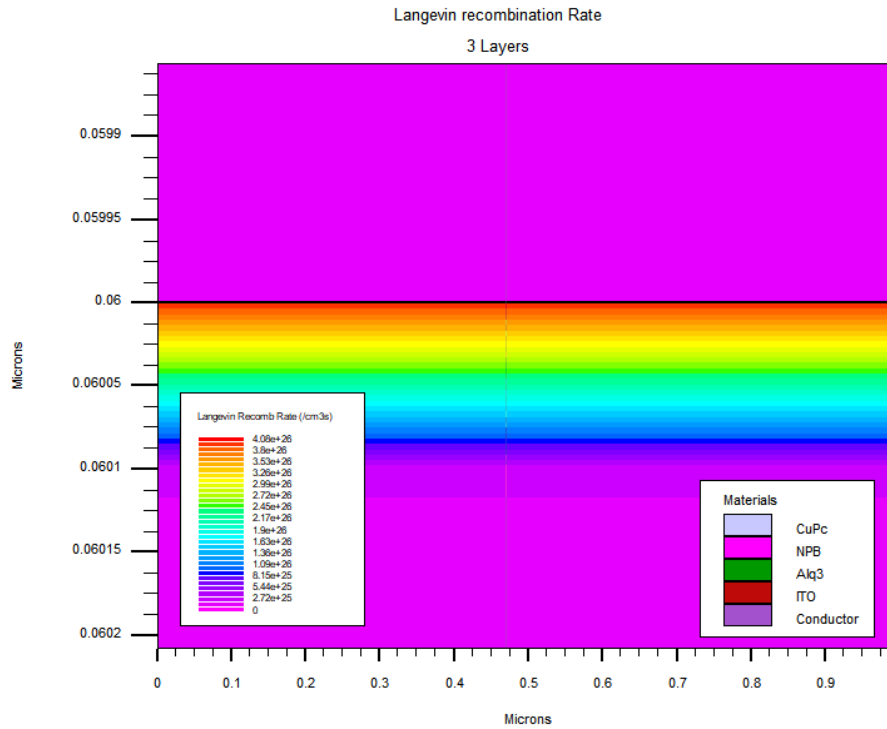


Figure IV.19. Emplacement de la zone d'émission.

IV.3.3 Caractéristique J-V

La variation de la densité de courant en fonction de la tension appliquée est illustrée dans la figure IV.20.

On constate que cette nouvelle structure multicouche permet de générer, à tension équivalente, une densité de courant plus élevée et une luminescence plus intense, en comparaison avec une OLED bicouche [26].

La tension de seuil, correspondant à une densité de courant de 1mA/cm^2 , est de 3.6 V, tandis que la tension de fonctionnement à 10 mA/cm^2 est de 5.95 V. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues pour la structure ITO/NPB/Alq₃/LiF/Al, malgré l'ajout de la couche d'injection de trous (HIL), qui entraîne une augmentation de l'épaisseur totale de la diode.

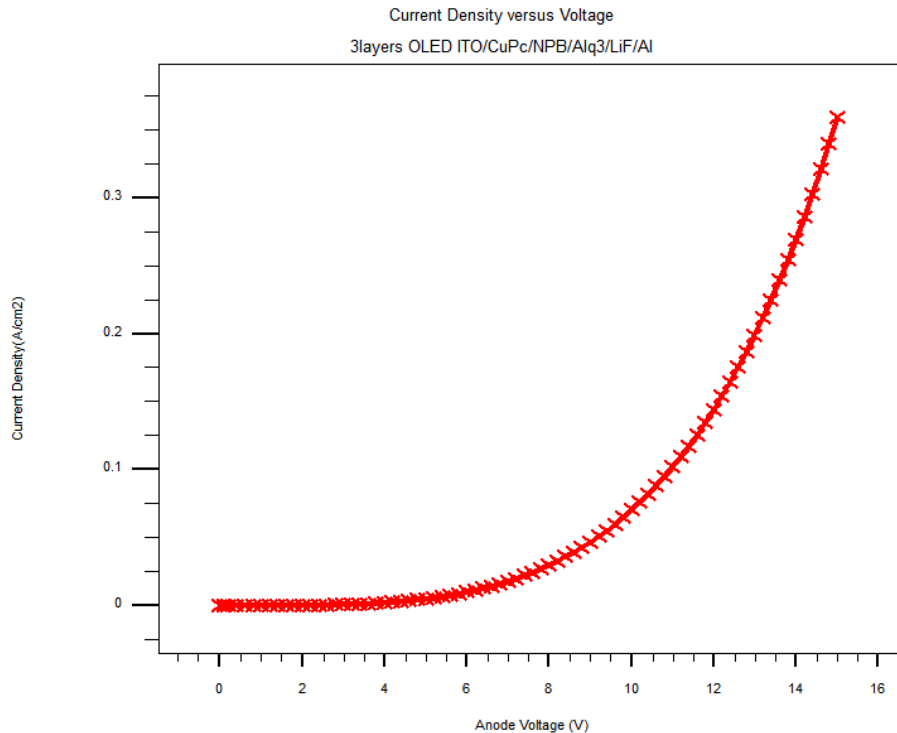


Figure IV.20 Caractéristique J-V pour ITO/CuPc/NPB/Alq₃/LiF/Al.

La structure **ITO/CuPc/NPB/Alq₃/cathode** présente différents régimes de conduction, déterminés par les propriétés électroniques des matériaux, la disposition des couches impliquées et de la tension appliquée.

À très faible tension, le transport des porteurs est principalement influencé par les interfaces CuPc/ITO et Alq₃/cathode. Ces contacts métal/(SCO) peuvent être modélisés par une résistance interfaciale constante, notée R_0 [101].

Par conséquent, dans ce régime de faible injection, cette résistance constitue le facteur limitant du transport de charge, ce qui se traduit par un comportement électrique de type ohmique.

Avec l'augmentation de la tension appliquée, l'injection de trous devient plus efficace que celle des électrons. Les trous injectés depuis l'anode traversent la couche HIL (CuPc) et sont transportés à travers la HTL (NPB), s'accumulant progressivement à l'interface NPB/Alq₃. Cette accumulation génère un champ électrique local dans la couche Alq₃ (ETL), qui facilite l'injection d'électrons depuis la cathode. Théoriquement, cela devrait conduire à une augmentation du courant. Cependant, dans cette plage de tension, le courant reste limité par des fuites parasites ainsi que par des processus transitoires de piégeage et de dépiégeage. La majorité des pièges étant initialement vides (car situés au-dessus du niveau quasi-Fermi des électrons, E_{Fn}), la charge positive (due aux trous) domine le transport.

Le courant est donc principalement contrôlé par l'injection de trous à l'interface CuPc/NPB, ce qui caractérise un régime de conduction encore non optimal. À mesure que la tension augmente, le niveau quasi-Fermi des électrons (E_{Fn}) se déplace vers le haut et croise progressivement des niveaux de pièges situés dans la bande interdite à l'interface NPB/Alq₃. Lorsque ces niveaux deviennent énergétiquement accessibles, ils se remplissent par capture d'électrons. Ce processus équivaut à une diminution effective de la concentration de trous libres à cette interface. L'accumulation d'électrons piégés induit alors une redistribution du champ électrique : il diminue dans l'ETL et augmente dans la HTL, favorisant davantage l'injection et le transport des trous [102].

Dans ce contexte, la mobilité effective des électrons augmente en raison du remplissage progressif des pièges, ce qui se traduit par une forte augmentation du courant. Le régime de conduction suit alors une loi de type : $J \sim V^{m+1}$ où m est un paramètre caractérisant la profondeur moyenne des niveaux de pièges. Ce comportement non linéaire du courant est caractéristique du régime **Trapped Charge Limited Current (TCLC)**, dans lequel le transport est dominé par les effets de piégeage dans la couche organique.

