

**République Algérienne Démocratique Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou**  
Faculté de génie électrique et d'informatique  
Département d'électronique



**MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME  
MASTER ACADEMIQUE**

Spécialité : Electronique

Option : Microélectronique

**Simulation d'une diode électroluminescente organique sous  
ATLAS-SILVACO**

Présenté par :

- **BELABBAS Lamia**
- **BELABBAS Ounissa**

Soutenu le 13/09 /18 devant le jury suivant :

<b>M<sup>me</sup>. NEMMAR.F</b>	<b>Maitre de conférence</b>	<b>(UMMTO)</b>	<b>Présidente</b>
<b>M<sup>me</sup>. BOUMEDINE.F</b>	<b>Maitre assistante</b>	<b>(UMMTO)</b>	<b>Promotrice</b>
<b>M<sup>me</sup>. BOUDIA.O</b>	<b>Maitre assistante</b>	<b>(UMMTO)</b>	<b>Examinatrice</b>

Promotion : 2018

# **Remerciements**

*Au terme de ce travail, nous remercions DIEU tout puissant de nous avoir offert l'opportunité de franchir ce stade du savoir et de nous avoir donné le courage et la patience de réaliser ce travail.*

*Nous adressons nos remerciements en particulier à nos familles d'abord, ensuite à notre promotrice Mme BOUMEDINE Fazia, Maitre assistante à Faculté de Génie Electrique et d'Informatique « Département Electronique » pour ses grandes qualités humaines, pour nous avoir guidés tout au long de l'élaboration de notre travail, pour toute l'aide qu'elle nous a apportée et pour sa disponibilité, sa patience et ses précieux conseils, ses orientations et surtout ses encouragements. Qu'elle trouve dans ce travail l'expression de notre reconnaissance et nos plus chaleureux remerciements.*

*Nous tenons à remercier tout les membres de jury qui vont évaluer, mitiger et commenter notre étude afin qu'elle puisse être un produit complet.*

*Nous remercions également le personnel du Centre du Développement des Technologie Avancées« CDTA » plus particulièrement M.FILLALI Walid pour nous avoir guidés et orientés durant notre travail.*

*Nous remercions également tous ceux qui ont contribués, de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.*

*Une fois encore, merci à tous.*



## *Dédicaces :*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes très chers parents sans eux rien n'aurait été possible.*

*Jamais on n'oubliera, leurs amours, leurs dévouements, tous leurs sacrifices. On espère pouvoir un jour les remercier à la hauteur de ce qu'ils nous ont apportés.*

*Ma grand-mère : Khadidja.*

*Mes chères sœurs : Louiza et Silia.*

*Mes frères : Abbas et Abdelkader.*

*Leurs femmes : Safia et Amel.*

*Ma chère tante Sadia et sa famille.*

*Mes chers(es) cousins et cousines.*

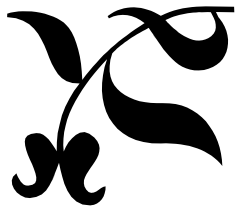
*Ma Binôme Ouni*

*Et mes chers amis (es) : Youwa, Didou, F. Hiziri, Ali, Cyliano, Lynda, Nassima, Kaci, Amine, Mourad et Ahmed.*

*Et à tous mes camarades de la promotion.*

*Lamia.*





## *Dédicaces :*



*Je dédie ce modeste travail à :*

*La mémoire de mon père*

*Et Ma très chère mère sans elle rien n'aurait été possible.*

*Jamais on n'oubliera, leurs amours, leurs dévouements, tous leurs sacrifices.*

*Mes chers frères : Sofiane, Lotfi.*

*Leurs femmes : Lila, Samira.*

*Mes chères tantes : Zouina, Linda.*

*Mes chers cousins et cousines*

*Ma Binôme Lamou*

*Mes chers amis (es)*

*Et à tous mes camarades de la promotion.*

*Ounissa.*



## Sommaire

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Glossaire

**Introduction Générale..... 12**

Historique : ..... 15

### Chapitre I : Généralités sur les matériaux organiques

Introduction ..... 17

I-1- Molécules conjuguées ..... 17

I-1-1- Polymères et petites molécules ..... 17

I-1-2- L'atome de carbone et liaison  $\pi$  ..... 18

I-2- Les niveaux d'énergies HOMO/ LUMO ..... 20

I-3- Les polarons et les petites molécules.....20

I-3-1- Les polarons.....20

I-3-2- Les excitons..... 21

I-4- Le rapport singulet / triplet.....21

I-4-1- Singulet et triplet..... 22

I-4-2- Le rapport singulet triplet.....23

I-5- Les propriétés électronique des semi-conducteurs organiques..... 23

I-6- La notion des semi-conducteurs organiques de type P et N ..... 24

I-7- Les interfaces organique / organique..... 24

I-8- Applications des matériaux organiques.....24

Conclusion.....25

### Chapitre II : Etat de l'art des diodes électroluminescentes organiques

Introduction ..... 27

II-1- Définition de l'électroluminescence ..... 27

II-2-- La structure d'une diode électroluminescente organique ..... 27

II-2-1- Structure monocouche ..... 28

II-2-2- Structure bi-couche ..... 29

II-2-3- Structure multicouche ..... 29

II-3- Principe de fonctionnement des OLEDs ..... 30

II-3-1- Injection des charges..... 30

II-3-2-Transport des charges par les polarons ..... 31

II-3-3-Transport des électrons ..... 31

II-3-4-Transport des trous .....	31
II-3-5-Recombinaison .....	31
II-4- Processus optiques opérant dans les OLED .....	32
II-4-1- Génération de la lumière.....	32
II-4-2- Extraction de la lumière.....	33
II-5- Réalisation des OLEDs.....	33
II-5-1- Gravure de l'ITO.....	33
II-5-2- Présentation du substrat.....	34
II-5-3- Dépôt des couches organique.....	34
II-5-3-1- Le dépôt à la tournette.....	34
II-5-3-2- Le dépôt par évaporation sous vide.....	35
II-5-4- Dépôt de la cathode .....	36
II-5-5- L'encapsulation .....	36
II-6 - caractérisation optoélectronique des OLEDS .....	37
II-6-1- Caractérisation électrique « I-V-L » .....	37
II-6-2- Spectre électroluminescent EL .....	37
II-6-3- Rendements.....	38
II-6-3-1- Rendement énergétique .....	38
II-6-3-2- Rendement quantique .....	38
II-6-3-2- a) Rendement quantique interne ( $\eta_{int}$ ).....	38
II-6-3-2- b) Rendement quantique externe ( $\eta_{ext}$ ) .....	39
II-7- Applications des OLEDs.....	39
II-8- Mécanisme de dégradation.....	40
II-8-1- Dégradation extrinsèque .....	40
II-8-2- Dégradation intrinsèque.....	43
II-8-3- Dégradation des interfaces.....	45
II-8-4- Dégradation des électrodes .....	46
Conclusion.....	47
 <b>Chapitre III : Simulation des diodes électroluminescentes organiques vertes</b>	
Introduction .....	49
III-1- Présentation du paquet des programmes SILVACO .....	49
III-2- Présentation du module ATLAS.....	51
III-2-1- Description d'ATLAS.....	51
III-2-2- Modules d'ATLAS.....	52

III-2-3- Syntaxe d'un programme dans ATLAS .....	52
III-3- Les différentes étapes de simulation.....	56
III-3-1- La spécification de la structure.....	56
a) La spécification de maillage.....	57
b) La spécification des régions .....	57
c) La spécification des électrodes .....	57
III-3-2- Modélisation numérique.....	58
a) Équation de Poisson .....	58
b) Equations de continuité .....	58
c) Equations de transport .....	59
III-4- Présentation de la structure simulée .....	59
III-4-1- L'anode.....	60
a) Présentation de l'ITO .....	60
b) Propriétés électriques de l'ITO.....	60
c) Propriétés optiques de l'ITO .....	61
III-4-2- La couche de transport de charges (HTL) .....	61
III-4-3- Les couches émettrices (EL) .....	62
III-4-4- La cathode .....	63
III-5- Résultats de simulation.....	64
III-5-1- Représentation de la structure simulée.....	64
III-5-2- Caractéristique courant –tension I(V) .....	64
III-5-3- Caractéristique luminance -courant L(I) .....	64
III-5-4- Spectre d'électroluminescence EL .....	65
Conclusion : .....	66
<b>Conclusion Générale</b> .....	67
Références bibliographiques .....	69

La filière OLED « diode électroluminescente organique » est depuis quelques années fortement industrialisée notamment depuis leur utilisation dans les smartphones et les téléviseurs, elles ont attiré beaucoup d'attention à cause de leur désirable caractéristique y compris leur faible consommation d'énergie électrique.

Notre travail porte sur une simulation d'une diode électroluminescente organique sous le logiciel de simulation SILVACO-ATLAS.

Afin de comprendre la diode électroluminescente organique, Nous avons présenté les points essentiels en récapitulant leur état de l'art ainsi que l'état de l'art des semi-conducteurs organiques, nous avons aussi présenté les étapes et techniques de réalisation des diodes électroluminescentes organiques, par la suite nous avons procédé à une simulation d'une OLED émettant une lumière verte sous le logiciel SILVACO avec le module ATLAS.

Cette simulation nous a permis d'extraire les caractéristiques de l'OLED (I-V, L-V) et le spectre d'électroluminescence.

**Mots clés :** OLED, semi-conducteur organique, SILVACO-ATLAS, électroluminescence.

## **Abstract :**

The OLED "organic light-emitting diode" sector has been highly industrialized since a few years, especially since their use in smartphones and televisions, and they have attracted a lot of attention because of their desirable characteristics, including their low electrical energy consumption.

Our work focuses on a simulation of an organic light-emitting diode under the SILVACO-ATLAS simulation software. In order to understand the organic light-emitting diode, we have presented the essential points by summarizing their state of the art as well as the state of the art of organic semiconductors, we also presented the steps and techniques of realization of light-emitting diodes Afterwards, we simulated an OLED emitting a green light under the SILVACO software with the ATLAS module.

This simulation allowed us to extract the characteristics of the OLED (I-V, L-V) and the electroluminescence spectrum.

**Key words:** OLED, organic semiconductor, SILVACO-ATLAS, electroluminescence.

## Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Exemples de polymères étant utilisés dans les OLEDs .....	17
<b>Figure I.2 :</b> Exemple de petites molécules ayant été utilisées ou étant utilisées dans les OLEDs .....	18
<b>Figure I.3 :</b> Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité.....	18
<b>Figure I.4 :</b> Représentation des orbitales pi ( $\pi$ ) et sigma ( $\sigma$ ) de la molécule d'éthylène...	19
<b>Figure I.5 :</b> Représentation des niveaux d'énergie HOMO/ LUMO.....	20
<b>Figure I.6 :</b> Chaîne de polythiophène neutre (forme aromatique) et structure de bandes associée (a), représentations schématiques d'un polaron (b) et d'un bipolaron (c) ainsi que la structure de bandes qui leur est associée.....	21
<b>Figure I.7 :</b> Représentations schématiques de l'alignement de spin pour les états singulets et triplets.....	22
<b>Figure I.8 :</b> Schéma de bande de contact entre un métal et un semi-conducteur de type P (a) et d'un semi-conducteur de type N (b).....	24
<b>Figure II.1 :</b> structure d'une diode électroluminescente organique.....	27
<b>Figure II.2 :</b> structure d'une OLED à une seule couche.....	28
<b>Figure II.3 :</b> structure à couche simple .....	29
<b>Figure II.4 :</b> structure double couche.....	29
<b>Figure II.5:</b> Représentation schématique d'une OLED.....	30
<b>Figure II.6:</b> Schéma du principe de fonctionnement d'une OLED monocouche .....	32
<b>Figure II.7 :</b> Extraction de la lumière d'un OLED simple Alq3/TPD .....	33
<b>Figure II.8 :</b> Intérêt de la gravure de la couche d'ITO .....	34
<b>Figure II.9 :</b> Procédé de dépôt à la tournette .....	35
<b>Figure II.10 :</b> Procédé de dépôt par évaporation.....	36
<b>Figure II. 11:</b> Photographie de la boîte à gants à atmosphère d'azote .....	37
<b>Figure II.12 :</b> Mise en évidence du phénomène de formation de points noirs sur les clichés d'électroluminescence (a) dispositif neuf (b) après 4 min de fonctionnement.....	41
<b>Figure II.13 :</b> Mécanisme de dégradation de la molécule d'alq3 amorphe en présence d'eau.....	41

<b>Figure II.14</b> : Clichés de caméra IR obtenus pour différentes tensions de fonctionnement .....	42
<b>Figure II.15</b> : Schéma représentant la profondeur des pièges (a) et les formes des puits de potentiel coulombien (pièges) pouvant exister (b) attracteur (c) neutre (d) répulsif.....	44
<b>Figure II.16</b> : Image obtenue par analyse de photoélectrons de rayon X sur les différents éléments.....	46
<b>Figure III.1</b> : Organigramme de la structure VWF.....	50
<b>Figure III.2</b> : Entrées et sorties d'ATLAS .....	51
<b>Figure III.3</b> : Composantes d'ATLAS .....	52
<b>Figure III.4</b> : l'environnement DECKBUILD.....	56
<b>Figure III.5</b> : schéma du dispositif étudié .....	60
<b>Figure III.6</b> : la molécule de TPD.....	62
<b>Figure II.7</b> : La molécule d'Alq3 .....	62
<b>Figure III.8</b> : structure de la LED simulée.....	63
<b>Figure III.9</b> : caractéristique courant-tension.....	64
<b>Figure III.10</b> : caractéristique luminance-courant.....	65
<b>Figure III.11</b> : Spectre d'électroluminescence de l'OLED verte.....	66

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1</b> : Comparatif des principales technologies d'écrans plats.....	40
<b>Tableau III.1</b> : Ordre des groupes des commandes dans un programme Atlas.....	53

**Alq3** : Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum

**CIE** : Commission Internationale de l'Eclairage.

**EBL** : Electron Blocking Layer : couche de blocage d'électrons.

**EIL** : Electron Injection Layer : Couche d'injection d'électrons.

**EL** : Electroluminescence.

**EML** : Emissive Layer : Couche émettrice.

**ETL** : Electron Transporting Layer : Couche de transport des électrons.

**HOMO** : Highest Occupied Molecular Orbital.

**HBL** : Hole Blocking Layer : couche de blocage de trous.

**HIL** : Hole Injection Layer : Couche d'injection de trous.

**HTL** : Hole Transporting Layer : Couche de transport des trous.

**LCD** : Liquid Crystal Display

**LED** : Light-Emitting Diode

**LUMO** : Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

**OLED** : Organic Light-Emitting Diode en anglais pour Diode Electro-Luminescente Organique à base de « petites molécules ».

**PLEDs** : Polymer Light-Emitting Diode en anglais pour Diode Electro-Luminescente Organique à base de polymères.

**Singulets (S)** : Etat d'énergie excité d'une molécule de spin nul. De durée vie très courte, cet état génère de la fluorescence en rejoignant l'état fondamental, vers lequel il est relié par une transition S-S permise.

**TPD** : N,N,N',N'-tetraphenylbenzidine

**Triplets (T)** : Etat d'énergie excité d'une molécule de spin 1. De durée plus longue que le singulet, un état triplet émet rarement de la lumière à température ambiante. En revanche, à très basse température ou en présence dans la molécule de complexe faisant intervenir un métal lourd (couplage spin-orbite important), l'émission de lumière devient possible, on parle alors de phosphorescence.

$\eta_e$  : Rendement énergétique

$\eta_{int}$  : Rendement quantique interne

$\eta_{ext}$  : Rendement quantique externe

$\lambda$  : Longueur d'onde

# **Introduction Générale**

Ecrans de smartphones, sources de lumière colorée ou écrans de télévision incurvés ne sont que quelques exemples de la présence croissante de l'électronique organique dans notre vie quotidienne. Bien que les petites molécules et les polymères organiques semi-conducteurs ne puissent pas encore rivaliser avec leurs homologues inorganiques en termes de performances, de transport de charges et de développement industriel, ils détiennent des avantages inégalés tels que la réduction des coûts de production, la polyvalence des processus de synthèse et la compatibilité avec une vaste gamme de substrats transparents tel que du verre ou du plastique flexible.