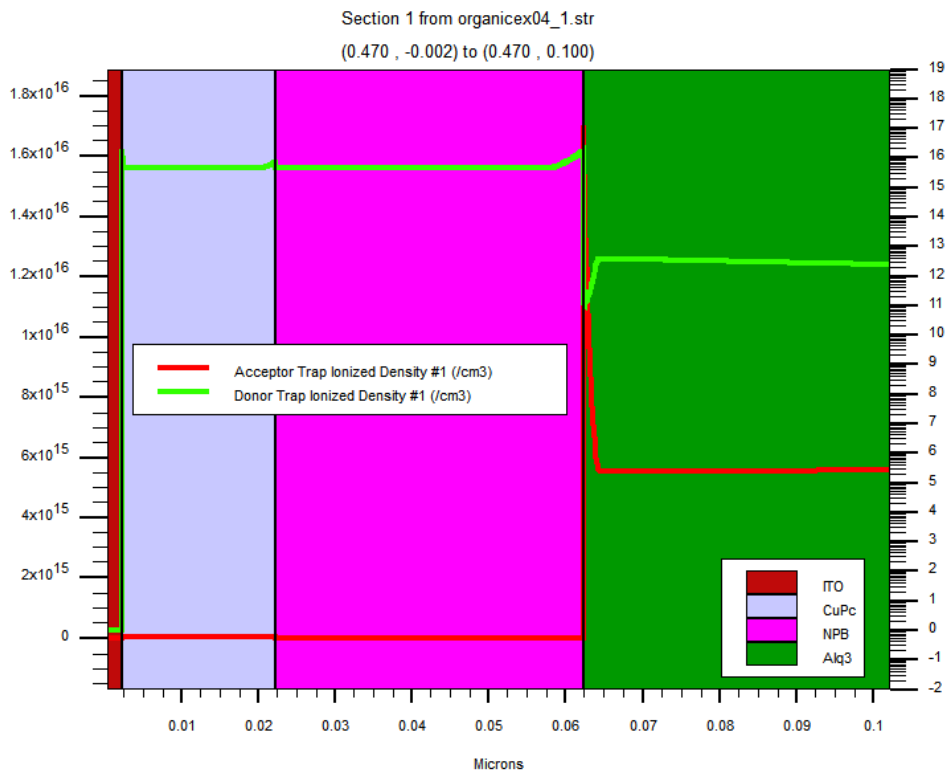


Figure IV.21 Densité des pièges accepteurs et donneurs ionisés.

Lorsque la tension appliquée devient suffisamment élevée, les niveaux de pièges sont saturés. Dans ces conditions, le courant ne dépend plus des défauts du matériau, mais uniquement des charges injectées : on passe alors d'un régime limité par les charges piégées (TCLC) à un régime limité par la charge d'espace (SCLC). Cette transition se traduit par des courbes courant-tension plus abruptes, ce qui montre que le transport des charges dépend désormais des propriétés des matériaux utilisés.

À ce stade, le champ électrique dans la couche Alq₃ devient suffisamment intense pour permettre une bonne conduction des électrons depuis la cathode. Le niveau quasi-Fermi du NPB s'aligne avec celui de l'Alq₃, indiquant une continuité énergétique favorable au transport électronique [102].

Au-delà de 4 V, la densité de courant augmente selon une loi en puissance, ce qui confirme que le processus de conduction dépend principalement de la quantité de charges injectées et de leur mobilité dans le volume du matériau [64], [103].

$$J = KV_{bulk}^m \quad (\text{IV.2})$$

Avec

V_{bulk} (V) représente la chute de potentiel dans les couches organiques, K (mA.cm⁻²V^{-m}) et m (sans unité) sont des constantes par rapport à V_{bulk}

La densité de courant en fonction de la tension appliquée, représentée en double échelle logarithmique, est illustrée dans la figure IV.22. Trois (03) régions distinctes peuvent être identifiées :

- Une région linéaire (zone 1).
- Une région de courant limité par les pièges (TCLC), où $J \sim V^{m+1}$ (zone 2).
- Une région de courant limité par la charge d'espace (SCLC), où $J \sim K V^m$ (zone3).

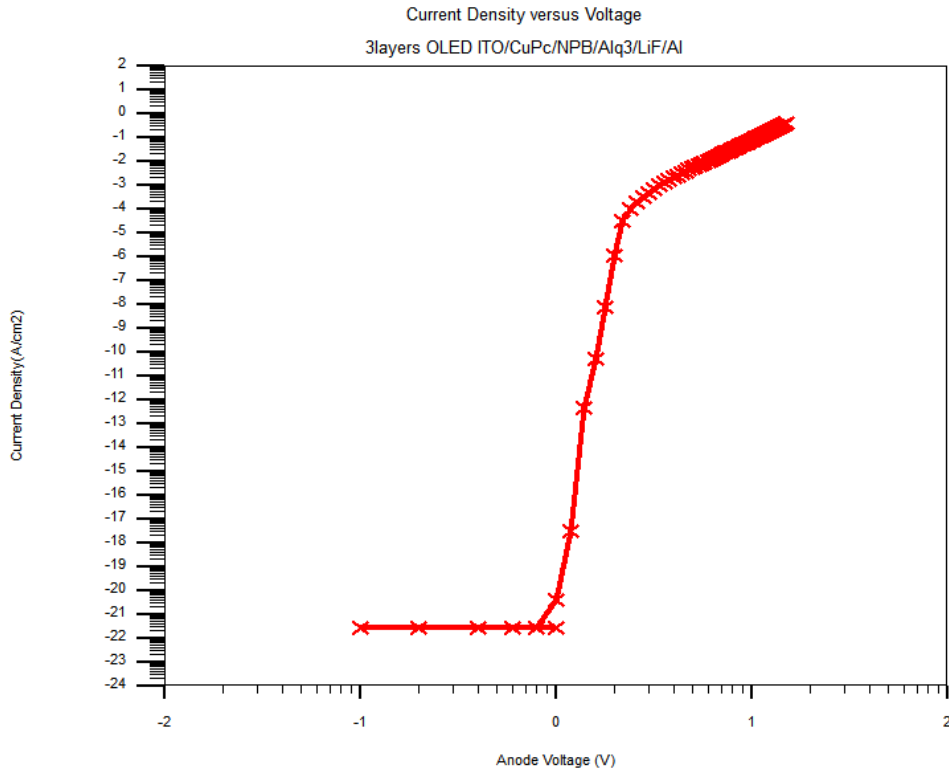


Figure IV.22 Caractéristique J-V (échelle logarithmique).

Le paramètre ' m ' nous permet d'avoir des informations sur les énergies caractéristiques des pièges ainsi que leur distribution dans la bande interdite. Cette distribution devient plus étendue avec la diminution de la valeur de m .

Pour la zone TCLC, la pente est d'environ $m = 3$. Cette valeur traduit une dépendance du courant à la tension suivant la loi $J \propto V^{(m+1)}$, caractéristique d'un transport affecté par la présence de pièges distribués dans la bande interdite. En appliquant la relation :

$$E_p = K_B \cdot m \cdot T \quad (\text{IV.3})$$

où E_p est l'énergie caractéristique des pièges, K_B la constante de Boltzmann, et T la température ambiante (298 K).

les énergies associées ont été estimées. On obtient ainsi :

- $E_p \approx 0,052 \text{ eV}$ dans le régime TCLC, indiquant la présence de pièges peu profonds.

La valeur de m observée dans la zone TCLC correspond à des pièges peu profonds, ce qui est en accord avec les caractéristiques des matériaux organiques désordonnés tels que l'Alq₃.

L'énergie caractéristique des pièges, estimée à environ 0.052 eV est cohérente avec un Alq₃ de bonne qualité utilisé comme couche de transport ou émissive dans une OLED multicouche, et confirme l'influence de défauts structuraux sur le transport des charges [103].

IV.3.4 Caractéristique puissance lumineuse - tension

La puissance lumineuse émise par l'OLED dépend directement de l'efficacité d'injection des porteurs de charge. Le tracé de la caractéristique puissance lumineuse en fonction de la tension appliquée (figure IV.23) montre que l'intensité lumineuse est relativement faible pour des tensions inférieures à 8V. Un tel comportement est principalement dû à un déséquilibre entre l'injection des trous — qui pénètrent dans la couche d'Alq₃ — et celle des électrons injectés depuis la cathode. De ce fait, la zone de recombinaison s'élargit, ce qui réduit l'efficacité de la recombinaison radiative [98].

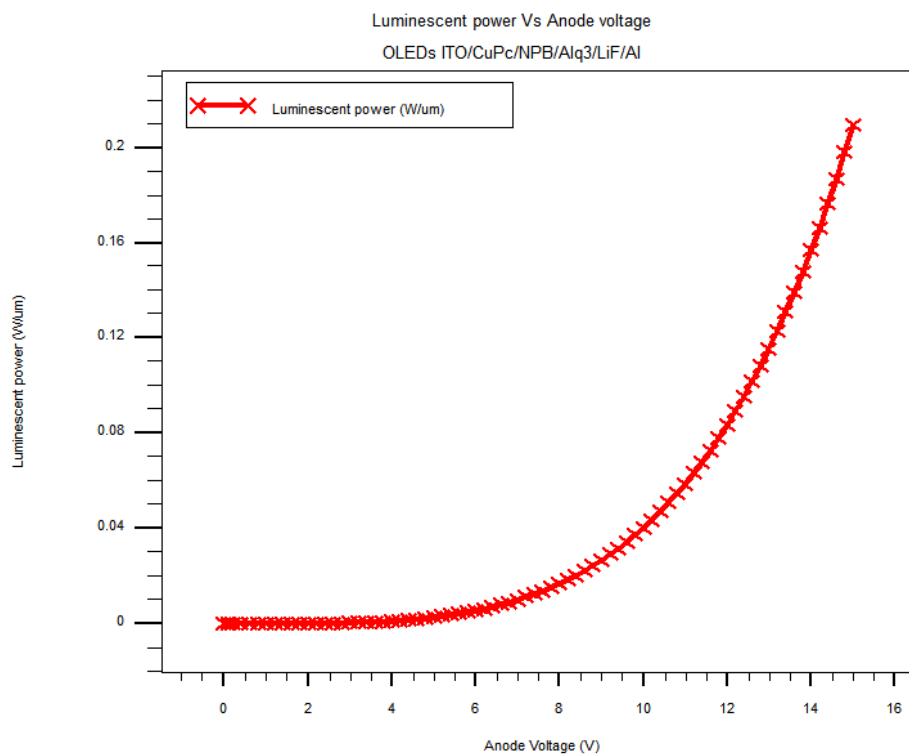


Figure IV.23 Caractéristique puissance lumineuse - tension.

À des champs électriques plus élevés, l'injection d'électrons ainsi que leur mobilité dans l'Alq₃ augmentent significativement, ce qui favorise le confinement des excitons générés dans la zone d'émission et, par conséquent, améliore la luminance de l'OLED [98].

Ainsi, on constate que la tension de fonctionnement nécessaire pour atteindre une puissance lumineuse normalisée de $0.02 \text{ W}/\mu\text{m}$ est de 8 V . Cette valeur est inférieure à celle requise pour une diode bicouche, estimée à $9,1 \text{ V}$.

Ces résultats confirment bien que l'ajout d'une couche d'injection de trous (HIL) augmente la conductivité des trous et optimise le confinement des excitons dans la zone active [19].

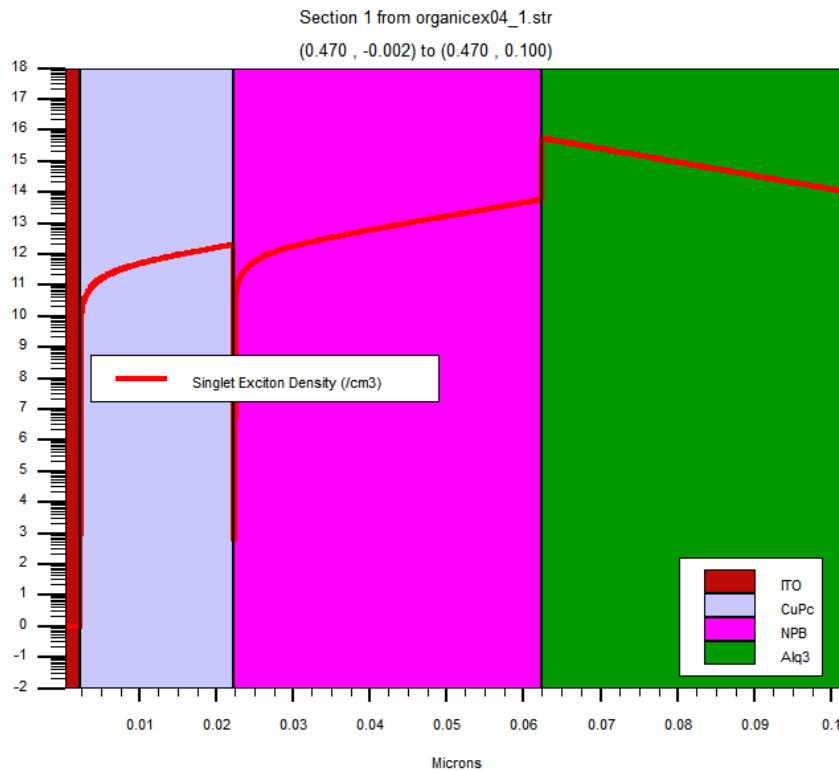


Figure IV.24 Distribution spatiale de la densité des excitons singulets.

IV.3.5 Évolution de la puissance optique en fonction de la densité de courant

La variation de la puissance lumineuse émise par la couche active en fonction de la densité de courant est représentée dans la figure IV.25.

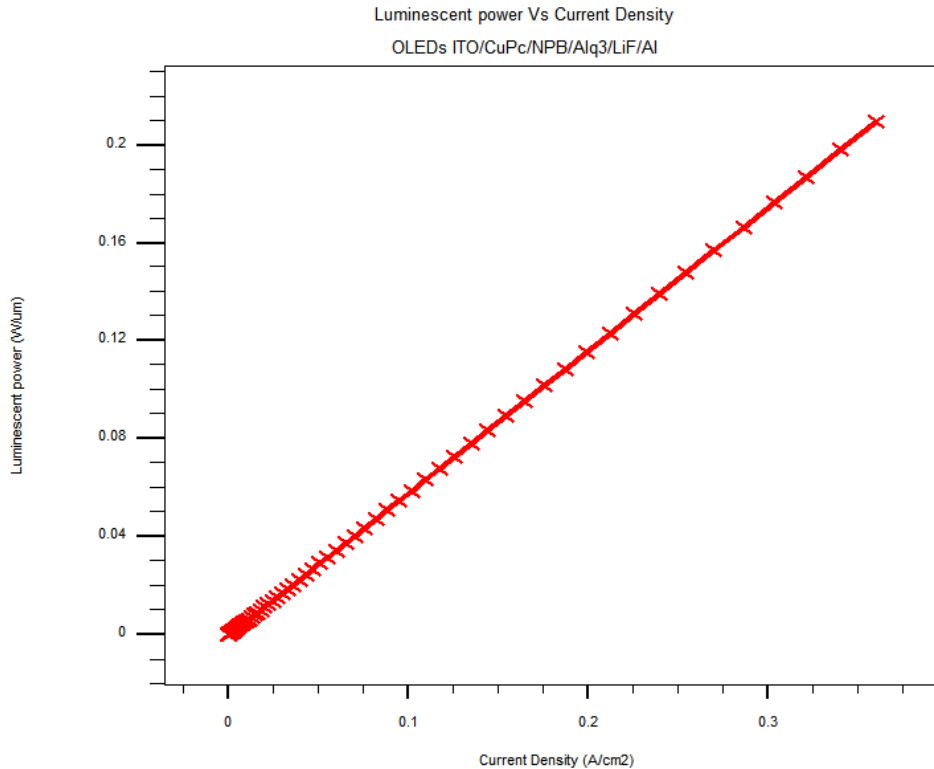


Figure IV.25 Variation de la puissance lumineuse en fonction de la densité de courant

Le tracé obtenu est une droite de pente de 1.66. La courbe met en évidence une relation linéaire entre les charges injectées par les électrodes et les paires électron-trou recombinées [104].