La contribution de la chimie du carbone et le développement des techniques d'ingénierie moléculaire doivent conduire l'électronique plastique vers un développement et un essor dans le domaine des hautes technologies. Ils permettent notamment de synthétiser des matériaux avec des propriétés optoélectroniques intrinsèques performantes toujours plus optimisées (caractéristiques mécaniques et propriétés optiques) pour des applications bien ciblées. L'amélioration des performances des composants optoélectroniques plastiques passe aussi par l'optimisation des procédés de fabrication, notamment ceux des dépôts des couches minces.

Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), dont l'émission de lumière est basée sur le phénomène de luminescence, représentent des sources lumineuses susceptibles de fournir des luminances très importantes. La technologie des OLEDs n'a réellement été apprivoisée qu'aux alentours de 2007, l'année où *Sony* a commercialisé un écran de télévision à base d'OLEDs. La maîtrise de cette technologie a, par ailleurs, ouvert la porte à un nouveau marché dans lequel des entreprises n'ont pas hésité à s'engouffrer. Cela, malgré le manque de rentabilité, la hauteur des investissements nécessaires et les défis qui doivent encore être relevés avant que cette technologie n'égale la LED, pour l'éclairage, et le LCD pour l'affichage.

Le principe de fonctionnement des OLEDs est basé sur celui de toutes les diodes. Néanmoins, la distinction fondamentale entre l'OLED et les autres types de diodes est que ces dernières dissipent leur énergie sous forme de chaleur lors du passage d'un électron d'une bande de conduction vers une bande de valence, alors que dans une OLED, cette énergie est dégagée (en partie) sous forme de lumière. Cette différence s'explique simplement par les propriétés des matériaux organiques utilisés. Il existe par ailleurs une très large gamme de matériaux organiques possibles. Du point de vue de la structure, les OLEDs sont composées d'une couche de semi-conducteurs organiques entourée de deux électrodes (dont au moins une transparente) permettant le passage d'une tension continue nécessaire à leurs fonctionnement. Actuellement, les électrodes utilisées sont principalement composées d'oxyde d'indium-étain (ITO) pour l'anode transparente et d'un métal opaque (ou non) pour la cathode.

Le processus de fabrication des OLEDs peut être séparé en deux catégories correspondant au type des molécules organiques utilisées, à savoir les petites molécules et les polymères. Pour la production des OLEDs à polymères, le matériau organique est généralement

déposé sous forme liquide grâce à la tournette « spin-coating ». Pour les OLEDs à petites molécules, la couche de matériaux organiques est déposée par évaporation sous vide.

L'objectif de notre travail est l'étude de l'utilisation des OLEDs pour l'émission de la lumière verte, et principalement, une conception par simulation en utilisant le logiciel TCAD-SILVACO « ATLAS » de la structure OLED verte à base de l'Alq<sub>3</sub>, comme couche émettrice et TPD comme couche de transport.

Dans ce cadre, on a opté pour l'étude des diodes organiques électroluminescentes (OLED) vertes réalisées principalement à base de petites molécules évaporées.

Le travail présenté au cours de ce manuscrit sera organisé de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous proposerons les rappels des notions fondamentales de la physique des semi-conducteurs organiques et leurs propriétés,

Dans le deuxième chapitre, nous aborderons les méthodes d'obtention de la lumière, ainsi que l'état de l'art des diodes électroluminescentes organiques: principe de fonctionnement, technique de fabrication, rendement, mécanisme interne, application des OLEDs et les problèmes de dégradation des OLEDs.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons le logiciel de simulation SILVACO, ses modules et outils de simulation, nous décrirons ensuite les procédés technologiques nécessaires à la réalisation de notre structure OLED émissive dans le vert en utilisant l'outil de simulation « ATLAS ».

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale où seront rassemblés nos principaux résultats et les perspectives du travail que nous avons effectué.

L'étude des propriétés des matériaux semi-conducteurs organiques connaît un développement depuis une vingtaine d'années [15]. On peut donner deux raisons essentielles à cela. La première triviale est le nombre croissant des scientifiques théoriciens et expérimentateurs. La deuxième est liée au fait que la chimie organique et l'industrie de la microélectronique forment deux grands piliers de la technologie moderne. Les matériaux organiques offrent plusieurs avantages : légèreté, flexibilité, facilité de fabrication.....

L'évolution des semi-conducteurs organiques a été amorcée par une découverte importante qui a eu lieu en 1963 lorsque Pope et al ont mis en évidence l'électroluminescence dans des monocristaux d'anthracène [17]. Ces monocristaux de 10 à 20 $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont pris en sandwich entre deux électrodes qui imposent une différence de potentiel de plus de 400 V. Ces premiers dispositifs électroluminescents organiques n'ont pas connu d'utilisation pratique car la tension de fonctionnement atteignait plusieurs centaines de volts, avec une efficacité lumineuse très faible. La fabrication de films plus minces (6 $\mu\text{m}$ ) d'anthracène, par sublimation sous vide, a permis d'avoir une luminescence visible à la lumière du jour avec seulement quelques dizaines de volts de potentiel appliqué [17].

Vers la fin des années 1970, la fabrication de matériaux organiques conjugués sous forme de films minces a permis l'essor de la thématique alors appelée « polymères conducteurs » [19]. En 1977, une étape fondamentale est franchie lorsque Shirakawa, MacDiarmid et Heeger mesurent une conductivité électrique importante en dopant du polyacétylène [19]. Cette découverte des propriétés semi-conductrices des polymères organiques leur a valu le prix Nobel de Chimie en 2000 [2].

En 1987, C. W. Tang et S.A. Van Slyke, de la société Eastman Kodak, ont réussi à faire fonctionner la première OLED basée sur des petites molécules d'Alq<sub>3</sub> comme matériau émetteur et déposé par évaporation sous vide. [8].

En 1990, R.H.FRIEND, A.HOLMES et al (Université de Cambridge) ont réalisé la première OLED à couches minces constituées de polymères insolubles [8]. Quelques mois plus tard, D.BROWN et A.J.HEEGER (Université de Santa Barbara) ont obtenu la première OLED à polymère conjugué, ouvrant ainsi une importante voie concurrente [8]. Ces premières diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), avec des tensions de fonctionnement faibles et des efficacités lumineuses assez élevées, ont permis d'envisager des applications commerciales potentielles, tout d'abord dans les afficheurs puis plus récemment dans l'éclairage.

# **Chapitre I : Généralités sur les matériaux organiques**

## Introduction

Ce premier chapitre a pour but de présenter l'état de l'art des connaissances actuelles concernant la physique des semi-conducteurs organiques, ainsi que leurs domaines d'applications.

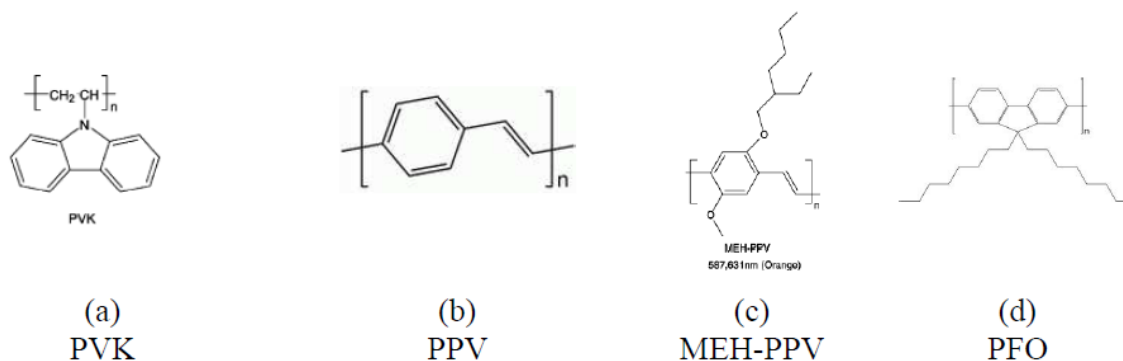
### I-1- Molécules conjuguées

Les semi-conducteurs organiques constituent la couche active des composants organiques. Il existe deux types de semi-conducteurs organiques : des petites molécules permettent de réaliser des films électroluminescents par évaporation sous vide et des polymères sont mis en œuvre à partir de solution, leur point commun étant d'être des molécules conjuguées. La conjugaison provient de l'alternance de simples et de doubles liaisons carbone-carbone. Dans l'atome de carbone, les quatre électrons de valence se répartissent entre l'orbitale  $2s$  et les trois orbitales  $2p$  ( $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ ) Une liaison  $\sigma$  carbone-carbone naît de la superposition d'une des trois orbitales atomiques hybridées  $sp^2$  de chaque carbone. Quant aux orbitales  $p_z$  des deux carbones, qui sont perpendiculaires aux autres orbitales hybridées  $sp^2$ , elles se chevauchent pour former une liaison  $\pi$  [6].

#### I-1-1- Polymères et petites molécules

##### a) Polymères

Les polymères conjugués constituent la deuxième grande famille qui s'est développée pour fabriquer des diodes électroluminescentes organiques. La première diode a été fabriquée avec du PVK ou poly (N-vinyl) carbazole) (**Figure I.1**) associé à un dopant [3].

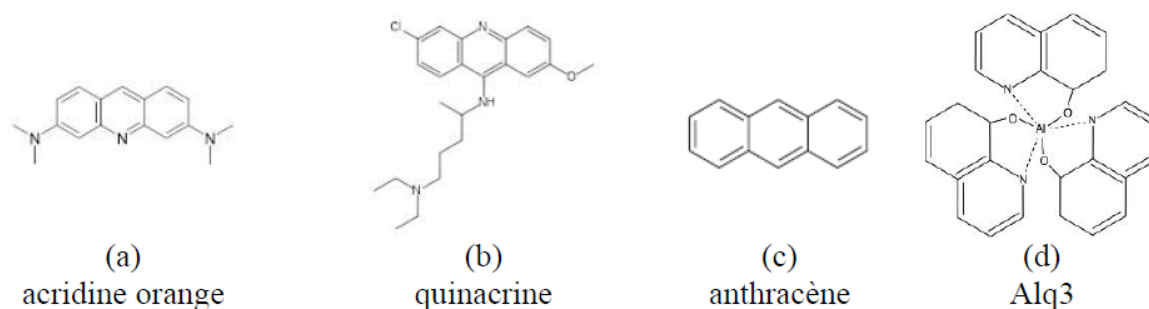


**Figure I.1 : Exemples de polymères étant utilisés dans les OLEDs [19]**

Ce polymère conjugué présente une émission dans le bleu vers 430 nm lorsqu'il est excité électriquement. Il ne s'agit pas d'un bon conducteur électronique, mais il est photo conducteur. Le PVK est également utilisé pour faire des diodes blanches lorsqu'il est combiné et/ou dopé avec des petites molécules [3].

## b) Petites molécules

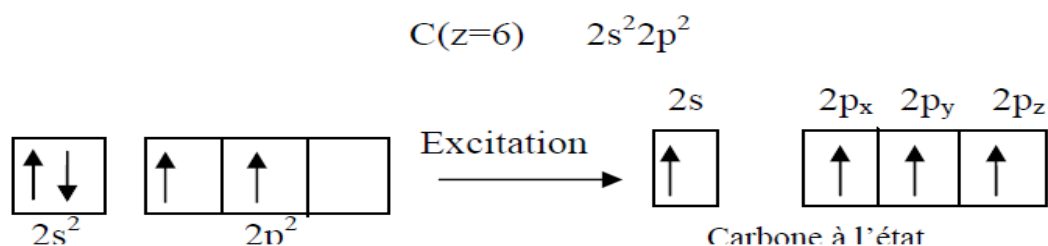
Les petites molécules ont permis de mettre en évidence l'électroluminescence organique. Elles peuvent être utilisées soit directement en couche mince soit comme dopant dans une matrice. Cependant, ces matériaux sont souvent peu solubles dans les solvants organiques. Par conséquent, les couches minces sont principalement réalisées en utilisant des techniques de dépôt par évaporation thermique sous vide.



**Figure I.2 : Exemple de petites molécules ayant été utilisées ou étant utilisées dans les OLEDs [3]**

I-1-2- L'atome de carbone et liaison  $\pi$ 

L'élément principal de l'ossature des matériaux organiques conjugués est le carbone. Il convient donc, de détailler ses caractéristiques et son rôle dans un système conjugué conducteur. Le carbone est un élément du tableau périodique qui appartient à la classe des semi-conducteurs. Il possède 4 électrons de valence. La configuration électronique de la couche externe de l'atome de carbone ( $2s^2 2p^2$ ) avec 2 électrons non appariés dans les deux orbitales atomiques  $2p$ , la troisième orbitale  $2p$  étant non occupée, est très instable. Ainsi à l'état excité un électron de la couche externe va passer de l'orbitale  $2s$  à l'orbitale  $2p$  [12].



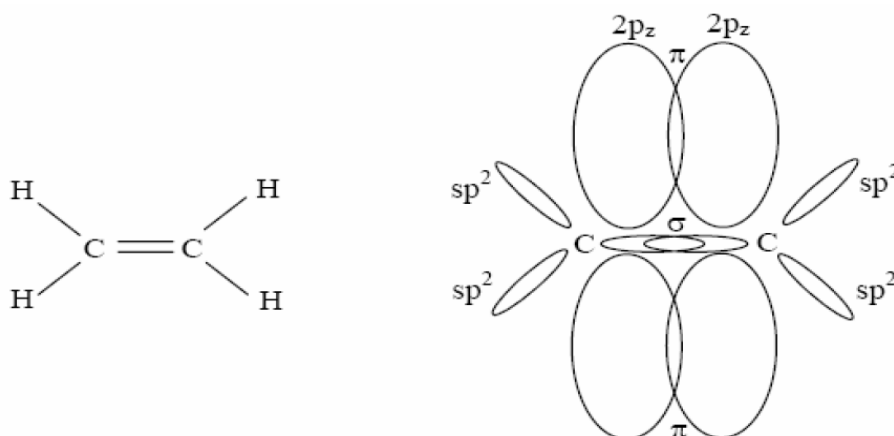
**Figure I.3 : Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité**

La création de liaisons covalentes avec d'autres atomes, entraîne pour l'atome de carbone la fusion des orbitales atomiques  $2s$  avec les orbitales atomiques  $2p$  (hybridation) pour former de nouvelles orbitales hybrides. Parmi les différents types d'hybridation qui peuvent survenir ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ) celle qui nous intéresse est l'hybridation de type  $sp^2$ . En effet, c'est ce type d'hybridation qui se produit lors de la formation des liaisons doubles

entre atomes de carbone qui constitue l'ossature des systèmes conjugués. Ce type d'hybridation est illustré sur la (**Figure I.4**) dans le cas d'une molécule d'éthylène. Elle est obtenue par la combinaison de l'orbitale atomique 2s avec deux des trois orbitales atomiques 2p (2px et 2py) qui deviennent trois orbitales atomiques hybrides sp<sup>2</sup> formant une géométrie trigonale coplanaire de 120°.

Ainsi, après la formation du double liaison, l'atome de carbone est entouré de trois orbitales hybrides sp<sup>2</sup> et d'une orbitale 2pz orientée perpendiculairement au plan des orbitales sp<sup>2</sup>. Chaque orbitale hybride sp<sup>2</sup> pointe vers l'atome voisin (carbone ou groupe alkyle) et par recouvrement les orbitales de chacun des atomes forme une liaison covalente. Toutefois, rappelons que l'atome de carbone possède 4 électrons de valence et les orbitales hybrides sp<sup>2</sup> ne forment des liaisons qu'avec trois voisins. Il reste donc un électron non apparié autour de l'atome. Cet électron, se trouve dans l'orbitale atomique 2pz. Le recouvrement latéral des orbitales 2pz de chaque atome de carbone contenant chacune un électron non apparié forme l'orbitale moléculaire π. En résumé l'hybridation donnant lieu à la double liaison entre atomes de carbone entraîne la formation de deux types d'orbitales [12] :

- Les orbitales hybrides sp<sup>2</sup>, qui sont au nombre de trois et qui contiennent chacune un électron. Elles forment par recouvrement axial les liaisons σ entre atomes de carbone.
- L'orbitale 2p<sub>Z</sub>, perpendiculaire au plan des orbitales sp<sup>2</sup> qui contient un électron. Le recouvrement latéral de ces orbitales formes la liaison π.