En d'autres termes, les trous traversant l'interface NPB/Alq₃ et la majorité des électrons injectés depuis la cathode, génèrent des recombinaisons radiatives, ce qui permet d'obtenir une luminescence maximale à 60 nm, en raison du recouvrement optimal des densités d'électron et de trous dans l'Alq₃. Par conséquent, le choix d'une épaisseur de 60 nm pour la couche Alq₃, constitue un compromis optimal entre injection, transport et recombinaison [26], [98].

IV.3.6 Variation du potentiel

La figure IV.26 illustre la distribution du potentiel électrique dans la structure OLED ITO/CuPc/NPB/Alq₃/LiF/Al, sous l'effet d'une tension de polarisation de 15 V. Dans cette configuration, le potentiel de l'anode est fixé à 15 V, tandis que celui de la cathode est maintenu à 0 V, établissant ainsi les conditions de fonctionnement en régime direct.

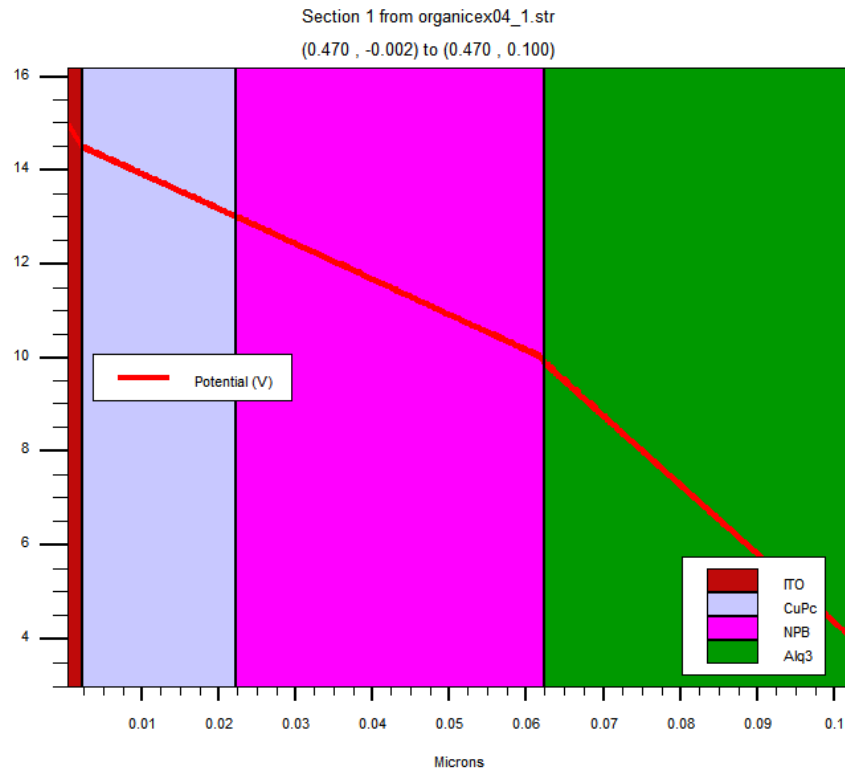


Figure IV.26 Distribution du potentiel dans la structure ITO/CuPc/NPB/Alq₃/cathode

L'ITO, caractérisé par un travail de sortie de 4,95 eV, constitue une électrode efficace pour l'injection de trous.

Une chute de tension d'environ 1.5 V est observée entre l'anode et l'interface CuPc/NPB, tandis que la différence de potentiel à travers la couche NPB est de 3 V.

Cette répartition de tension résulte à la fois des faibles propriétés de transport du CuPc et de l'accumulation de charges à l'interface CuPc/NPB, qui limite le courant traversant la couche HTL.

Dans la couche d'Alq₃, la chute de tension est d'environ 5,5 V. Cette forte chute de potentiel s'explique par la faible mobilité des électrons dans l'Alq₃, de l'ordre de 10^{-6} cm²/(V.s), ce qui limite le transport des électrons et accentue la perte de potentiel dans cette zone active [105].

IV.3.7 Variation du champ électrique

La figure IV.27 illustre la distribution du champ électrique interne au sein de la structure OLED. La connaissance de cette distribution est essentielle pour analyser les mécanismes de transport de charges et optimiser les performances des diodes électroluminescentes organiques.

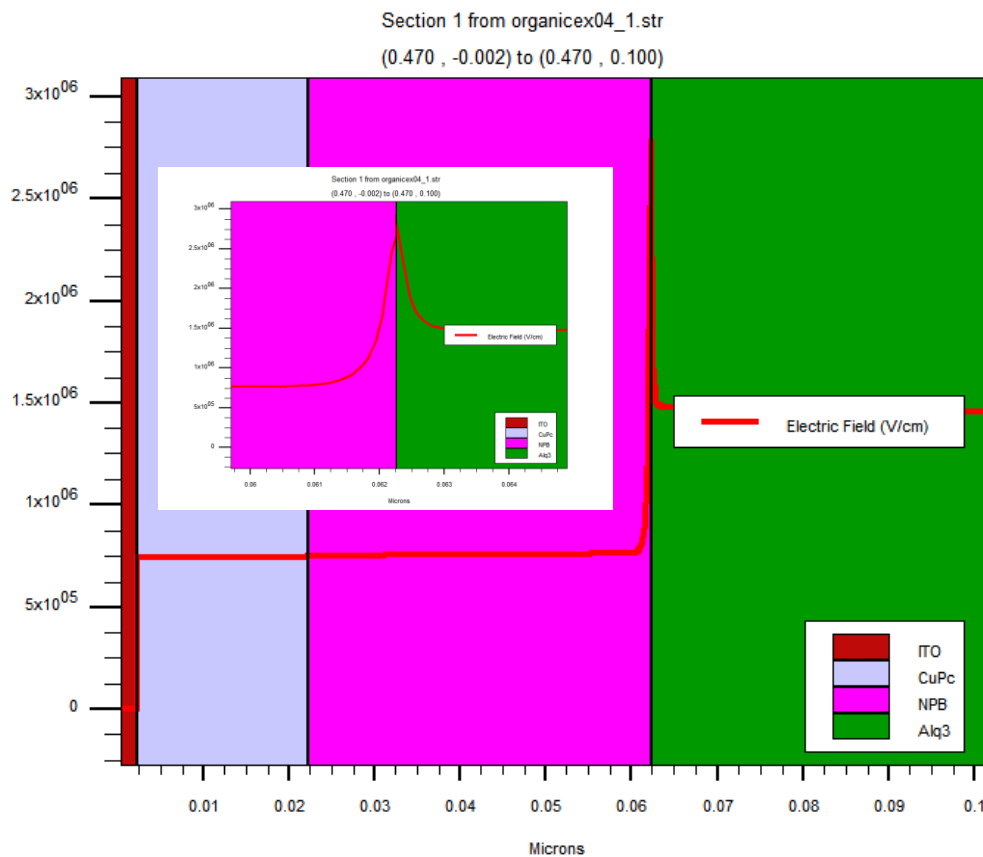


Figure IV.27 Représentation de la répartition spatiale du champ électrique.