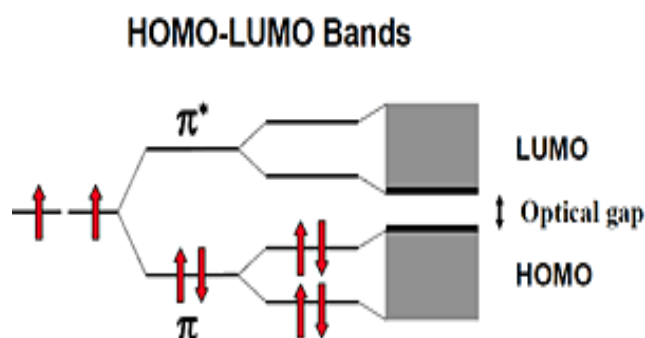


**Figure I.4 : Représentation des orbitales pi (π) et sigma (σ) de la molécule d'éthylène**

Les électrons σ sont peu mobiles et les liaisons qui en résultent sont rigides et constituent le squelette plan saturé de la molécule. Par conséquent, les électrons formant cette liaison ne peuvent guère se déplacer et participer à la conduction. La double liaison est donc constituée d'une liaison σ et d'une liaison π. Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale pz, comme dans le cas du benzène, de l'anthracène ou du thiophène, un système d'orbitales π délocalisées se crée le long de la chaîne. Ce système continu d'électrons π est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques. Les matériaux offrant un système d'orbitales π délocalisées sont constitués d'un ensemble alterné de liaisons simples et doubles, ce sont des matériaux conjugués [12].

## I-2- Les niveaux d'énergies HOMO/ LUMO

Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire. Celle-ci peut avoir deux niveaux d'énergie. Dans le cas de la liaison  $\pi$ , l'orbitale de plus basse énergie est dite « liante », et forme la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Celle de plus haute énergie est dite anti-liante et est appelée la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces orbitales HOMO et LUMO sont assimilés à la bande de valence et la bande de conduction respectivement et la différence d'énergie entre ces deux orbitales confère le caractère semi-conducteur à la molécule conjuguée. L'écart entre ces deux niveaux définit le gap qui se situe entre 2 et 3 eV typiquement dans les SC organiques électroluminescents. On met en évidence ces deux niveaux HOMO et LUMO dans la (**Figure I.5**) [3].

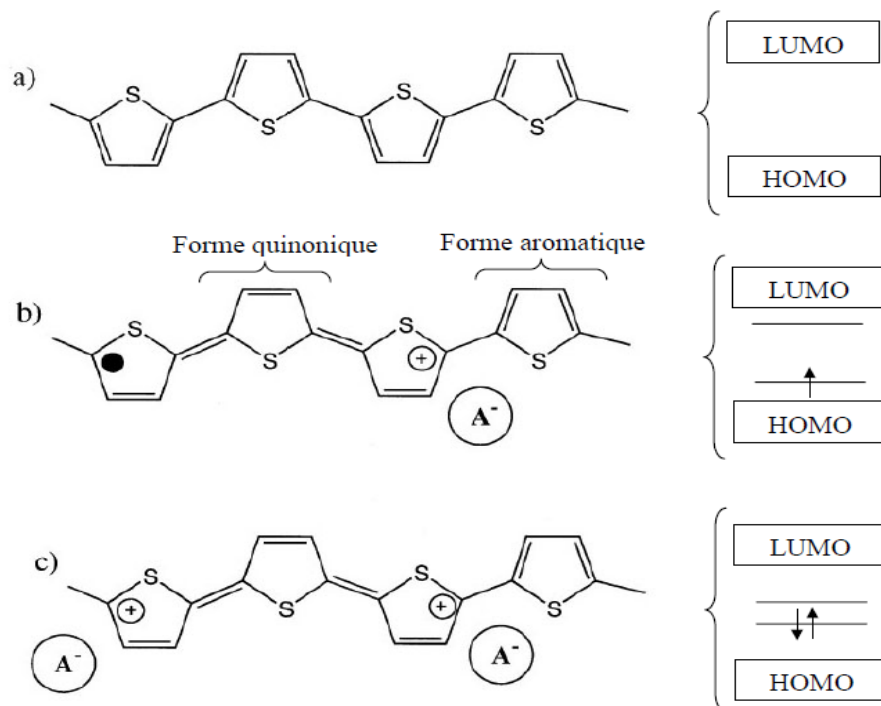


**Figure I.5 : Représentation des niveaux d'énergie HOMO/ LUMO [9]**

## I-3- Les polarons et les excitons

### I-3-1- Les polarons

L'apparition d'une charge sur la chaîne conjuguée (par dopage ou par injection via un champ électrique entre deux électrodes) ne se traduit pas nécessairement par la présence d'un électron dans la bande LUMO (ou d'un trou dans la bande HOMO). La charge déforme localement la chaîne (la déformation s'étend sur 3 à 4 unités monomériques seulement). Pour déformer la chaîne, le plus économique, d'un point de vue énergétique, est de créer un défaut par permutation des simples et doubles liaisons (on passe donc localement d'une forme aromatique à une forme quinonique). Le défaut issu de cette déformation est appelé polaron. Il est associé à deux niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite (**Figure I-6**) [4].



**Figure I.6 : Chaîne de polythiophène neutre (forme aromatique) et structure de bandes associée (a), représentations schématiques d'un polaron (b) et d'un bipolaron (c) ainsi que la structure de bandes qui leur est associée.**

### I-3-2- Les excitons

C'est une quasi particule électriquement neutre, qui est formée d'une paire électron-trou créée par excitation optique ou par une double injection de porteurs de charge. On distingue deux type d'excitons :

- Dans l'approximation des liaisons fortes, on définit l'exciton de Frenkel localisé sur une unité moléculaire. L'état excité de la molécule est dû au passage d'un électron d'un niveau plein vers un niveau énergétique supérieur initialement vide. Ainsi l'électron laisse vacant un niveau proche de l'état fondamental qui correspond à un trou l'excitation est localisée sur la molécule même ou à son voisinage immédiat.
- Dans l'approximation d'une interaction faible on définit l'exciton de Wannier étendu sur plusieurs unités moléculaires. Ce phénomène réduit les interactions coulombiennes entre électron et trou (délocalisation) et on obtient ainsi un accroissement de leur séparation.

L'exciton peut avoir deux états électroniques :

- L'état triplet où son spin résultant vaut 1.
- L'état singulet où son spin vaut 0.

### I-4- Le rapport singulet / triplet

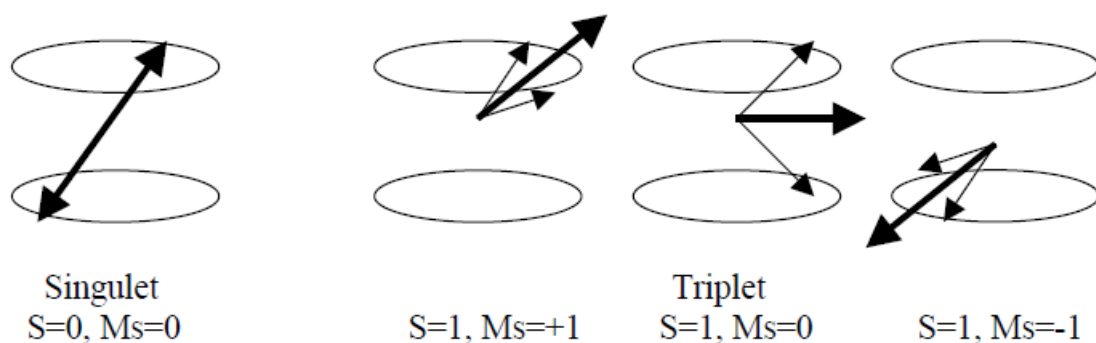
La recombinaison d'une paire électron-trou évolue vers deux états possibles :

- les singulets
- les triplets

La différence majeure entre ces deux états est qu'un singulet peut se relaxer de façon radiative alors qu'un triplet se relaxe de façon non radiative uniquement. Une simple statistique de spin permet d'évaluer le rapport singulet sur triplet à 1 sur 3, bien que certaines études aient montré que ce raisonnement n'est pas valable pour les matériaux polymères [6].

#### I-4-1- Singulet et triplet

La différence entre les états électroniques singulets et triplets peut être décrite en termes d'interaction d'orbitales. Un état excité est une paire d'électrons dont le spin peut être haut et bas, et peut avoir un mouvement de précession en phase ou non. En somme les différents cas possibles sont représentés sur la (**Figure I.18**) ci-après, trois possibilités sont des triplets, c'est à dire que le moment angulaire de spin total  $S = 1$ , alors qu'une seule possibilité correspond au singulet avec un moment angulaire de spin total  $S = 0$  [6].



**Figure I.7 : Représentations schématiques de l'alignement de spin pour les états singulets et triplets.**

Dans les états électroniques triplets, le principe de Pauli impose que les deux électrons sont éloignés l'un de l'autre. En conséquence la corrélation électron-électron est réduite, ce qui implique une stabilisation des états triplets en comparaison des états singulets. Les énergies des triplets sont donc plus faibles que celle des singulets :

$$E(S1) = E(n, p^*) + K(n, p^*) + J(n, p^*) \quad \text{I.1}$$

$$E(T1) = jE(n, p^*) + K(n, p^*) - J(n, p^*) \quad \text{I.2}$$

Où :

- $J$  est la matrice prenant en compte les répulsions de charges dues aux échanges électroniques.

- K la matrice traduisant les répulsions électroniques dues aux interactions coulombiennes.

La différence d'énergie entre les états triplet et singulet est un facteur important pour l'étude des matériaux électro-phosphorescents et en particulier pour obtenir une émission dans le bleu. Les états triplets sont non radiatifs à cause de la règle de sélection : le processus de relaxation requiert qu'un des états de spin puisse s'inverser sans s'opposer au principe d'exclusion de Pauli. Les processus de relaxation radiative des triplets ont une échelle de temps plus grande que ceux des singulets et donc les relaxations non radiatives prédominent. Le flip de spin peut être favorisé par l'interaction d'impuretés ou de défauts, ce qui engendre une émission phosphorescente de plusieurs ordres de grandeur inférieurs à l'émission des singulets [6].

#### **I-4-2- Le rapport singulet triplet**

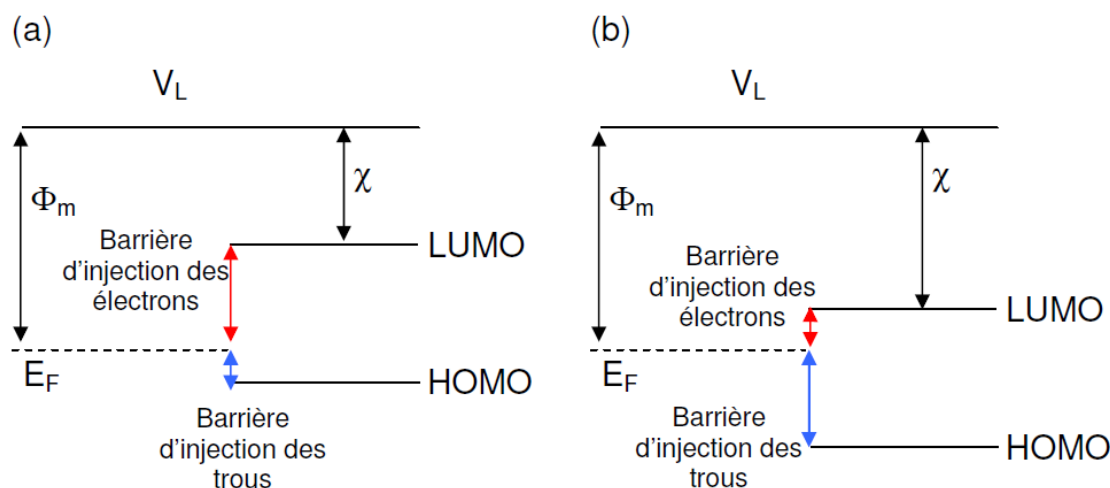
Le rapport singulet sur triplet est le facteur prédominant dans la détermination du rendement maximal d'une OLED. Si le processus de recombinaison ne dépend pas du spin, les quatre états de spin présentés sur la (**Figure I.7**) sont équiprobables. Le rendement interne est alors limité à 25%. Cependant plusieurs recherches ont montré que le nombre de singulet peut excéder le nombre de triplets et qu'en conséquence le processus de recombinaison est une fonction du spin. Par ailleurs il a été constaté que ce rapport est très peu dépendant de l'épaisseur des couches, du champ électrique et de la température mais qu'il est plus important pour les OLEDs à base de polymères que de petites molécules (il est probable que pour les polymères, le processus de recombinaison dépend du spin. Cependant ce n'est encore qu'une supposition) [6].

#### **I-5- Les propriétés électronique des semi-conducteurs organiques**

Le gap des semi-conducteurs organiques est généralement compris entre 1 eV et 3 eV, c'est-à-dire bien plus important que celui des semi-conducteurs minéraux usuels. Ce grand gap des semi-conducteurs organiques résulte en une très faible densité de porteurs intrinsèques. De plus, on ne sait en général pas doper ces matériaux. Enfin, les mobilités de ces semi-conducteurs organiques sont faibles, et varient sur plusieurs ordres de grandeurs (entre  $10^{-5}$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dans les pires cas à  $1$   $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  dans les meilleurs cas), suivant les matériaux, procédés de dépôts et méthodes d'extraction. Tous ces paramètres réunis (grand gap, absence de dopage et faibles mobilités) ont pour conséquence une conductivité intrinsèque faible. Du fait de cette faible densité de porteurs présents dans les semi-conducteurs organiques, la plupart des charges participant à la conduction dans les dispositifs électroniques sont injectées dans le matériau. Par exemple, au niveau du contact avec un métal, des charges peuvent pénétrer dans le semi-conducteur. C'est le principe utilisé dans les transistors organiques, les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les diodes rectifiantes. Des porteurs de charges peuvent aussi être photogénérés, comme c'est le cas dans les photodiodes organiques [1].

### I-6- La notion des semi-conducteurs organiques de type P et N

En réalité, il semblerait que le caractère P ou N d'un semi-conducteur organique provienne en fait de la capacité des électrodes à pouvoir injecter des trous ou des électrons dans les semi-conducteurs. En effet, au niveau du contact entre un métal et un semi-conducteur, il existe une barrière. Si la barrière pour l'injection des trous est plus faible que celle pour l'injection des électrons, alors le semi-conducteur sera de type P (et réciproquement). Le caractère P ou N d'un semi-conducteur sera alors déterminé par la nature de l'électrode. De manière générale, les métaux permettant d'injecter des électrons, c'est-à-dire ayant un faible travail de sortie, ont tendance à s'oxyder facilement et ne pourront alors pas injecter de porteurs dans le semi-conducteur. C'est pour cela que la plupart des semi-conducteurs organiques, ayant une HOMO autour de 5eV, seront des semi-conducteurs de type P (**Figure I.8.a**). Les semi-conducteurs de type N doivent avoir de très grandes affinités chimiques  $\chi$  (Supérieures à 4eV [Bones 2007]), afin que la barrière d'injection pour les électrons soit faibles (**Figure I.8.b**) [1].



**Figure I.8 : Schéma de bande de contact entre un métal et un semi-conducteur de type P (a) et d'un semi-conducteur de type N (b)**

### I-7- Les interfaces organique / organique

La structure électronique des hétérojonctions organique/organique est très importante pour les structures multicouches. Ces hétérojonctions contrôlent le transport de charges entre les couches organiques et la zone de recombinaisons. Les discontinuités entre les niveaux HOMO  $\Delta_{EH}$  et LUMO  $\Delta_{EL}$  sont des paramètres importants pour déterminer le comportement et les propriétés de ces interfaces [17].

### I-8- Applications des matériaux organiques

Le développement des semi-conducteurs organiques (SCO) trouve différentes applications. On peut citer notamment les transistors organiques en couches minces (OTFT), les phototransistors organiques (OPT) et les cellules photovoltaïques organiques (OPVC).

Plus récemment les capteurs -capteurs chimiques (OCS), les photodétecteurs (OPD) et les dispositifs à mémoire organique (OMD) sont également des applications potentielles envisagées.