La distribution du champ dans une OLED multicouche dépend des propriétés de transport de chaque matériau, ainsi que des conditions d'injection imposées par les électrodes et les barrières internes.

L'injection de porteurs aux interfaces est modulée par le champ local et les charges accumulées.

Par ailleurs, dans les semi-conducteurs organiques (SCO), les mobilités des porteurs de charge sont différentes et dépendent fortement du champ électrique.

L'application d'une tension externe entraîne une accumulation de charges aux interfaces, notamment entre la HTL et l'ETL, induisant ainsi un champ électrique spatialement non uniforme [106].

IV.4 Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier les performances des diodes électroluminescentes organiques à structures bicouche et multicouche, en mettant en évidence l'effet des matériaux utilisés, notamment le NPB et le CuPc, sur le comportement électrique du dispositif.

Un modèle numérique a été exploité pour simuler les mécanismes d'injection, de transport et de recombinaison des porteurs.

Les résultats de simulation ont permis d'analyser les caractéristiques I-V, la distribution spatiale des porteurs, ainsi que les zones de recombinaison, apportant ainsi une compréhension approfondie des phénomènes physiques gouvernant le fonctionnement des OLED.

Par ailleurs, l'étude d'une diode organique monocouche a mis en évidence de nombreuses limitations liées aux contacts et à la zone active d'émission de lumière.

La solution proposée pour pallier ces défauts consiste à insérer une couche de NPB entre l'anode et la couche de transport d'électrons (ETL), afin de réaliser une structure bicouche. Cette modification améliore l'injection des trous et favorise une meilleure distribution spatiale des porteurs de charge

Une telle configuration permet également de résoudre efficacement le phénomène de «quenching », puisque la zone de recombinaison (ZR) s'est décalée à l'interface NPB/Alq₃, ce qui optimise le rendement de recombinaison radiative.

L'analyse des caractéristiques courant-tension-luminance, obtenues par des simulations numériques à l'aide du logiciel Silvaco-TCAD, confirme que cette structure permet de générer un courant électrique plus élevé et d'optimiser les performances d'émission et de fonctionnement des OLED.

Dans la seconde partie de ce travail, une nouvelle structure composée de **ITO/CuPc (20 nm)/NPB (40 nm)/Alq₃ (60 nm)/LiF/Al** a été modélisée numériquement.

Les résultats obtenus mettent en évidence une amélioration significative des performances électriques et optoélectroniques de la diode comparée à celle de la diode bicouche. Ceci est attribué principalement à l'introduction de la couche CuPc, qui permet d'améliorer l'injection et d'augmenter la conductivité des trous [107].

L'analyse des caractéristiques courant-tension révèle que, pour de faibles tensions, le courant est limité par l'injection de trous contrôlée par l'interface CuPc/NPB, tandis que pour des tensions plus élevées, il est limité par le transport des électrons à travers la couche Alq₃.

Ainsi, l'intégration de la couche de CuPc permet de renforcer l'équilibre des porteurs et d'optimiser le taux de recombinaison radiative.

Ces observations confirment l'importance de la couche HIL dans l'optimisation des performances électriques et optiques de l'OLED.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ces dernières années, l'électronique plastique est devenue un domaine de recherche majeur, suscitant un intérêt croissant tant chez les industriels que dans les milieux académiques. Elle s'impose progressivement dans des secteurs variés tels que les objets connectés, les dispositifs médicaux ou encore l'affichage souple pour téléviseurs et smartphones.

L'élément fondamental de cette révolution technologique réside dans l'utilisation de matériaux organiques. Ces matériaux, basés sur des composés carbonés qui combinent des caractéristiques semi-conductrices, sont utilisés dans plusieurs dispositifs tels que les capteurs de gaz, les étiquettes RFID (Radio Frequency Identification), les transistors organiques à effet de champ (OFET), les cellules photovoltaïques organiques (OPV) et les diodes électroluminescentes organiques (OLED).

Le principe de fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques est similaire à celui des diodes électroluminescentes conventionnelles (LEDs). Elles émettent de la lumière lorsqu'un courant électrique les traverse.

Toutefois, elles s'en distinguent par leur structure constituée de fines couches organiques comprises entre deux électrodes conductrices.

L'objectif principal de ce travail a été d'étudier le comportement électrique et optique des diodes électroluminescentes organiques. Pour cela, plusieurs structures ont été définies : monocouche, bicouche et multicouche.

Dans un premier temps, des dispositifs monocouches ont été simulés, notamment à base de MEH-PPV, puis remplacés par l' Alq_3 pour évaluer l'influence du matériau actif. Ces dispositifs sont essentiels pour comprendre le comportement des dispositifs électroniques organiques et optimiser leurs performances.

L'analyse des caractéristiques I-V-L a mis en évidence que la conduction est associée à la formation d'une zone de charge d'espace, assistée par le champ électrique appliqué. Cette zone résulte principalement du remplissage progressif de pièges, omniprésents dans les matériaux organiques.

Par ailleurs, les mécanismes d'injection dépend principalement des hauteurs de barrière aux interfaces SCO/électrodes

Conclusion générale et perspectives

Cependant, les performances en courant et en luminance de ces structures monocouches restent limitées en raison du déséquilibre de mobilité entre les électrons et les trous. Par conséquent, la balance des porteurs de charge dans ce type de diodes n'est pas optimale. Ce déséquilibre déplace la zone de recombinaison vers l'interface électrode/organique, favorisant le phénomène de quenching, et donc une faible émission lumineuse.

Pour pallier ces limitations, des structures multicouches ont été modélisées. Deux types d'OLED ont été étudiés :

- Une structure bicouche, constituée d'une couche de NPB pour le transport de trous (HTL) et d'une couche d'Alq₃ pour le transport des électrons (ETL).
- Une structure multicouche, comprenant la même composition HTL et ETL, avec l'ajout d'une couche d'injection de trous (HIL) entre le NPB et l'anode en ITO. Le matériau utilisé pour la couche HIL, le CuPc, possède un niveau HOMO proche de celui du NPB, ce qui favorise une injection efficace des trous.

L'étude des courbes courant - tension - luminance a permis d'identifier trois régimes de conduction distincts associés à trois plages de tension :

- **Régime ohmique** : À basse tension, le courant est faible et suit une loi linéaire, proportionnelle à la tension appliquée. Ce comportement est caractéristique d'un transport dominé par la résistance ohmique globale du dispositif.
- **Régime TCLC (Trapped Charge Limited Current)** : Lorsque la tension augmente, l'injection de porteurs (trous et électrons) devient plus efficace. Le courant croît alors de manière non linéaire, suivant une loi de puissance du type $J \propto V^{m+1}$, ce qui traduit l'influence des niveaux de pièges présents dans les matériaux organiques.
- **Régime SCLC (Space Charge Limited Current) et recombinaison** : À haute tension, tous les pièges sont saturés. Le transport de charge est alors limité par la charge d'espace. Les porteurs se recombinent dans la zone active, et la désexcitation des paires électron-trou génère l'émission de lumière.

Enfin, les OLED transparentes et flexibles suscitent un intérêt croissant en raison de leurs applications potentielles dans divers domaines. Des travaux de recherche sont en cours pour améliorer leurs performances tout en réduisant les coûts de fabrication.

Conclusion générale et perspectives

Parmi les approches explorées, l'insertion d'une couche de blocage des trous (HBL) entre la couche émissive et l'ETL permet d'optimiser les propriétés optoélectroniques du dispositif. Par ailleurs, la réduction de la tension de seuil constitue un enjeu majeur pour diminuer la consommation énergétique et prolonger la durée de vie des OLED. Dans cette perspective, le dopage contrôlé des matériaux de transport à l'aide de dopants adaptés représente une stratégie prometteuse pour équilibrer les charges et améliorer l'efficacité globale du dispositif. Ainsi, il est possible d'obtenir une balance de charges optimale en utilisant un matériau organique ambipolaire tel que le CBP (Carbazole-Benzothiadiazole-Phenyl) pour la couche d'émission car ce matériau est capable de transporter à la fois des électrons et des trous. Ceci permet de minimiser les effets de dégradation dus aux charges accumulées et aux interactions entre les porteurs. Cette approche favorise une recombinaison plus efficace, conduisant à une émission lumineuse plus intense et plus stable, et contribue ainsi à l'amélioration globale des performances des diodes électroluminescentes organiques.

Références bibliographiques

Références

- [1] A. Ansri, « Caractérisation des cellules photovoltaïques à base des polymères conducteurs », Abou bekr belkaid, Tlemcen, 2012.
- [2] M. Mbarek, « Etude de nouveaux copolymères dérivés de PPV et PVK et leurs nanocomposites pour des applications en électronique organique », 2013.
- [3] M. Devynck, « Transistors à effet de champ: étude des interfaces et amélioration des performances », 2012.
- [4] M. Stella, *Study of organic semiconductors for device applications*. Universitat de Barcelona, 2010.
- [5] F. Reisdorffer, « Dégradation des diodes électroluminescentes organiques: analyses électriques et thermiques », 2013.
- [6] A. Afzali, C. D. Dimitrakopoulos, et T. O. Graham, « Photosensitive pentacene precursor: synthesis, photothermal patterning, and application in thin-film transistors », *Adv. Mater.*, vol. 15, n° 24, p. 2066-2069, 2003.
- [7] I. E. H. El Jazairi, « Transistors organiques transparents et imprimés à base de pentacène | Theses. fr », 2009.
- [8] H. Sirringhaus *et al.*, « Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers », *Nature*, vol. 401, n° 6754, p. 685-688, 1999.
- [9] H. Ben Romdhane, « Structures des Molécules Organiques et Stéréochimie », Faculté des Sciences de Tunis., tunis, 2008.
- [10] S. Panozzo, « Etude des propriétés électroniques de nouveaux composés organiques électroluminescents », 2003.
- [11] D. J. Gaspar et E. Polikarpov, *OLED fundamentals: materials, devices, and processing of organic light-emitting diodes*. CRC press, 2015.
- [12] B. Hafsi, « Réalisation, caractérisation et simulation de composants organiques: transistors à effet de champ et mémoires », 2016.
- [13] Z. Xu, « Design and Synthesis of Organic and Organic-Inorganic Hybrid Semiconductors for Optoelectronic Device Application », 2020.
- [14] R. Ledru, « Mesure par spectroscopie d'admittance de jonctions Métal/Oxyde/Semi-Conducteur Organique: Analyse de la réponse diélectrique du pentacène », 2012.
- [15] J. Ballet, « Contribution à l'élaboration de composants électroniques organiques à base de poly (3-octylthiophène) », 2006.
- [16] F. So, *Organic electronics: materials, processing, devices and applications*. CRC press, 2009.
- [17] S. Altazin, « Caractérisation et modélisation de la diode organique », 2011.
- [18] S.-S. Sun et L. R. Dalton, *Introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices*. CRC press, 2008.
- [19] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, et K. Seki, « Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces », *Adv. Mater.*, vol. 11, n° 8, Art. n° 8, 1999.
- [20] M. N. Bussac, J.-D. Picon, et L. Zuppiroli, « The impact of molecular polarization on the electronic properties of molecular semiconductors », *Europhys. Lett.*, vol. 66, n° 3, Art. n° 3, 2004.
- [21] M. P. Gaj, « High-Performance Organic Light-Emitting Diodes for Flexible and Wearable Electronics », Georgia Institute of Technology, 2016.
- [22] S. J. Kim, W. J. Kim, A. N. Cartwright, et P. N. Prasad, « Self-Passivating hybrid (organic/inorganic) tandem solar cell », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, n° 5, Art. n° 5, 2009.
- [23] R. Baughman et L. Shacklette, « The dependence of electronic conductivity upon conjugation length for conducting polymers », *Synth. Met.*, vol. 17, n° 1-3, Art. n° 1-3, 1987.

- [24] G. Safoula, K. Napo, J. Bernede, S. Touihri, et K. Alimi, « Electrical conductivity of halogen doped poly (N-vinylcarbazole) thin films », *Eur. Polym. J.*, vol. 37, n° 4, p. 843-849, 2001.
- [25] N. Huby, « Optimisation des performances d'OLEDs à base de dérivés du silole par le contrôle des structures moléculaire et supramoléculaire », 2006.
- [26] M. B. Khalifa, « Etude du transport et ingénierie de bandes dans les diodes organiques électroluminescentes à hétérostructures », 2004.
- [27] S. E. H. Nguyen, « Transistors organiques à effet de champ pour une électronique flexible et écoresponsable: étude et optimisation d'OFET de type N sur substrats biosourcés », 2022.
- [28] L. Biniek, « Polymères semi-conducteurs à faible largeur de bande interdite: de la synthèse au dispositif photovoltaïque organique », 2010.
- [29] A. de Cuendias, « Copolymères à blocs constitués d'un bloc rigide conjugué: synthèse et auto-assemblage en solution », 2007.
- [30] L. Pouchain, « Synthèse et caractérisation de systèmes conjugués dérivés de l'indéno [1, 2-b] thiophène pour l'électronique organique », 2010.
- [31] A. Charba, « Synthèse de Poly (3, 4-éthylènedioxythiophène) en milieux dispersants organiques », 2011.
- [32] N. Ikrelief, « Etude du Transport Electronique dans les Polymères Conducteurs et les Matériaux Organiques », Université d'Oran, Oran, 2011.
- [33] G. Benseba, « Etude des différents paramètres influençant le rendement et la stabilité d'une cellule solaire organique », 2013.
- [34] S. Carquigny, « Conception, caractérisation et mise en œuvre de matériaux organiques conducteurs pour le développement de capteurs de gaz pour l'environnement », 2011.
- [35] A. Coens, « Diode électroluminescente organique en microcavité verticale à miroirs diélectriques multicouches », 2013.
- [36] A. Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*, vol. 37. Springer, 2011.
- [37] C. W. Tang et S. A. VanSlyke, « Organic electroluminescent diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, n° 12, p. 913-915, 1987.
- [38] J. H. Burroughes *et al.*, « Light-emitting diodes based on conjugated polymers », *nature*, vol. 347, n° 6293, Art. n° 6293, 1990.
- [39] P. Petrova et R. Tomova, « materials used for organic light-emitting diodes: organic electroactive compounds », *ChemInform*, vol. 41, n° 26, p. i, 2010.
- [40] H. Choukri, « Contrôle de la couleur d'émission d'une OLED multicouche via la diffusion des excitons. », 2008.
- [41] A. Moliton, « Propriétés de transport électronique II—Mécanismes d'injection et de transport dans les milieux relativement résistifs », in *Electronique et optoélectronique organiques*, Springer, 2011, p. 131-172.
- [42] A. J. Epstein, « Electrically conducting polymers: science and technology », *MRS Bull.*, vol. 22, n° 6, Art. n° 6, 1997.
- [43] S. Roth, H. Bleier, et W. Pukacki, « Charge transport in conducting polymers », *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 88, p. 223-233, 1989.
- [44] K. H. Park *et al.*, « Organic light emitting diodes with metallocene compounds as cathode interfacial layers », *Adv. Mater. Res.*, vol. 415, p. 1360-1363, 2012.
- [45] G. Hadziioannou, *Polymères semi-conducteurs : chimie, physique et ingénierie*, 1st Ed. Wiley, 2005.
- [46] S. Bange, « Transient optical and electrical effects in polymeric semiconductors », 2009.
- [47] S. Archambeau, « Etude des propriétés de films minces de cristaux liquides discotiques pour la conversion photovoltaïque organique | Theses. fr », 2004.
- [48] I. Hill, A. Rajagopal, A. Kahn, et Y. Hu, « Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 5, Art. n° 5, 1998.
- [49] S. Narioka *et al.*, « The electronic structure and energy level alignment of porphyrin/metal interfaces studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, n° 13, p. 1899-1901, 1995.