Une autre application de ces matériaux, qui a fait l'objet de notre travail, est la diode électroluminescente organique (OLED). Les faibles tensions de fonctionnement des OLEDs et les efficacités lumineuses élevées atteintes ont permis d'envisager des applications commerciales, tout d'abord dans les afficheurs puis plus récemment dans l'éclairage.

## **Conclusion**

Les semi-conducteurs organiques sont les matériaux les plus prometteurs pour les dispositifs optoélectroniques pour la génération de la lumière. Ces dispositifs, en l'occurrence les diodes électroluminescentes organiques qui sont devenues en très peu de temps des produits incontournables.

Dans le chapitre qui suit, nous allons représenter les points importants de cette technologie à savoir le principe de fonctionnements, rendement, mécanismes internes, application des OLEDs et les problèmes de dégradations des OLEDs.

**Chapitre II : Etat de l'art des  
Diodes électroluminescentes  
organiques**

## Introduction

Dans cette partie nous chercherons à comprendre le fonctionnement des diodes électroluminescentes organiques, tant sur le plan théorique qu'expérimental.

Dans un premier temps, nous définirons le phénomène de l'électroluminescence au sein des matériaux organiques puis nous analyserons de façon plus approfondie les différents processus et mécanismes mis en jeu.

### II-1- Définition de l'électroluminescence

Pour comprendre le phénomène d'électroluminescence, il faut d'abord s'intéresser à la luminescence. Ce terme désigne une émission lumineuse dont l'origine n'est pas liée à un phénomène thermique comme dans le cas de l'émission lumineuse du soleil. La luminescence est obtenue à partir d'une excitation externe qui engendre une ou plusieurs modifications internes des propriétés du matériau luminescent, provoquant ainsi une émission lumineuse. L'excitation externe peut avoir plusieurs origines et aussi donner naissance à différents phénomènes physiques. Dans le cas des diodes organiques électroluminescentes, l'excitation externe est un champ électrique appliqué entre deux électrodes situées de part et d'autre du matériau. Le phénomène physique engendré par l'application d'un champ électrique au matériau organique, est appelé électroluminescence par injection [3].

### II-2- La structure d'une diode électroluminescente organique

L'électroluminescence organique est basée sur l'injection de porteurs de charges dans le matériau. Les diodes organiques Électroluminescentes ont ainsi une structure multicouche avec deux électrodes qui prennent en sandwich un film de matériau organique électroluminescent selon le schéma de la (**Figure II.1**) [5].

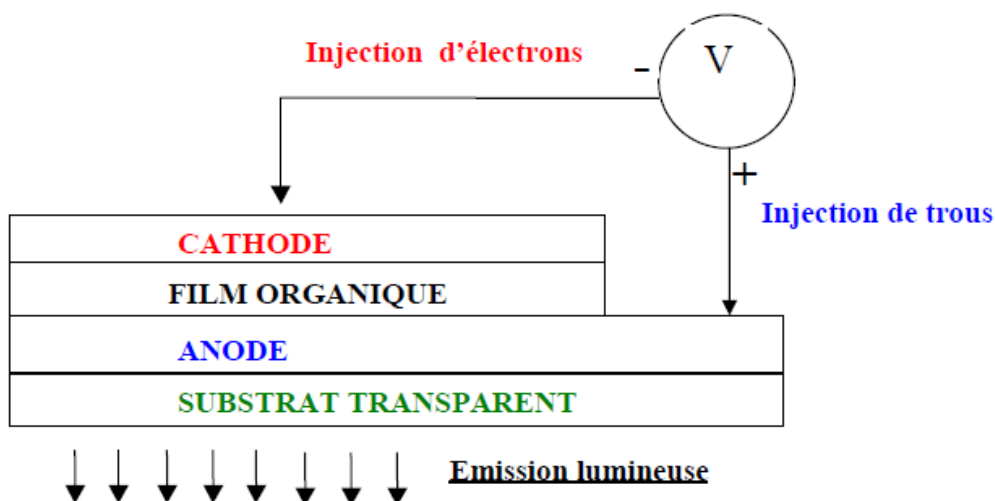


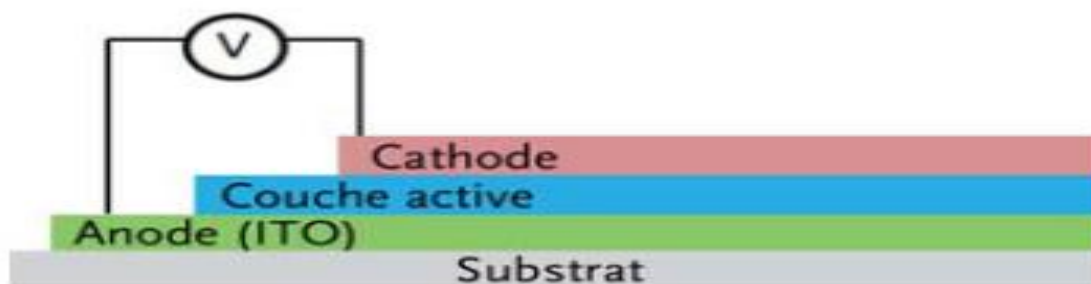
Figure II.1 : structure d'une diode électroluminescente organique

Le matériau organique a une structure de bande d'énergie telle qu'il existe une bande interdite (le gap) située entre les orbitales **H.O.M.O.** ( Highest Occupied Molecular Orbital) qui jouent le rôle d'une bande de valence et les orbitales **L.U.M.O.** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) qui joue le rôle de bande de conduction. La structure sandwich (**Figure II.1**) utilisée dans la réalisation des diodes électroluminescentes organiques permet l'injection d'électrons par la cathode dans la bande de conduction et l'injection de trous dans la bande de valence par l'intermédiaire de l'anode.

Dans le matériau organique, l'apport de charges se traduit par la formation de polarons positif ou négatif. Sous l'effet du champ appliqué, les porteurs vont migrer et se recombiner pour former un exciton. Ce dernier va disparaître ensuite de façon radiative pour donner naissance au phénomène d'électroluminescence [5].

### II-2-1- Structure monocouche

Typiquement, une OLED monocouche est constituée d'un film de semi-conducteur organique luminescent d'environ 100 nm d'épaisseur inséré entre deux électrodes de natures chimiques différentes (**Figure II.2**). L'anode injecte des trous et la cathode des électrons. De plus l'une de ces deux électrodes doit être transparente pour laisser passer la lumière émise. En général, on utilise une anode en oxyde d'indium et d'étain (ITO) qui est un matériau conducteur, semi-transparent et possédant un travail de sortie compatible avec le rôle d'injecteur de trous. Quant à la cathode, elle est généralement constituée de métaux ou d'alliages (Ca, Mg, Mg/Ag, Al/Li ou LiF/Al) ayant un faible travail de sortie favorisant l'injection des électrons dans le semi-conducteur organique. Les matériaux électroluminescents utilisés font partie d'une des deux grandes familles : les polymères  $\pi$ -conjugués et les molécules de faible masse molaire [17].



**Figure II.2 : structure d'une OLED à une seule couche [17].**

Dans une structure à couche simple, bien que les niveaux d'énergie de la cathode et de l'anode soient précisément ajustés aux niveaux moléculaires de la Couche organique, les circulations d'électrons et de trous ne sont pas équilibrées. Le porteur dominant peut alors traverser l'ensemble de la structure sans rencontrer de porteur de charge de signe opposé. Il en résulte une recombinaison à l'électrode opposée, donc une perte de rendement [6].

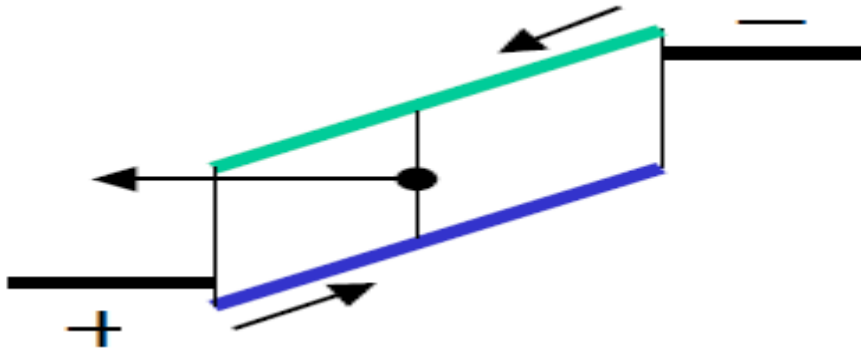


Figure II.3 : structure à couche simple

### II-2-2- Structure bi-couche

Un meilleur équilibre peut s'obtenir en utilisant deux couches organiques, l'une optimisée avec l'anode pour le transport de trous et l'autre optimisée pour l'injection et le transport d'électrons. Les charges de signes opposés sont bloquées à l'interface entre les deux couches organiques. La recombinaison et la formation de l'exciton intervient dans le matériau de plus faible gap d'énergie. Cette structure bi-couche permet d'éloigner l'exciton des électrodes, ce qui conduirait à une extinction de la luminescence (Se référer aux diodes à une seule couche). Avec cette structure, il est possible de réduire la tension seuil et d'améliorer la stabilité de fonctionnement par un meilleur contact à l'interface entre la couche de transport de trous et l'anode [6].

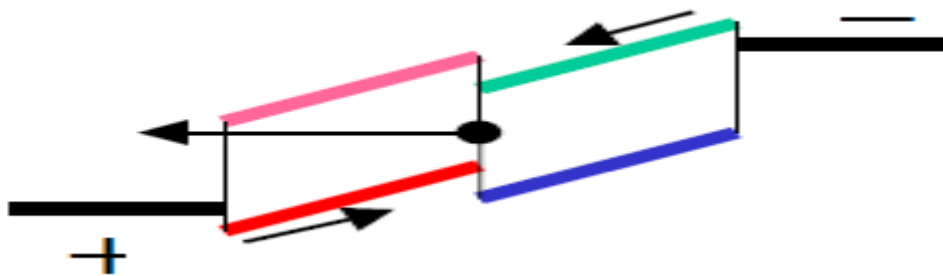


Figure II.4 : structure double couche

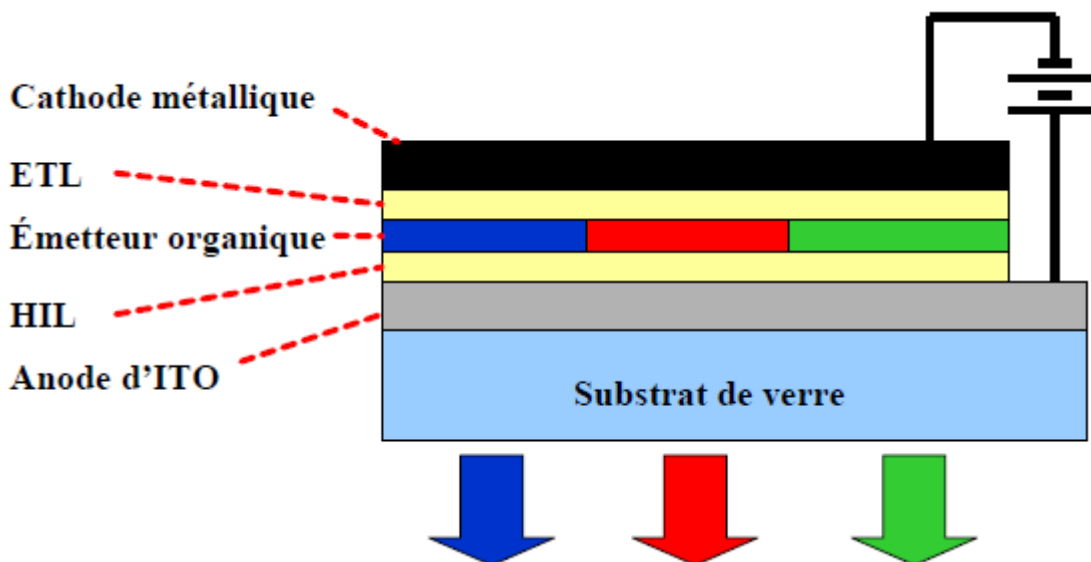
### II-2-3- Structure multicouches

Afin de renforcer la recombinaison des charges dans la couche émettrice et de diminuer les barrières d'injection, plusieurs autres couches, ayant des fonctions spécifiques, peuvent être introduites dans la structure de la diode telles que des couches pour l'injection des trous et des électrons (HIL et EIL), des couches pour le transport des trous et des électrons (HTL et ETL) et des couches pour le blocage des trous ou des électrons (HBL et EBL). Ces structures multicouches permettent d'augmenter les performances de la diode [17].

### II-3- Principe de fonctionnement des OLEDs

Le fonctionnement des OLEDs repose sur le phénomène d'électroluminescence. L'émission de la lumière résulte de l'action d'un champ électrique ou d'un courant qui passe à travers la couche organique. La lumière provient de l'émission d'un photon suscitée par la recombinaison d'un exciton c'est-à-dire d'un couple électron-trou à l'intérieur de la couche émettrice.

En appliquant une différence de potentiel entre les deux électrodes, l'anode et la cathode émettent respectivement des trous et des électrons qui migrent dans la couche conductrice organique et se recombinent entre eux. Lors de cette recombinaison, le surplus d'énergie apporté par les électrons permet l'émission de photon et donc, de lumière. En réalité, la couche conductrice organique est elle-même constituée de plusieurs couches organiques ayant pour rôle de faciliter le transport des lacunes ou des électrons vers la couche émettrice de lumière (**Figure II.5**).



**Figure II.5: Représentation schématique d'une OLED.**

#### II-3-1- Injection des charges

Pour aboutir à l'émission de lumière électroluminescente dans les OLED, la première étape est d'injecter des charges électriques depuis les électrodes. Elle consiste à attirer des charges depuis les électrodes vers le matériau organique sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Les charges sont soit des électrons (plutôt des polarons négatifs) injectés depuis la cathode soit des trous (polarons positifs) injectés depuis l'anode. Dans chacun des cas, les charges doivent franchir une barrière d'énergie non négligeable formée par l'interface [5].

### II-3-2-Transport des charges par les polarons

Le polaron transporte les charges de signe opposé. En effet, lorsqu'un électron est injecté (ou retiré) dans une molécule  $\pi$ -conjuguée, celle-ci se déforme localement ainsi que l'entourage de la molécule qui se polarise et se réarrange aussi au niveau vibrationnel. L'association d'une charge et de la déformation locale associée est une quasi-particule appelée polaron [9].

### II-3-3-Transport des électrons

Il est nécessaire d'introduire des matériaux pour transporter les électrons provenant de la cathode jusqu'à la zone de recombinaison. Les matériaux organiques ayant la capacité de conduire des électrons, sont nommés accepteurs ou transporteurs d'électrons. Un bon matériau transporteur d'électrons se caractérise par une importante mobilité des électrons et un LUMO proche du travail de sortie de la cathode [9].

### II-3-4-Transport des trous

La majorité des matériaux organiques conduisent les trous : ils sont dits donneurs (d'électrons) par abus de langage ou plutôt transporteurs de trous. Ainsi, dans une structure OLED, la couche HTL est proche de l'anode, source de charges positives. Un bon transporteur de trous est caractérisé par un HOMO relativement profond (autour de 5,4 eV) et une mobilité de trous importante. Une disposition adéquate de ces différentes molécules permet le confinement des électrons et des trous au niveau de la zone de recombinaison grâce à des barrières d'énergie, ce qui améliore la valeur du taux de recombinaison [9].

### II-3-5-Recombinaison

Un exciton, assimilé à une quasi-particule neutre, est une paire électron-trou (recombinés) liée par l'interaction coulombienne [8]. La luminescence a lieu lorsque ces excitons se désexcitent. L'emplacement de la zone de recombinaison dans la diode est fonction de la mobilité des charges au sein des semi-conducteurs et du champ électrique. Il faut noter que la mobilité des trous est très souvent différente de celle des électrons dans les semi-conducteurs organiques.

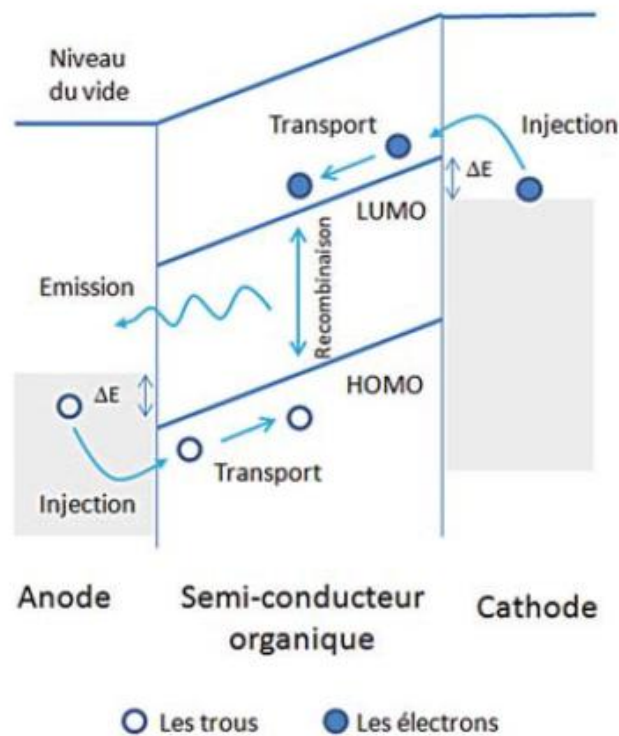


Figure II.6: Schéma du principe de fonctionnement d'une OLED monocouche [17].

## II-4- Processus optiques opérant dans les OLED

Les processus optiques opérant dans les OLED peuvent être séparés en deux parties principales : d'une part la génération de la lumière au sein même des couches émissives et d'autre part l'extraction de la lumière à l'extérieur de l'OLED.

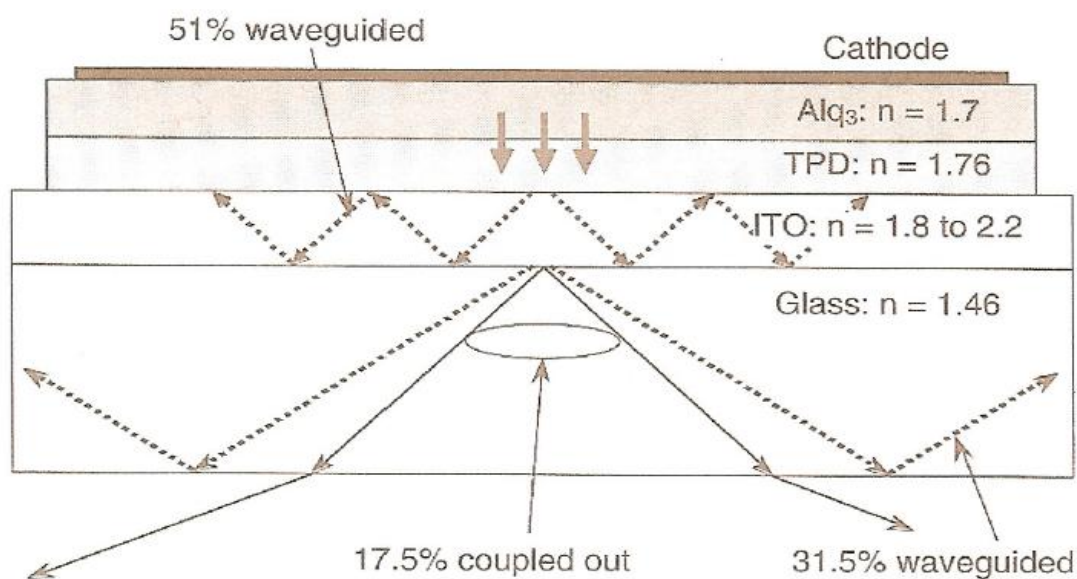
### II-4-1- Génération de la lumière

La génération des photons de lumière s'opère lors de la désexcitation radiative des excitons. En général, il n'y a que très peu de perte car les matériaux organiques émetteurs ne réabsorbent quasiment pas leur propre lumière émise. De plus, les spectres d'émission de la plupart de ces molécules organiques sont décalés vers le rouge par rapport à leur spectre d'absorption (il s'agit de l'effet Stokes) : ainsi, les matériaux organiques émetteurs apparaissent hautement transparents à l'émission de leur propre lumière. Concernant les matériaux organiques utilisés pour l'injection, le transport ou encore le blocage des charges dans l'empilement OLED, il s'agit généralement de matériaux en couches minces à très grands gaps dans lesquels la réabsorption de lumière peut également être négligée [13].

### II-4-2- Extraction de la lumière

Après génération de la lumière au sein de l'OLED, celle-ci doit sortir du dispositif vers l'extérieur généralement à travers une électrode transparente ou au moins semi-transparente.

Le rendement quantique externe est fortement affecté par les indices de réfraction des couches situées entre le matériau luminescent et l'air ambiant. L'exemple donné à la (**Figure II.7**) illustre le cas d'un OLED de structure simple : seulement 17.5% de la lumière émise sort du système. C'est sur ce point que portent actuellement tous les efforts : verre et couche d'injection de charges transparentes à indice de réfraction progressifs, dépôt d'une couche favorisant l'extraction de la lumière, effet de micro-cavité en optimisant l'épaisseur des couches organiques,...etc [9].



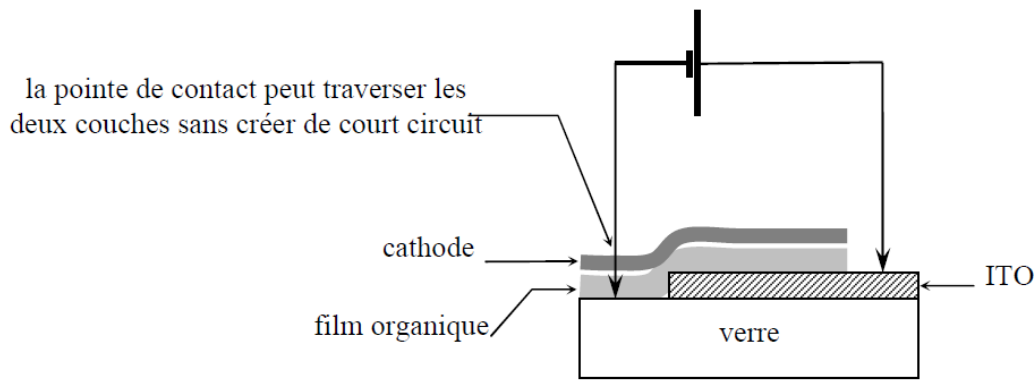
**Figure II.7 : Extraction de la lumière d'un OLED simple Alq3/TPD [9]**

### II-5- Réalisation des OLEDs

La réalisation des différentes étapes qui jalonnent l'élaboration d'une LED organique sont cruciales pour les performances du composant. Le choix des différentes techniques de réalisation dépend des matériaux utilisés comme couche active et de leur facilité de mise en œuvre.

#### II-5-1 Gravure de l'ITO

La gravure de l'ITO permet d'isoler sur le substrat une bande non-conductrice (verre) et ainsi de s'affranchir des problèmes de courts circuits entre la cathode et l'anode lors de la prise des contacts. En effet, les contacts d'alimentation se faisant par pointe [5], ceux-ci peuvent facilement traverser la cathode et les différentes couches organiques jusqu'à l'anode. Il est donc important de pouvoir déposer une partie de la cathode directement sur le verre ou sur une surface organique exempte d'ITO (**Figure II.8**).



**Figure II.8 : Intérêt de la gravure de la couche d'ITO**

### II-5-2- Préparation du substrat

Les échantillons gravés sont ensuite nettoyés chimiquement en vue d'obtenir des surfaces propres exemptes de toute impureté (graisses, poussières . . .). Il s'agit d'une étape importante dans la réalisation des OLEDs. En effet, l'ITO joue un rôle primordial dans le vieillissement des dispositifs et il est crucial d'avoir des états de surface aussi propres que possible. Le procédé de nettoyage comprend plusieurs étapes durant lesquelles les échantillons passent successivement dans les bains ultrasoniques suivants :

- Ethanol sous ultrasons pendant 10 minutes
- Rinçage à l'eau desionisée sous ultrasons pendant 5 minutes
- Acétone sous ultrasons pendant 10 minutes
- Rinçage à l'eau desionisée sous ultrasons pendant 5 minutes
- Isopropanol sous ultrasons pendant 5 minutes

On termine par le séchage de l'échantillon sur la tournette.

### II-5-3- Dépôt des couches organiques

Plusieurs techniques sont requises pour effectuer le dépôt des couches organiques utilisées lors de la réalisation d'une diode électroluminescente. Le critère principal de choix d'une technique repose sur la nature de la molécule à déposer.

#### II-5-3-1- Dépôt à la tournette ou « spin coating »

C'est une des meilleures méthodes de dépôt par centrifugation. Le matériau organique en solution est déposé sur le substrat à l'aide d'une pipette, le substrat étant fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration. La mise en rotation permet au matériau en solution de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. La vitesse

de rotation et l'accélération de la tournette sont les deux principaux paramètres qui permettent de faire varier l'épaisseur du film organique. Par la suite, l'étuvage de l'échantillon pendant une heure permet l'évaporation du solvant [5].

Cette technique peu coûteuse et essentiellement utilisée pour le dépôt de polymères. Ces derniers ne peuvent pas être déposés par évaporation car les liaisons chimiques pourraient être rompues, ce qui modifierait les propriétés du matériau.

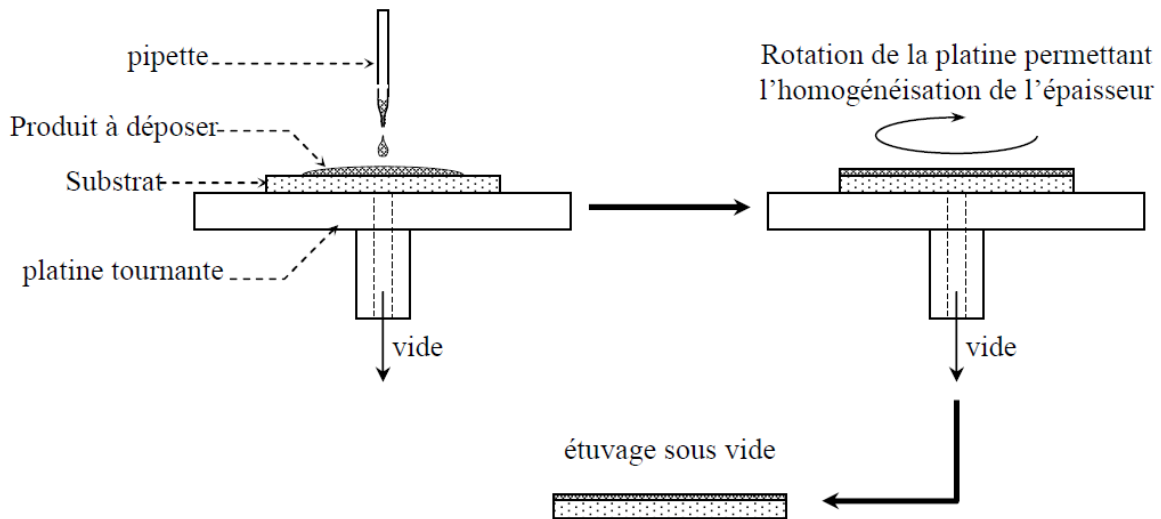


Figure II.9 : Procédé de dépôt à la tournette [11]

### II-5-3-2- Le dépôt par évaporation sous vide

C'est un dépôt en phase vapeur : le matériau est chauffé sous vide ( $<10^{-6}$  mbar) dans une nacelle métallique soumise à un fort ampérage. Après sublimation, il va ensuite se condenser sur les parties plus froides du bâti et en particulier sur le substrat en formant un film homogène dont l'épaisseur est contrôlée avec une balance à quartz.

Cette technique nécessite une mise au point compliquée et difficile pour obtenir de si bonnes performances, elle requiert un équipement plus coûteux que le dépôt à la tournette. L'autre inconvénient du dépôt par évaporation sous vide est la limitation de la taille des surfaces couvertes.

Cette méthode est utilisée pour réaliser les films de petites molécules (TPD, Alq3, BCP).

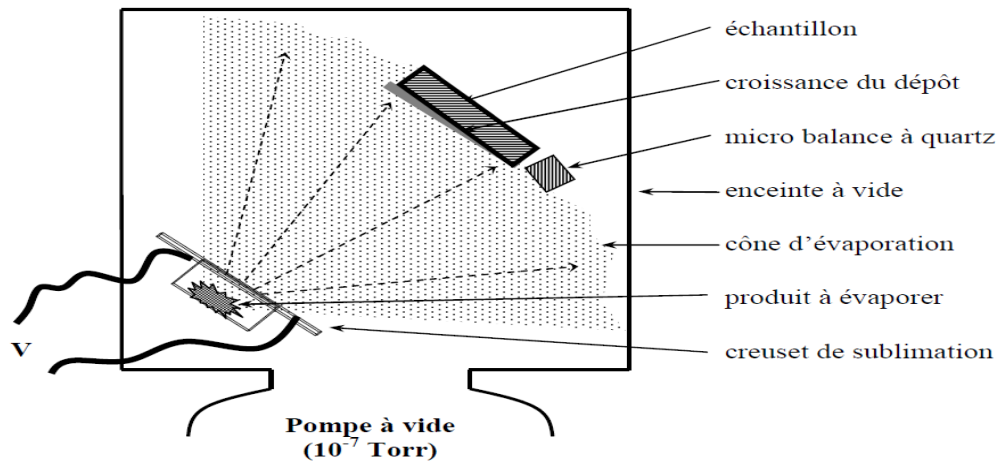


Figure II.10 : Procédé de dépôt par évaporation.

#### II-5-4- Dépôt de la cathode

Le dépôt de la cathode (Ca, Al, Ag) s'effectue également par sublimation. Contrairement au dépôt des couches organiques qui s'effectue sur toute la surface du substrat, le dépôt de la cathode se fait à travers un masque qui détermine la surface d'émission des diodes.

#### II-5-5- L'encapsulation

L'encapsulation est une étape importante pour la durée de vie des dispositifs car les OLEDs sont notamment très sensibles à  $O_2$  et  $H_2O$  qui provoque la corrosion de la cathode, elle est un réel problème pour ces technologies. Il existe de nombreuses études présentant des techniques d'encapsulation comme l'ajout sur le composant terminé d'une couche de polyéthylène haute densité ou d'une couche de nitrure de carbone. Cependant, à l'heure d'aujourd'hui aucune de ces techniques ne permet de conserver la totalité des propriétés des composants (dans le temps) pour des raisons de perméabilité à l' $O_2$  et/ou à l' $H_2O$  [13]. Par conséquent, les composants sont testés dans une boîte à gants à atmosphère d'azote contrôlée (Figure II.11), dans certains cas, dans l'enceinte cryostatique sous vide, ou enfin, dans un boîtier hermétique transparent équipé d'un joint torique et de prises de contacts. Dans les deux derniers cas, le chargement du composant se fait au préalable dans la boîte à gants [13].



**Figure II. 11: Photographie de la boîte à gants à atmosphère d'azote [13]**

## **II-6 - caractérisation optoélectronique des OLEDs**

Nous effectuons la caractérisation optoélectronique des diodes électroluminescentes organiques après leur réalisation. Ses caractéristiques permettent de vérifier leur bon fonctionnement et de comparer les différents résultats obtenus selon les améliorations apportées aux structures. Les différents types de caractérisation effectués sont :

- Le spectre d'électroluminescence des diodes (EL).
- Le courant et la luminance en fonction de la tension I(V).
- Les rendements ( $\eta$ )

### **II-6-1- Caractérisation électrique « I-V-L »**

La mesure des courbes courant-tension- luminance (courbes I-V-L) permet de déterminer les performances des diodes électroluminescentes. Le tracé des courbes I-V-L est obtenu par l'augmentation progressive de la tension aux bornes du dispositif et du relevé ponctuel du courant traversant la diode et de la lumière produite. Ces mesures permettent d'évaluer et de relier les propriétés électriques aux propriétés optiques du dispositif.

### **II-6-2- Spectre électroluminescent EL**

Le principe consiste à mesurer le signal lumineux émis en fonction de la longueur d'onde d'émission. La longueur d'onde correspondant au pic du signal lumineux renseigne sur la couleur émise par le dispositif.

### II-6-3- Rendements

Une fois la lumière émise par la diode électroluminescente quantifiée, il est possible d'évaluer les rendements énergétique et quantique des dispositifs.