- [50] P. F. van Hutten, V. V. Krasnikov, et G. Hadziioannou, « Polymers for opto-electronic applications: structure and morphology of thin films and their interfaces », *Synth. Met.*, vol. 122, n° 1, p. 83-86, 2001.
- [51] I. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, et A. Kahn, « Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 166, n° 1-4, p. 354-362, 2000.
- [52] F. Flores, J. Ortega, et H. Vázquez, « Modelling energy level alignment at organic interfaces and density functional theory », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, n° 39, Art. n° 39, 2009.
- [53] S. Braun, W. R. Salaneck, et M. Fahlman, « Energy-level alignment at organic/metal and organic/organic interfaces », *Adv. Mater.*, vol. 21, n° 14-15, Art. n° 14-15, 2009.
- [54] B. Pagoaga, « Synthèse de nouveaux matériaux semi-conducteurs dérivés du pérylène pour l'électronique organique. | Theses. fr », 2012.
- [55] M. Vissenberg et M. Matters, « Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 20, p. 12964, 1998.
- [56] H. Bäessler, « Charge transport in disordered organic photoconductors. A Monte Carlo simulation study », *Phys. Status Solidi B Basic Res.*, vol. 175, n° 1, Art. n° 1, 1993.
- [57] G. Horowitz, R. Hajlaoui, et P. Delannoy, « Temperature dependence of the field-effect mobility of sexithiophene. Determination of the density of traps », *J. Phys. III*, vol. 5, n° 4, Art. n° 4, 1995.
- [58] K. Sakanoue, M. Motoda, M. Sugimoto, et S. Sakaki, « A molecular orbital study on the hole transport property of organic amine compounds », *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, n° 28, p. 5551-5556, 1999.
- [59] Z. Wang *et al.*, « Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic », *Nat. Photonics*, vol. 5, n° 12, p. 753-757, 2011.
- [60] J.-L. Brédas, J. P. Calbert, D. da Silva Filho, et J. Cornil, « Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 99, n° 9, Art. n° 9, 2002.
- [61] E. Tutiš, M.-N. Bussac, et L. Zuppiroli, « Image force effects at contacts in organic light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, n° 24, p. 3880-3882, 1999.
- [62] T. P. Nguyen et P. Destruel, « Electroluminescent devices based on organic materials and conjugated polymers », *Handb. Lumin. Disp. Mater. Devices*, vol. 1, p. 90, 2003.
- [63] S. Forget, S. Chenais, et A. Siove, « Organic light emitting diodes », *Photochem. Photophysics Polym. Mater. Wiley N. Y.*, p. 309-350, 2010.
- [64] C. Pinot, « Modélisation des diodes électroluminescentes organiques multicouches dopées. Application à de nouvelles architectures. », 2008.
- [65] H. Meng et N. Herron, « Organic Light-Emitting Materials and Devices, Chapter 3, Edited by Zhigang Rick Li », 2015.
- [66] M. Baldo et M. Segal, « Phosphorescence as a probe of exciton formation and energy transfer in organic light emitting diodes », *Phys. Status Solidi A*, vol. 201, n° 6, Art. n° 6, 2004.
- [67] C. Murawski, K. Leo, et M. C. Gather, « Efficiency roll-off in organic light-emitting diodes », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 47, p. 6801-6827, 2013.
- [68] N. Tessler, N. Harrison, D. Thomas, et R. Friend, « Current heating in polymer light emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 6, p. 732-734, 1998.
- [69] M. Agrawal, Y. Sun, S. R. Forrest, et P. Peumans, « Enhanced outcoupling from organic light-emitting diodes using aperiodic dielectric mirrors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 24, Art. n° 24, 2007.
- [70] D. Ammermann, A. Böhrer, S. Dirr, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, et W. Grahn, « Device structures and materials for organic light-emitting diodes », présenté à Optoelectronic Integrated Circuits, SPIE, 1997, p. 164-175.
- [71] J. Blochwitz, « Organic light-emitting diodes with doped charge transport layers », 2001.
- [72] D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface: optimisation de structures ITO/semiconducteurs organiques », 2003.

- [73] P. Fenter, F. Schreiber, V. Bulović, et S. Forrest, « Thermally induced failure mechanisms of organic light emitting device structures probed by X-ray specular reflectivity », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 277, n° 5-6, Art. n° 5-6, 1997.
- [74] C. Kwong *et al.*, « Efficiency and stability of different tris (8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) derivatives in OLED applications », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 116, n° 1, p. 75-81, 2005.
- [75] A. Chaskar, H. Chen, et K. Wong, « Bipolar host materials: a chemical approach for highly efficient electrophosphorescent devices », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 34, Art. n° 34, 2011.
- [76] Y. Tao, C. Yang, et J. Qin, « Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, n° 5, p. 2943-2970, 2011.
- [77] A. Fischer *et al.*, « Highly efficient multilayer organic pure blue light emitting diodes with substituted carbazoles compounds in the emitting layer », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, n° 5, Art. n° 5, 2006.
- [78] W. Kazi Tani, « Modélisation des structures photovoltaïques : aspects fondamentaux et appliques », Abou Bekr Belkïd Tlemcen, Tlemcen, 2010.
- [79] I. Y. TALEB, « Développement Des Propriétés Optiques Et Electroniques Des Nitrures III-V, Amélioration Des Performances Des composants Optoélectroniques. », 2018.
- [80] F. MERAD, « Conception et simulation des caractéristiques électriques d'un transistor MOSFET nanométrique à conduction latérale de type Tri-Gate (FinFET) », 2014.
- [81] M. Khaouani, « Etude et conception d'un transistor nanométrique a grille enrobante GAA MOSFETs », 2018.
- [82] A. Laribi, « Etude des Performances d'une Structure MOS Nanométrique : Application au DGFET », Université Abou Bekr Belkïd - Tlemcen, Tlemcen, 2010.
- [83] B. Ali, S. Jabar, W. Salih, R. K. Al Tamimi, H. Al Attar, et A. P. Monkman, « Synthesis and spectroscopic characterization studies of low molecular weight light emitting PPV segmented copolymers », *Opt. Mater.*, vol. 32, n° 2, Art. n° 2, 2009.
- [84] H. Zhu, J. Wei, K. Wang, et D. Wu, « Applications of carbon materials in photovoltaic solar cells », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, n° 9, p. 1461-1470, 2009.
- [85] J. H. Krieger, S. Trubin, S. Vaschenko, et N. Yudanov, « Molecular analogue memory cell based on electrical switching and memory in molecular thin films », *Synth. Met.*, vol. 122, n° 1, p. 199-202, 2001.
- [86] Q.-D. Ling *et al.*, « Polymer memories: Bistable electrical switching and device performance », *Polymer*, vol. 48, n° 18, p. 5182-5201, 2007.
- [87] G. Wantz, « Elaboration, caractérisation et optimisation de diodes électroluminescentes à base de polymères conjugués », 2004.
- [88] T. Brown, J. Kim, R. Friend, F. Cacialli, R. Daik, et W. Feast, « Effect of poly (3, 4-ethylene dioxythiophene) on the built-in field in polymer light-emitting diodes probed by electroabsorption spectroscopy », *Synth. Met.*, vol. 111, p. 285-287, 2000.
- [89] S. Su, N. Herron, et H. Meng, « Organic small-molecule materials for organic light-emitting diodes », *Org. Light. Mater. Devices*, p. 309-487, 2015.
- [90] L. Bozano, S. Carter, J. Scott, G. G. Malliaras, et P. Brock, « Temperature-and field-dependent electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, n° 8, Art. n° 8, 1999.
- [91] A. B. Djurišić, « Organic Optoelectronic Devices: Materials, Models, and Design Rules », University of Hong Kong, 2006.
- [92] H. Yue et R. Hai-Bo, « Numerical model of multilayer organic light-emitting devices », *Chin. Phys. B*, vol. 18, n° 4, p. 1627, 2009.
- [93] H. Ishii, K. Sugiyama, D. Yoshimura, E. Ito, Y. Ouchi, et K. Seki, « Energy-level alignment at model interfaces of organic electroluminescent devices studied by UV photoemission: Trend in the deviation from the traditional way of estimating the interfacial electronic structures », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 4, n° 1, Art. n° 1, 1998.