#### II-6-3-1- Rendement énergétique

Le rendement énergétique est le rapport de la puissance lumineuse émise par la puissance électrique dépensée. Usuellement dans le domaine de la visualisation, il s'exprime en lumens par watt (lm.W<sup>-1</sup>), on parle alors d'efficacité lumineuse par la relation :

$$\eta_e = \frac{L \cdot \pi \cdot S}{U \cdot I} \quad \text{II.1}$$

Avec :

L : la luminance en Cd.m<sup>-2</sup>.

S : la surface de la diode en m<sup>2</sup>.

U : la tension appliquée en V.

I : le courant traversant la structure en A.

#### II-6-3-2- Rendement quantique

Les caractéristiques rendement-tension expriment la capacité d'une OLED à générer des photons pour une tension donnée.

##### II-6-3-2- a) Rendement quantique interne ( $\eta_{int}$ )

Traduisant le nombre de photons émis par rapport au nombre de charges injectées aux électrodes, est déterminé par :

$$\eta_{int} = N_{photons \text{ émis internes}} / N_{charges \text{ injectées}} = \beta \rho_{S/T} \cdot \eta_{PL} \quad \text{II.2}$$

où :

$N_{photons \text{ émis internes}}$  : représente le nombre totale de photons émis à l'intérieur de l'OLED

$N_{charges \text{ injectées}}$  : est le nombre de trous ou d'électrons injectés

$\beta$  : est le rendement de recombinaison c'est-à-dire le rendement de formation des excitons

$\rho_{S/T}$  : est le nombre d'excitons susceptible d'émettre de la lumière

$\eta_{PL}$  : est le rendement de photoluminescence

**II-6-3-2- b) Rendement quantique externe ( $\eta_{ext}$ )**

Est déterminé par un coefficient d'extraction de la lumière et par le rendement quantique interne.

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \cdot \eta_{extraction} = \beta \rho_{S/T} \cdot \eta_{PL} \cdot \eta_{extraction} \quad \text{II.3}$$

$\eta_{extraction}$  : est le coefficient d'extraction. Cette valeur est proche de 0,2 pour les substrats en verre, indiquant que 80 % de la lumière produite est perdue.

**II-7- Applications des OLEDs**

Les champs d'applications des OLED sont multiples avec par exemple: les écrans, les dispositifs de rétroprojection et les afficheurs en tous genres.

Les principales technologies pour les applications de type "écrans plats" sont les dispositifs à cristaux liquides (réflectifs ou rétroéclairés) extrêmement développés et actuellement leaders du marché, et les dispositifs à plasma présentant de bonnes performances mais moins répandus à cause de leur coût et consommation énergétique élevés et à cause de leur durabilité moyenne. Il existe également d'autres technologies émissives mais celles-ci sont mineures sur le marché.

Le Tableau II.1 résume les avantages et les inconvénients des OLEDs et PLEDs comparativement aux autres technologies d'écrans plats les plus utilisées. On y remarque que l'électroluminescence organique est particulièrement prometteuse pour concurrencer la technologie LCD à condition d'augmenter la fiabilité des dispositifs.

	OLEDs & PLEDs	LCD reflectif	LCD + retroéclairage	Plasma
Epaisseur (mm)	2	1-1,5	3-4	5-10
Tension (V)	3-5	9	5	5-12
Courant (mA)	5-10	0,5	200	500-1000
Couleurs	+++	0	++	++
Contraste	++	0	+	++
Coûts	++	+++	+++	-
Angle de vue	+++	+	-	++
Temps de réponse	++	-	-	+
Durée de vie	--	++	++	-
Points forts	Angle de vue Faible consommation Souplesse Contraste	Très faible consommation Bas-coût	Bas-coût	Contraste Luminosité
Point faibles	Durée de vie Bleu peu stable (pour le moment)	Contraste Nécessite lumière extérieure Temps de réponse	Consommation Luminosité Angle de vue Temps de réponse	Coût Consommation

**Tableau II.1 : Comparatif des principales technologies d'écrans plats**

## II-8- Mécanisme de dégradation

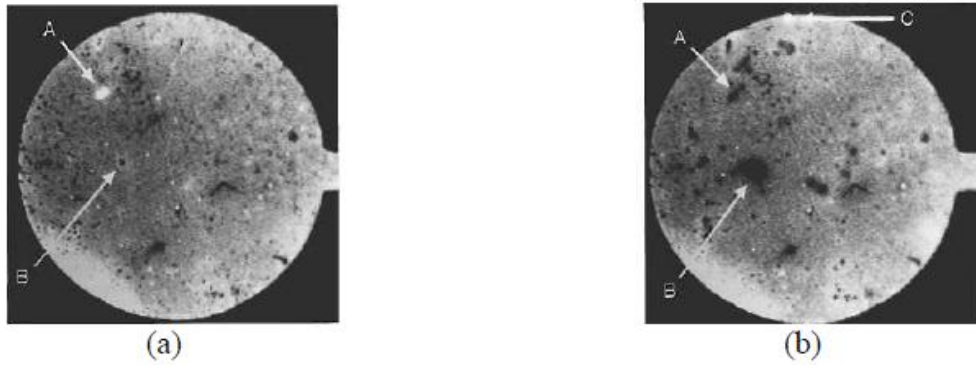
Les mécanismes de dégradation ont donné lieu à de nombreuses études durant la dernière décennie, dans le but d'améliorer les performances et la durée de vie des dispositifs. Ces études ont montré que deux types de dégradation peuvent avoir lieu dans les dispositifs organiques : les dégradations extrinsèques et intrinsèques. Le premier type de dégradation sera lié principalement à l'environnement dans lequel va se trouver la diode alors que le second sera lié aux vieillissements du matériau ou du dispositif lors de son fonctionnement [3].

### II-8-1- Dégradation extrinsèque

Les définitions concernant les mécanismes de dégradation sont diverses et variées. Par conséquent, dans cette étude, nous choisissons de donner notre définition. Lorsque nous parlerons de mécanisme de dégradation extrinsèque, nous considérerons les modifications qui peuvent être induites par la présence de contaminants extérieurs, pouvant entraîner des réactions chimiques dans des dispositifs ou des couches minces non protégées [3].

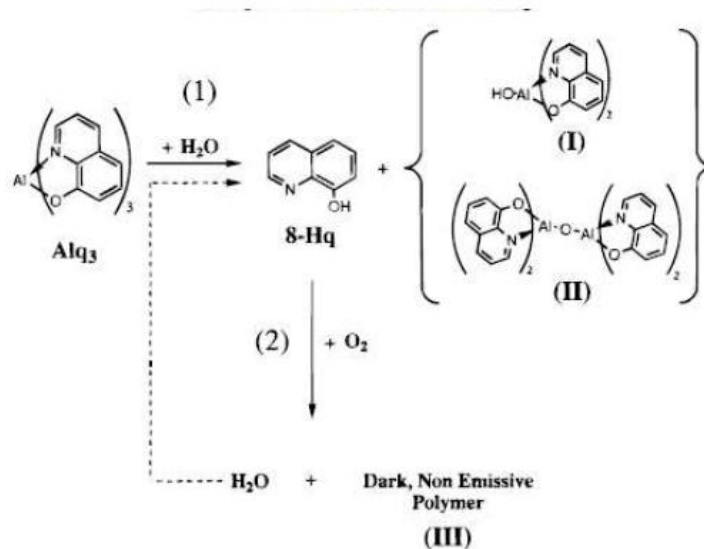
#### a) Formation de points noirs

La formation des points noirs dans les clichés d'électroluminescence a été mise très rapidement en évidence, lors de la préparation de diodes électroluminescentes à base d'Alq<sub>3</sub> sur des dispositifs non encapsulés, comme ont pu le montrer Burrows et al, (**Figure II.12**) [3].



**Figure II.12 : Mise en évidence du phénomène de formation de points noirs sur les clichés d'électroluminescence (a) dispositif neuf (b) après 4 min de fonctionnement.**

Il est possible de remarquer sur ces clichés la façon dont vont croître ces points noirs ainsi que leur cinétique, puisque seulement quatre minutes séparent ces images. Ceci indique que les films organiques sont très fragiles lors de leur fonctionnement et qu'il faut trouver une solution pour améliorer la durée de vie de ces dispositifs. En outre, cela entraîne une diminution de l'intensité émise et une augmentation de la résistance interne, ce qui provoque une diminution du courant et par conséquent une décroissance des rendements. Plusieurs explications ont été envisagées et il semblerait que plusieurs processus soient en concurrence. En effet, lorsque les films d'Alq<sub>3</sub> sont déposés, ils sont souvent amorphes ou du moins très peu cristallins, or il apparaîtrait que lors de l'exposition de la molécule d'Alq<sub>3</sub> à l'humidité il se formerait des zones cristallines dues à la nucléation des espèces. D'un autre côté, il a pu être observé une trans-complexation de l'Alq<sub>3</sub> avec l'eau qui crée de nouvelles espèces. Il a notamment été proposé que les ligands résiduels de l'oxydation de l'Alq<sub>3</sub> puissent polymériser en présence d'eau et d'oxygène, afin de créer un polymère non émissif (**Figure II.13**) [3].

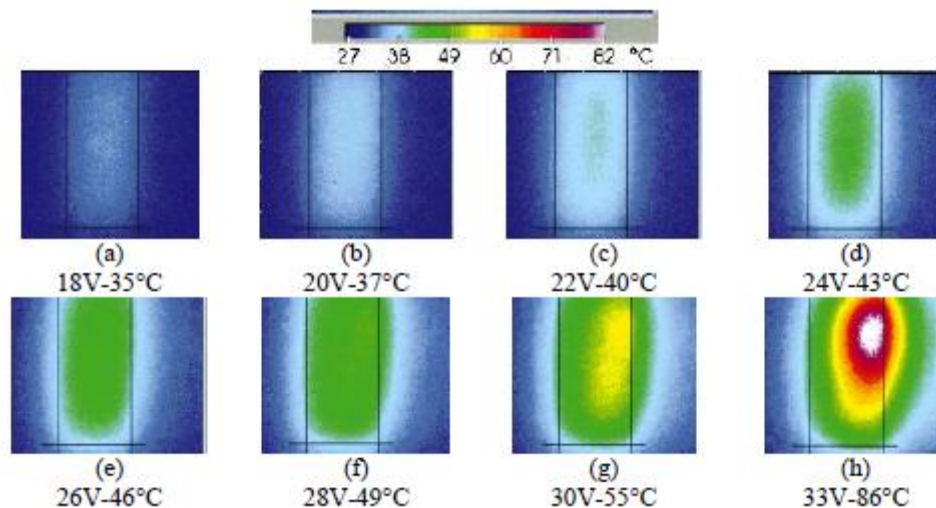


**Figure II.13 : Mécanisme de dégradation de la molécule d'alq<sub>3</sub> amorphe en présence d'eau.**

Nous pouvons observer, lors de la première étape, qu'il se forme en présence d'eau des groupements 8-hydroxyquinoline ainsi que deux espèces dérivées de l'Alq<sub>3</sub> qui seront également émettrices mais à des longueurs d'onde décalées, augmentant ainsi la largeur des spectres d'émission. L'explication de la formation des points noirs vient du fait que les groupements hydroxyquinoline provenant de l'oxydation de l'Alq<sub>3</sub> polymérisent pour former un polymère non émissif, qui absorbe entre 600 et 800 nm avec un gap optique de l'ordre de 1,53 eV. Ceci aura pour conséquence de diminuer le nombre de molécules émettrices et de provoquer le déclin de luminescence observée pour des dispositifs à base de petites molécules non encapsulées [3].

### b) Cassures irréversibles

Une autre cause de dégradation extrinsèque est liée à la stabilité thermique des matériaux organiques. Nous venons de voir que la formation des points noirs était liée à des réactions chimiques, entre l'eau et l'Alq<sub>3</sub>. Ici, nous allons nous intéresser aux modifications liées à la température. Pour illustrer son importance, des clichés sont représentés sur la (**Figure II.14**) obtenue par Zhou et al. Lors du fonctionnement d'une diode électroluminescente Organique non encapsulée [2].



**Figure II.14 : Clichés de caméra IR obtenus pour différentes tensions de fonctionnement**

Nous pouvons constater que jusqu'à l'application d'une tension de l'ordre de 30 V il se produit une augmentation régulière de la température de fonctionnement, puis on assiste brusquement à une élévation de température de 55 °C à 86 °C pour une tension de 33 V. Les auteurs expliquent ce phénomène de la façon suivante : lorsque la diode est allumée (ici la tension de seuil est inférieure à 10 V) et qu'un fort champ électrique est appliqué alors il se produit une décomposition de l'anode, à savoir ici de l'ITO, cela va entraîner une diffusion d'indium et d'oxygène dans la couche organique, qui va créer de forts courants de fuite. En augmentant la tension, on va augmenter le chauffage par effet Joule, ce qui accélère la décomposition de l'ITO. Il faut préciser ici que les auteurs ont utilisé le TPD comme couche de transport de trous entre l'anode et la couche organique, ayant une

température de transition vitreuse de l'ordre de 60 °C. Lorsque la température sera suffisante, la couche de TPD va cristalliser, ce qui va entraîner la création de court-circuit et une forte augmentation de la température détruisant irrémédiablement la diode. Par conséquent, il est important d'améliorer la stabilité thermique des diodes, en utilisant des matériaux présentant des températures de transition vitreuse plus élevées, soit en dopant les matériaux, soit en les remplaçant. Ainsi, le TPD a pu être remplacé par le NPB [3].

### II-8-2- Dégradation intrinsèque

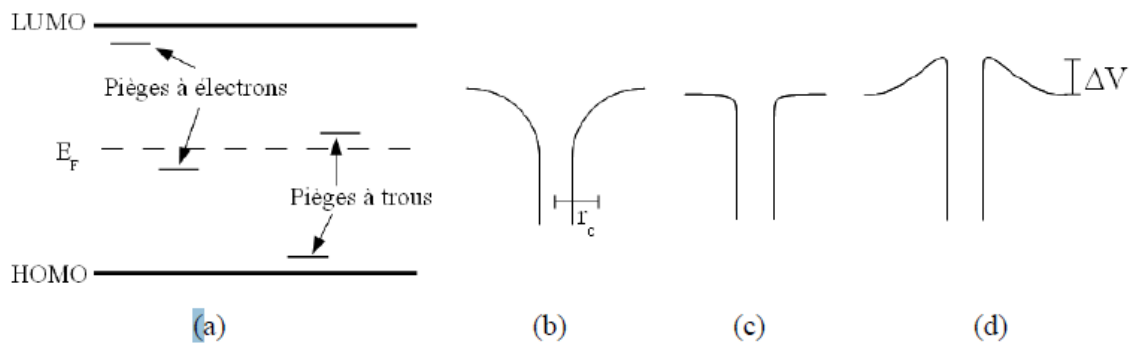
Comme pour la dégradation extrinsèque nous établissons notre définition. Nous parlerons de dégradation intrinsèque lorsque nous considérerons les modifications induites par l'utilisation du matériau, ou des dispositifs, lorsqu'ils sont protégés des sources de contaminations extérieures. Ceci aura pour conséquence de provoquer le déclin des propriétés électriques et d'émission. Différentes causes ont pu être mises en évidence comme la stabilité thermique, la dégradation des interfaces ou des électrodes ainsi que la présence de pièges ou extincteurs de luminescence [3].

#### a) Instabilité thermique et effet joule

Ce phénomène d'instabilité thermique peut être lié aux phénomènes de destruction irréversibles. De même, nous venons de voir dans la partie précédente, que pour fonctionner à fort champ il était nécessaire d'utiliser des matériaux possédant des températures de transition vitreuse élevée. Cependant, il a pu être montré par Adachi et al que la durée de vie n'était pas forcément liée à la stabilité thermique, et que cela dépendait de l'application visée. Par exemple, pour une application dans le domaine de l'éclairage où il va être nécessaire d'appliquer des champs électriques élevés, alors la stabilité thermique des matériaux organiques est indispensable. C'est pourquoi, actuellement, de nombreuses études sont menées afin de synthétiser des matériaux présentant de bonnes propriétés de transport de trous, tout en ayant des températures de transition vitreuse supérieures à 100°C et stables. Ces instabilités thermiques sont typiques des matériaux amorphes, qui lorsqu'ils dépassent leur température de transition vitreuse se réorganisent entraînant une modification des propriétés optoélectroniques [3].

#### b) Pièges et extincteur de luminescence

Les pièges interviennent dans toutes les étapes de fonctionnement et vont modifier les propriétés d'injection de transport et de recombinaison. Les pièges peuvent être considérés comme des niveaux énergétiques discrets ou distribués se comportant comme des puits de potentiel coulombiens. Cela signifie que lorsqu'une charge sera dans le rayon d'action de ce piège elle sera capturée et il faudra fournir une certaine énergie, dite énergie d'activation, afin qu'elle soit libérée. Il va être possible de différencier les pièges par leur position énergétique par rapport à l'HOMO ou la LUMO (**Figure II.15 (a)**). Lorsqu'ils sont vides ou inoccupés, ils présenteront différents caractères : attracteurs, neutres ou répulsifs (**Figure II.15 (b), (c), (d)**).



**Figure II.15 : Schéma représentant la profondeur des pièges (a) et les formes des puits de potentiel coulombien (pièges) pouvant existé (b) attracteur (c) neutre (d) répulsif.**

Les pièges peuvent être de différentes origines. En effet, ils peuvent avoir une origine chimique, où l'on pourra trouver des niveaux de pièges discrets dus par exemple à des impuretés ou à des défauts structuraux, engendrant des distributions exponentielles ou gaussiennes. Ce qui va les différencier est leur section efficace de capture. Si la section de capture des trous est supérieure à celle des électrons, alors on parle de piège à trous et réciproquement. Lorsque les pièges sont profonds, c'est-à-dire au-delà de l'écart énergétique entre la bande considérée et le niveau de Fermi, alors la section efficace de capture des trous et des électrons est proche. Dans ce cas, les pièges agiront principalement comme des centres de recombinaisons. Typiquement, les sections efficaces de capture montrent un aspect attractif lorsqu'elles sont de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-14} \text{cm}^2$ , neutre entre  $10^{-15} \text{cm}^2$  et  $10^{-19} \text{cm}^2$  et répulsif lorsqu'elles sont inférieures à  $10^{-19} \text{cm}^2$ . C'est une caractéristique essentielle des pièges, car elle définit la capacité d'un piège à capturer une charge. Pour la calculer, il faut, dans un premier temps, considérer le taux de capture des charges de la forme :

$$\frac{dn}{dt} = -C_n n N_n \quad \text{II.4}$$

Avec cette équation, on estime le taux d'occupation des électrons capturés par des pièges à électron. En supposant que les électrons ont la même énergie et la même vitesse, il est possible de déduire que la section efficace de capture et le coefficient de capture sont liés par la relation suivante :

$$C_n = v \sigma_n \quad \text{II.5}$$

Il est possible d'en déduire que la section efficace de capture des porteurs peut être écrite de la façon suivante :

$$\sigma_{n,p} = \frac{C_{n,p}}{(3KT/m_{e,h}^*)^{1/2}} \quad \text{II.6}$$

Ainsi, la section efficace de capture va dépendre de la température, mais aussi du champ appliqué. Dans le cas d'un piège attracteur, il devient possible d'estimer le rayon de capture des charges :

$$r_c = \frac{3q^2}{16\pi\epsilon KT} \quad \text{II.7}$$

La section efficace de capture peut s'écrire dans ce cas de la façon suivante :

$$\sigma_{n.p} = \pi r_c^2 = \frac{\pi 9q^4}{(16\pi\epsilon KT)^2} \quad \text{II.8}$$

Dans le cas de piège dit répulsif, une barrière de potentielle  $\Delta V$  doit être franchie pour pouvoir piéger les charges, on parle dans ce cas de piégeage assisté par effet de champ engendrant une résistance négative et une oscillation du courant. Nous verrons par la suite qu'il est possible de la déterminer expérimentalement en utilisant des mesures comme la technique des courants thermiquement stimulés, ou la spectroscopie de piège profond par la charge. Nous ne devons pas oublier que la mobilité des porteurs est faible dans les semi-conducteurs organiques, par conséquent, ils seront facilement piégés. De plus, la densité de pièges au sein des matériaux organiques peut varier de  $10^{12}$  à  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , ce qui implique qu'ils vont jouer un rôle essentiel lors du processus de dégradation des OLED [3].

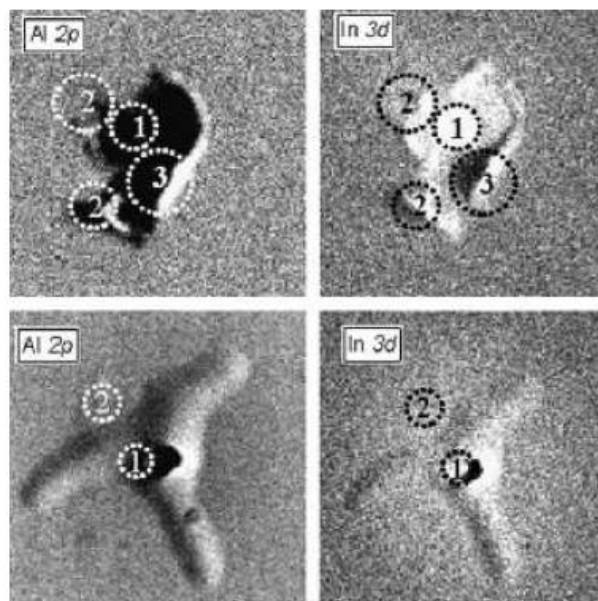
### II-8-3- Dégradation des interfaces

Un des mécanismes de dégradation des interfaces est dû à la formation d'une couche d'oxyde à l'interface entre le métal et la couche active. Ceci est très important, car l'apparition d'une zone isolante entre le semi-conducteur et les électrodes va engendrer une diminution des performances. En effet, les charges sont plus difficilement injectées, entraînant une augmentation de la tension de seuil. La dégradation des interfaces va être particulièrement importante dans le cas de dispositifs possédant de nombreuses couches. La maîtrise des mécanismes de dégradation à l'interface entre la couche de transport de trous et la couche de transport d'électrons est essentielle dans l'amélioration des durées de vie. En effet, il a pu être démontré par Hamada et al. Que lorsque la couche émettrice se situait dans la couche de transport de trous et non dans la couche de transport d'électrons, alors la durée de vie était largement augmentée. Ainsi, elle a été augmentée d'un facteur 10 en créant une zone mixte, constituée du matériau émetteur et de transport de trous à l'interface entre la couche de transport de trous et d'électrons. Ce principe sera par la suite largement utilisé dans le cas de diodes phosphorescentes. Cependant, cela n'est pas toujours valable, notamment dans le cas de l'hétérojonction NPB/Alq3 où de très faibles variations de la stabilité ont pu être observées. Pour expliquer l'amélioration de la stabilité observée dans certains dispositifs moins stables que ceux de l'hétérojonction NPB/Alq3, il a été suggéré que le mélange des espèces permet d'éliminer la présence de contaminants, initiateurs du processus de dégradation. Cette notion est essentielle puisque cela suggère qu'il va éventuellement être possible de retarder le processus de dégradation. De plus, cela

expose également une des difficultés rencontrées avec les matériaux organiques, à savoir leurs perpétuels mouvements entre différentes formes d'équilibre, ce qui suppose des processus réversibles ou, dans le cas de dégradation plus profonde, irréversibles. Or, la dégradation des interfaces est inéluctable et certainement irréversible s'il se produit des modifications morphologiques (cristallisation ou expansion thermique) ou s'il se produit des réactions chimiques. Ce phénomène de dégradation des interfaces est pour l'instant très difficile à comprendre et des études utilisant des analyses XPS, en gravant progressivement chaque couche après fonctionnement des dispositifs, sont ou seront nécessaires afin d'apporter des éléments de réponses suffisants à la compréhension de ces phénomènes [3].

#### II-8-4- Dégradation des électrodes

La dégradation des électrodes est l'une des premières dégradations qui ont pu être observées. Nous pouvons constater lorsque la tension est trop élevée que des courts circuits peuvent être générés par les « pinhole » ou aspérités de l'ITO. Par conséquent, de l'indium va diffuser par ces pics dans les couches, or il a pu être démontré que la présence d'indium dans la couche émettrice entraîne des extinctions de luminescence. En effet, l'indium est un métal, il va donc empêcher la recombinaison des paires électrons-trous dans le matériau fluorescent en capturant les électrons [3].



**Figure II.16: Image obtenue par analyse de photoélectrons de rayon X sur les différents éléments.**

Sur la (Figure II.16), on peut clairement observer ce phénomène d'inter diffusion des couches entre elles, et nous pouvons voir comment et où se forment les courts circuits. Nous pouvons constater également que lors de la formation de ces courts circuits, il va se produire une expansion locale des couches ou de l'électrode en forme d'éperon. Ceci est lié à l'instabilité thermique et une des solutions trouvées est de dissoudre les pics de l'ITO,

soit par attaque acide « HCL : 9 M », soit par traitement plasma « UV-Ozone ». Il a pu être démontré dans ce cas que les dispositifs étaient plus stables et se dégradèrent moins rapidement [3].

## **Conclusion**

La conception et la réalisation de diodes électroluminescentes organiques (OLED) ont attiré beaucoup d'attention car elles présentent un moyen prometteur pour la fabrication des sources d'affichage et d'éclairage.

Dans le chapitre qui suit nous allons simuler une diode électroluminescente organique verte avec le simulateur SILVACO sous le module ATLAS.

## **Chapitre III : Simulation des diodes électroluminescentes organiques vertes**

## Introduction

Les simulateurs TCAD (Technology Computer-Aided Design) permettent la modélisation du comportement physique et électrique d'un composant électronique, dans le but d'économiser le temps et le coût de développement, et ainsi de pouvoir envisager et optimiser des solutions pour améliorer les performances des dispositifs.

Dans ce chapitre, nous présenterons le logiciel de simulation TCAD-SILVACO (ATLAS), la structure que nous avons simulée ainsi que les résultats obtenus.

### III-1- Présentation du paquet des programmes SILVACO

Sous SILVACO l'ensemble des outils de simulation et des outils interactifs permettant la conception et l'analyse de la plus part des dispositifs semi-conducteurs s'appelle VWF (Virtual Wafer Fab). Les composants de base de VWF sont (**Figure III.1**) [4]:

1. *Les outils de simulation (VWF core tools)*. Ces outils simulent soit leurs processus de fabrication ou soit leurs comportements électriques. Les outils de simulation sont Athena, Atlas et SSuprem3.
2. *Les outils interactifs (VWF interactive tools)*. Ces outils sont désignés pour être utilisés en mode interactif dans la construction d'un seul fichier d'entrée. En étant basé sur une interface utilisateur qui est graphique (Graphical User Interface, GUI), le travail de construction du fichier d'entrée devient plus efficace. Les outils interactifs peuvent être utilisés soit en relation avec un ensemble de fichiers, ou comme des composants intégrés dans l'environnant « VWF automation tools ».
3. *Les outils d'automatisation (VWF automation tools)*. Ces outils permettent à l'utilisateur d'exécuter sur une grande échelle des études expérimentales pour créer des résultats pour l'analyse statistique suivante. Ces outils automatiques se servent de : la technologie de base de données répartie et des méthodes de logiciels de transmissions d'interprocessus.

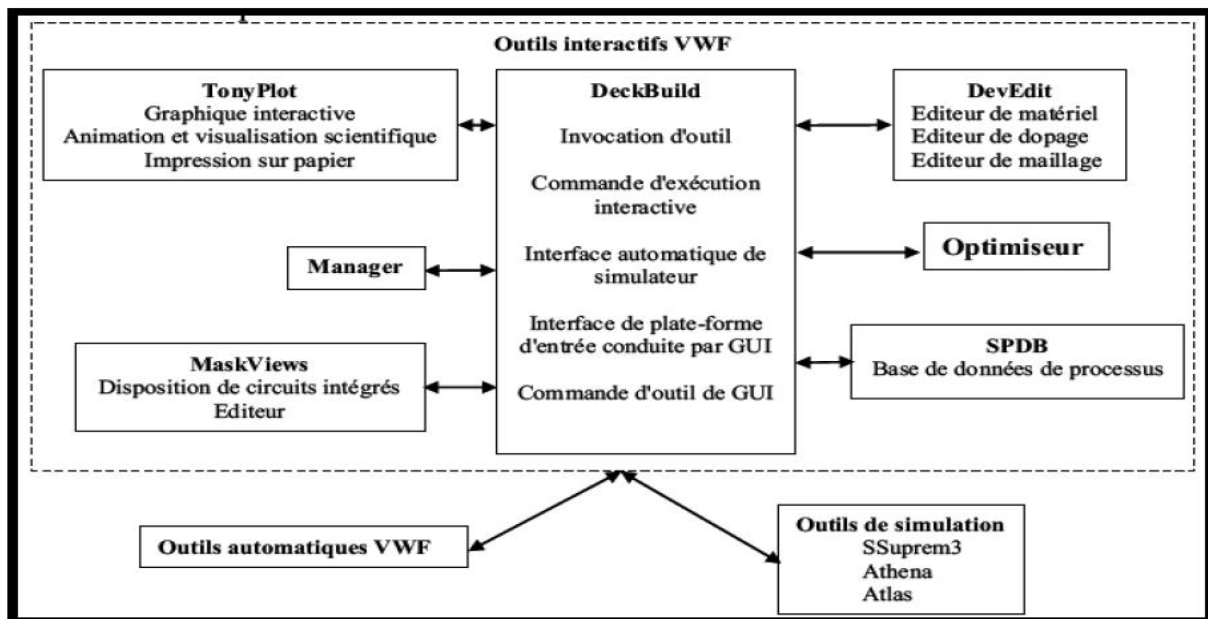


Figure III.1 : Organigramme de la structure VWF.

Ainsi les modules de VWF sont les suivants :

### III-1-1- Les outils interactifs VWF

- **TonyPlot**: outil de visualisation et d'analyse graphique 1D et 2D des résultats des simulations.
- **Manager**: outil de gestion des fichiers utilisés et créés par VWF.
- **MaskViews**: outil de dessin des masques (layouts).
- **DeckBuild**: environnement d'exécution interactif qui permet la simulation des processus et de dispositifs (mais principalement il est l'interface avec les outils de simulation)
- **DevEdit**: outil d'édition de structure, on peut créer des nouvelles structures ou même modifier des structures existantes, on peut définir des maillages ou raffiner les maillages existants
- **Optimiseur** : outil d'optimisation automatique.
- **SPDB** : (Semiconductor Process Data Base), c'est un produit séparé, ça n'est pas un outil interactif, mais il peut être utilisé avec DeckBuild. Il a été conçu pour stocker un grand nombre de profils de dopage mesurés expérimentalement ainsi que les données qui décrivent les conditions des expériences.

### III-1-2- Les outils de simulation

- **SSuprem3** : simulateur de procédé 1D avec prolongements simples de simulations des dispositifs

- **Athena** : simulateur 2D de procédés technologiques qui permet de simuler les différentes étapes effectuées en Salles Blanches et ainsi d'obtenir la structure du dispositif (couches constitutives, dimensions, géométrie) avec les profils de dopage
- **Atlas** : simulateur 2D ou 3D de dispositifs semi-conducteurs qui permet d'obtenir leurs caractéristiques électriques (statiques ou dynamiques)

## III-2- Présentation du module ATLAS

### III-2-1- Description d'ATLAS

ATLAS est un simulateur 2-3D des dispositifs basés sur la physique de semi-conducteurs. Il prédit le comportement électrique de dispositifs à base de semi-conducteurs et fournit des informations sur les mécanismes physiques internes associés au fonctionnement des dispositifs.

Dans le schéma de la (**Figure III.2**) nous voyons les types d'informations qui circulent en entrée et en sortie d'ATLAS. La plupart des simulations réalisées par ATLAS utilisent deux fichiers d'entrée. Le premier fichier est un fichier script contenant les commandes pour qu'ATLAS s'exécute (représenté par Fichier de commande). Le second fichier est un fichier de structure qui définit la structure qui va être simulée. A la sortie d'ATLAS, nous avons trois types de fichiers. Le premier de ces fichiers est la sortie "Runtime" qui donne la progression, les erreurs et les messages d'avertissements pendant la simulation. Le deuxième type de fichier est le fichier " log " qui stocke toutes les valeurs de tensions et des courants provenant de l'analyse du dispositif simulé (c'est le fichier du comportement électrique). Le troisième fichier de sortie est le Fichier de solution, ce fichier stocke les données 2D ou 3D concernant les valeurs des variables solutions dans le dispositif en un point donné (c'est le fichier physique, il contient la structure dans un état particulier). Les deux derniers fichiers sont traités par l'outil de visualisation TONYPLOT [6].