- [94] M.-H. Wu, J.-H. Lee, M.-K. Leung, et Y.-N. Hsu, « Voltage reduction of organic light-emitting device (OLED) with an n-type organic material and a silver cathode », présenté à Light-Emitting Diode Materials and Devices, SPIE, 2005, p. 178-183.
- [95] C.-C. Lee, M.-Y. Chang, Y.-D. Jong, T.-W. Huang, C.-S. Chu, et Y. Chang, « Numerical simulation of electrical and optical characteristics of multilayer organic light-emitting devices », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 11R, p. 7560, 2004.
- [96] A. Uddin et C. Teo, « Fabrication of high efficient organic/CdSe quantum dots hybrid OLEDs by spin-coating method », présenté à Organic Photonic Materials and Devices XV, SPIE, 2013, p. 140-148.
- [97] S. Lee, Y. Wang, X. Hou, et C. W. Tang, « Interfacial electronic structures in an organic light-emitting diode », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, n° 5, p. 670-672, 1999.
- [98] T. Beierlein *et al.*, « Investigation of internal processes in organic light-emitting devices using thin sensing layers », *Synth. Met.*, vol. 138, n° 1-2, Art. n° 1-2, 2003.
- [99] J. Staudigel, M. Stößel, F. Steuber, et J. Simmerer, « A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 7, p. 3895-3910, 1999.
- [100] C.-C. Lee, M.-Y. Chang, P.-T. Huang, Y. C. Chen, Y. Chang, et S.-W. Liu, « Electrical and optical simulation of organic light-emitting devices with fluorescent dopant in the emitting layer », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 11, 2007.
- [101] J. J. Framarin, « Characterization and reliability of NPD/ALQ3 OLEDs, submitted to thermal and electrical ageing », 2010.
- [102] A. Alchaddoud, « Etude du comportement électrique et photométrique des diodes électroluminescentes organiques pour l'éclairage ayant subi un vieillissement accéléré », 2017.
- [103] Y.-H. Cheng, Y.-C. Hung, M.-C. Lee, K.-C. Syao, et C.-H. Cheng, « Study on carrier transport of thick OLEDs », présenté à Organic Optoelectronics and Photonics II, SPIE, 2006, p. 293-300.
- [104] M. Petrosino, P. Vacca, R. Miscioscia, G. Nenna, C. Minarini, et A. Rubino, « Effect of PEDOT: PSS ratio on the electrical and optical properties of OLEDs », présenté à Photonic Materials, Devices, and Applications II, SPIE, 2007, p. 279-287.
- [105] S. Barth *et al.*, « Electron mobility in tris (8-hydroxy-quinoline) aluminum thin films determined via transient electroluminescence from single-and multilayer organic light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, n° 7, Art. n° 7, 2001.
- [106] K. Benatia et A. Telia, « Etude des propriétés électriques et optiques des diodes électroluminescentes organiques «OLED» à base de films minces en polymère. », 2018.
- [107] S.-H. Chang, C.-Y. Wen, Y.-H. Huang, et Y.-K. Kuo, « Numerical simulation on white OLEDs with dotted-line doped emitting layers », présenté à Organic Photonic Materials and Devices XI, SPIE, 2009, p. 212-219.

Résumé

Actuellement, les semi-conducteurs organiques, qu'ils soient à base de polymères ou des petites molécules, représentent une alternative prometteuse, à la fois économique et flexible aux composants électroniques conventionnels.

Cette nouvelle technologie, appelée " électronique organique ", utilise des composés carbonés ayant des propriétés semi-conductrices et électroluminescentes. Les applications de ces matériaux sont variées : elles incluent les cellules photovoltaïques organiques (OPV), les transistors OFET et les diodes électroluminescentes organiques (OLED).

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier et de modéliser le comportement électrique et optique des OLED, à travers une approche basée sur la simulation numérique.

Dans la première partie nous nous sommes intéressés aux dispositifs monocouches, simulés sous l'environnement Silvaco-Tcad/ATLAS. Plusieurs structures ont été modélisées en faisant varier des paramètres physiques clés, tels que la nature des électrodes et l'épaisseur des couches actives, afin d'évaluer leur impact sur les caractéristiques courant-tension-luminance (I-V-L).

L'analyse des résultats a mis en évidence que l'injection de charges dépend principalement des hauteurs de barrières aux interfaces électrode/organique, tandis que le transport des porteurs de charge est limité, dans un premier temps, par la présence des pièges, puis par la formation d'une zone de charge d'espace, assistée par le champ électrique appliquée.

Ainsi, l'étude de ce type de diodes organiques montre que les structures monocouches possèdent de nombreux problèmes, notamment au niveau des contacts et la zone active d'émission de la lumière.

Dans la deuxième partie, afin de surmonter ces limitations, nous avons exploré des architectures multicouches. Ces structures sont constituées de couches fonctionnelles spécifiques, assurant respectivement l'injection, le transport et la recombinaison des porteurs de charge. Cette configuration permet d'améliorer significativement la balance des charges au sein du dispositif, et ainsi d'optimiser les performances électriques et optoélectroniques de l'OLED.

Mots Clés: Les semi-conducteurs organiques - Polymère conjugué - Diode organique - Simulation numérique - Silvaco TCAD - Structure monocouche - Structure multicouche.

Abstract

Currently, organic semiconductors, whether in the form of polymers or small molecules, offer a more economical and potentially flexible alternative to conventional electronic components.

This new technology, called "organic electronics," uses carbon-based compounds possessing semiconductor, conductive, and electroluminescent properties.

The applications of these materials are varied: they include organic field-effect transistors (OFET), organic photovoltaic cells (OPV), and organic electroluminescent diodes (OLED).

The objective of this thesis is to study and model the electrical and optical behavior of an organic electroluminescent diode.

In the first part of this work, we have studied the operation of single-layer organic diodes through numerical simulations performed under SILVACO/ATLAS. We have also defined several structures with a set of physical parameters such as the choice of electrodes and the thickness of the diode, in order to study their influence on the I-L-V characteristics.

Analysis of the obtained curves allowed us to conclude that injection processes depend mainly on the choice of electrodes and the heights of barriers to be overcome by electrons and holes, and that charge carrier transport is initially limited by the presence of traps and then by the creation of an assisted space charge region by field effect.

Thus, the study of this type of organic diode shows that single-layer structures possess many problems, particularly at the level of contacts and the active emission zone of light.

In the second part, we have presented one of the solutions used to remedy these defects. This solution consists of realizing multilayer structures. These are made using organic layers based on specific materials to ensure charge injection and transport.

Such structures allow us to improve the balance of charges on the one hand, and optimize the performance of the OLED on the other hand.

Keywords: Organic semi-conductor - Conjugated polymer - Organic diode - Numerical simulation - Silvaco TCAD - Single-layer structure - Multi-layer structure.