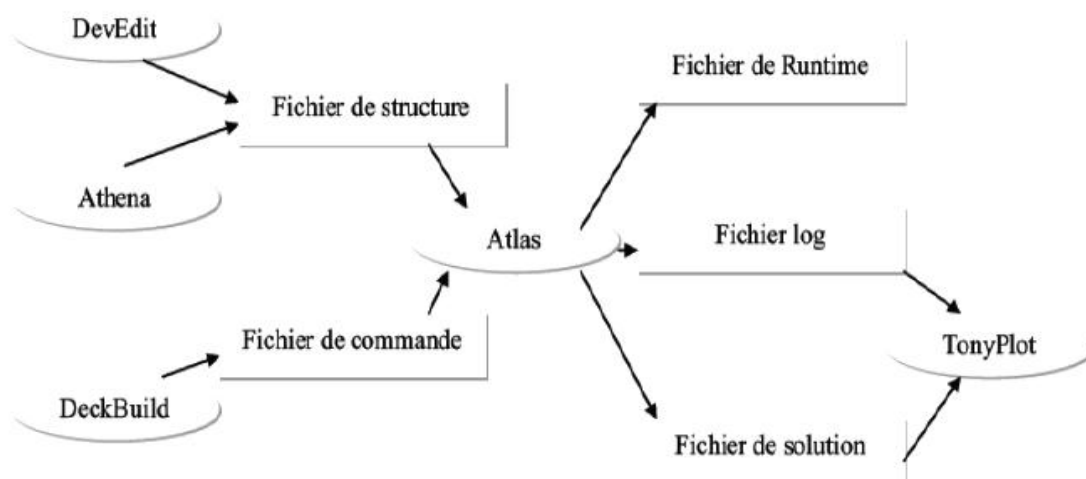


Figure III.2 : Entrées et sorties d'ATLAS [12]

ATLAS calcule les distributions internes des paramètres physiques et prédit le comportement électrique des dispositifs en régime permanent ou transitoire. Il peut donc simuler la distribution des potentiels, des champs électriques, des porteurs et des courants, modéliser les courbes I-V et C-V, les réponses en alternatif et les caractéristiques en régime transitoire.

La structure du dispositif à simuler peut être complètement arbitraire. Une fois celle-ci réalisée, elle est découpée en éléments finis, formant ainsi ce qu'on appelle un maillage. Le potentiel électrostatique et les concentrations de porteurs en fonction de l'espace et du temps sont alors calculés à chaque nœud du maillage à partir de la résolution de l'équation de Poisson et des équations de continuité.

### III-2-2- Modules d'ATLAS

Le logiciel ATLAS comprend plusieurs modules qui permettent de simuler différents dispositifs à base de semi-conducteur (**Figure III.3**). Ces modules permettent de se mettre dans des conditions optimales en utilisant des modèles physiques adéquats pour chaque cas étudié.

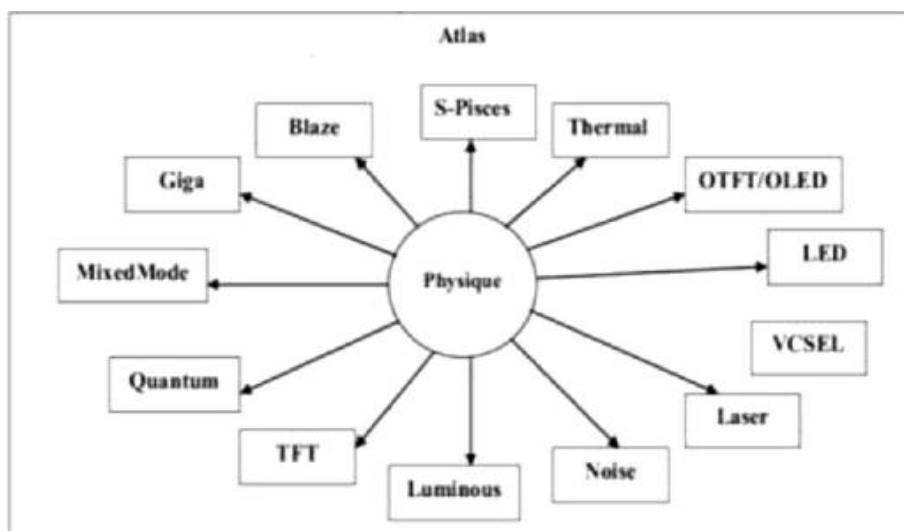


Figure III.3 : Composantes d'ATLAS [4]

### III-2-3- Syntaxe d'un programme dans ATLAS

Pour la structure du programme ATLAS, il faut respecter un ordre propre à la logique de programmation. Le fichier d'entrée « \*.in » est constitué d'une succession de commandes qui seront exécutées par le simulateur. Ce fichier peut être construit dans la fenêtre Deckbuild en utilisant éventuellement le menu Deckbuild Commands. Une commande en ATLAS a la forme : <COMMANDE> <paramètre>=<valeur>

L'ordre des commandes dans le fichier d'entrée est très important. Le respect de cet enchaînement est indispensable pour permettre à ATLAS de prendre en compte

correctement tous les modèles spécifiés. Il y a cinq groupes de commandes présentés dans le (Tableau III.1) ci-dessous:

Groupe	Commandes
Description de la structure	MESH REGION ELECTRODE DOPING
Matériaux et modèles	CONTACT MATERIAL INTERFACE DEFECTS BEAM MODELS
Sélection de la méthode Numérique	METHOD
Obtenir la solution	LOG LOAD SOLVE SAVE
Analyse des résultats	EXTRACT TONYPLOT

**Tableau III.1 : Ordre des groupes des commandes dans un programme Atlas [4]**

Le fichier de commandes doit commencer par la description de la structure qu'on veut simuler, c'est-à-dire : le maillage (MESH), l'emplacement de chaque matériau (REGION), les électrodes (ELECTRODE), le dopage(DOPING). Si le fichier de structure a été déjà créé avec

ATHENA ou avec DEVEDIT, plusieurs commandes peuvent également être remplacées par une seule commande qui charge le maillage, la géométrie et les matériaux, la position des électrodes et le dopage [4]:

MESH	}	MESH INFILE=<fichier structure>
REGION		
ELECTRODE		
DOPING		

Par la suite, les modèles physiques qui vont être utilisés durant la simulation (voir la commande MODELS) doivent être spécifiées. Il est également possible d'imposer des valeurs à certains paramètres qui caractérisent les matériaux (MATERIAL), les contacts (CONTACT) et les interfaces (INTERFACE).

L'étape suivante consiste à choisir les méthodes numériques qui seront utilisées dans la simulation.

Pour obtenir les caractéristiques électriques, on utilise la commande SOLVE.

Cette commande SOLVE permet d'imposer des conditions de polarisation sur les différentes électrodes et de calculer les courants à travers les électrodes suivant la polarisation. Les résultats de simulation (courant en fonction des polarisations) seront enregistrés dans des fichiers type « .log » et « .str », en utilisant respectivement les commandes LOG et SAVE.

Les commandes les plus utilisées sont décrites ci-dessous:

\* **MESH** définit un maillage à la structure simulée ou permet de faire appel à un maillage défini précédemment.

\* **REGION** définit chaque région de la structure. Cette commande permet non seulement de définir spatialement une région donnée mais aussi d'indiquer le matériau se trouvant dans cette région donnée

.

\* **ELECTRODE** permet de définir la position d'une électrode et éventuellement le matériau qui la forme.

\* **DOPING** permet de définir un type, une concentration et un profil de dopage pour une région donnée de la structure.

\* **CONTACT** spécifie le type de contact. Par défaut le contact est ohmique. Un contact Schottky peut être défini aussi en spécifiant le travail de sortie du métal et en introduisant des modèles de recombinaison de surface adéquates.

\* **MATERIAL** permet de définir des paramètres propres associés à chaque matériau tels que le bande interdite, la permittivité, la mobilité des porteurs. Dans ATLAS, les paramètres par défauts de plusieurs matériaux sont déjà implémentés.

\* **INTERFACE** permet de définir les paramètres associés à l'interface de deux régions. Ces paramètres sont appliqués à l'interface

\* **DEFECTS** active le modèle de défauts dans la bande interdite.

\* **BEAM** indique un signal d'entrée optique sous forme d'un faisceau de lumière monochromatique ou polychromatique. Le faisceau ainsi défini est activé avec la commande

SOLVE. BEAM est utilisé pour calculer des courants sous lumière ou des réponses spectrales.

\* **MODELS** spécifie les modèles physiques utilisés et la température globale de la structure.

\* **METHOD** permet de choisir les méthodes numériques à employer pour résoudre les équations et aussi de choisir les paramètres liés à ces algorithmes.

\* **LOG** permet d'enregistrer toutes les caractéristiques électriques calculées par ATLAS dans un fichier de type « .log ». Suivant le régime (continu, alternatif ou transitoire), toutes les données générées par la commande SOLVE sont enregistrées dans ce fichier.

\* **LOAD** charge des solutions antérieures qui vont ainsi servir comme valeur initiale pour trouver la solution d'autres points de polarisation.

\* **SOLVE** permet d'ordonner à ATLAS de trouver une solution pour un ou plusieurs points de polarisation.

\* **SAVE** enregistre la structure et les grandeurs internes du dispositif pour tout point dans un fichier de sortie de type « .str ». Les informations sauveées correspondent à un état donné de la structure.

\* **EXTRACT** permet d'extraire des valeurs numériques à partir des fichiers « .log »

\* **DECKBUILD** environnement où est défini le programme de simulation.

La structure et son maillage peuvent également être définis dans DECKBUILD.



**Figure III.4 : l'environnement DECKBUILD**

**File** : la fenêtre où on peut cliquer pour chercher un programme déjà enregistré ou encore, enregistrer le programme saisi.

Pour débiter une simulation, il faut d'abord saisir le programme de simulation voulu sur DECKBUILD, puis l'enregistrer en cliquant sur l'icône où apparait la disquette ; pour pouvoir garder le programme sans refaire la saisi une autre fois.

Ensuite on passe à l'étape de simulation ; une fois le programme est saisi on clique sur l'icône flèche pour lancer la simulation.

\* **TONYPLOT** permet de faire appel à l'outil de visualisation du même nom. Cet outil permet de représenter les fichiers « .str » et « .log ».

Après la simulation automatiquement le résultat apparait sur TONYPLOT, on visualise la structure demandée dans le programme ainsi que ses caractéristiques électriques.

### **III-3- Les différentes étapes de simulation**

#### **III-3-1- La spécification de la structure**

La spécification de la structure est effectuée en définissant le maillage, les régions, les électrodes et le niveau de dopage.

### a) La spécification de maillage

Le maillage joue un rôle important pour l'obtention de bonnes simulations. Celui-ci doit être fait avec la plus grande attention pour garantir la fiabilité des résultats. La méthode numérique utilisée pour résoudre les équations physiques est la méthode des éléments finis. Son principe de base est la discrétisation par éléments finis des équations à traiter. Les éléments qui définissent la maille élémentaire utilisée par le simulateur sont des prismes. Le choix de maillage doit être fait de façon à avoir un compromis entre la vitesse d'exécution et l'exactitude des résultats, tel qu'un maillage épais produit une rapide simulation, mais les résultats sont moins précis. Tandis qu'un maillage fin produit un ralentissement de la simulation, mais des résultats plus précis. Donc le maillage fin est plus intéressant de point de vue résultat dans la simulation.

Le format général de définition de maillage est [4]:

**X.MESH LOCATION**=<VALUE> **SPACING**=<VALUE>

*Loc* : définit l'intervalle de maillage.

*Spac* : définit la résolution du maillage qui doit être physiquement inférieur à la longueur de Debye.

**Y.MESH LOCATION**=<VALUE> **SPACING**=<VALUE>

*Y.mesh* définit le maillage dans la direction Y.

### b) La spécification des régions

Après avoir déterminé le maillage, il est maintenant nécessaire de définir les régions.

Le format pour définir les régions est comme suit :

**REGION** number=<integer> <material\_type> <position parameters>

En peut avoir 200 régions différentes dans ATLAS.

### c) La spécification des électrodes

« Atlas » a une limite de 50 électrodes qui peuvent être définies. Le format de définition d'électrodes est comme suit [14]:

elec num=1 name=anode top

elec num=2 name=cathode bottom

*TOP* : la position de l'électrode est en haut de la structure (inverse : *BOTTOM*).

### III-3-2- Modélisation numérique

Les équations physiques fondamentales dans les semi-conducteurs regroupent l'équation de Poisson, les deux équations de continuité pour les électrons et les trous ainsi que les deux équations de courant des électrons et des trous. L'équation de Poisson relie les variations du potentiel électrostatique aux densités locales de charge. Les équations de continuité décrivent l'évolution en fonction du temps des densités d'électrons et de trous en liaison avec les mécanismes de transport, de génération et de recombinaison et les équations de transport définissent le courant des électrons et des trous. La résolution simultanée de ces équations de base permet de trouver simultanément les distributions d'électrons, de trous et le potentiel.

La simulation numérique d'un dispositif à base de semi-conducteurs est reposée sur la résolution de trois équations fondamentales qui définissent le transport de charge dans les semi-conducteurs : équation de Poisson et équations de continuité pour les électrons et les trous.

#### a) Équation de Poisson

L'équation de Poisson est définie comme suit :

$$\text{div} (\varepsilon \nabla \psi) = -\rho_v(\vec{r}) \quad \text{III.1}$$

Où  $\psi$  est le potentiel électrostatique,  $\varepsilon$  est la permittivité locale du milieu,  $r$  est le vecteur position et  $\rho_v$  est la densité volumique de charge.

Le champ électrique est déduit du gradient du potentiel électrostatique par

$$E = -\nabla \psi \quad \text{III.2}$$

#### b) Equations de continuité

Les équations de continuité décrivent la vitesse de variation en fonction du temps des concentrations des porteurs. Les équations de continuité pour les électrons et les trous sont données par les expressions suivantes [4]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \text{div} J_n + G_n - R_n \quad \text{III.3}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \text{div} J_p + G_p - R_p \quad \text{III.4}$$

$G_n$  et  $G_p$  sont les taux de génération pour les électrons et les trous,  $R_n$  et  $R_p$  sont respectivement les taux de recombinaisons (internes) pour les électrons et les trous,  $J_n$  et  $J_p$  sont les densités des courants des électrons et des trous.

## c) Equations de transport

L'existence de courants électriques dans un semi-conducteur s'explique par la présence de champ électrique et aussi par l'existence d'un gradient de concentration des porteurs de charge dans le semi-conducteur. Les courants induits par le champ électrique sont les courants de dérive et les courants induits par le gradient de concentration de porteurs sont appelés courants de diffusion. Le modèle de dérive diffusion est le plus couramment utilisé pour décrire le transport de charge dans un semi-conducteur.

Ainsi, les densités de courant  $J_n$  et  $J_p$  des équations de continuité peuvent être approximées à l'aide de la théorie de transport de Boltzmann par le modèle de dérive-diffusion [4]. En utilisant les quasi-niveaux de Fermi des électrons et des trous ( $\Phi_n$  et  $\Phi_p$ ), leurs expressions sont :

$$J_n = -q\mu_n n \nabla \phi_n \quad \text{III.5}$$

$$J_p = -q\mu_p p \nabla \phi_p \quad \text{III.6}$$

Avec  $q$  est la charge électrique,  $\mu_n$  et  $\mu_p$  sont les mobilités des électrons et des trous. Les expressions pour les concentrations des électrons et des trous sont:

$$n = n_{ie} e^{\frac{q(\psi - \phi_n)}{kT}} \quad \text{III.7}$$

$$p = n_{ie} e^{\frac{q(\psi - \phi_p)}{kT}} \quad \text{III.8}$$

Avec  $n_{ie}$  la densité effective intrinsèque. En introduisant ces équations dans les expressions de densité de courant, on obtient:

$$J_n = qD_n \nabla n - qn\mu_n \nabla \Psi - n\mu_n (KTL \nabla (\ln n_{ie})) \quad \text{III.9}$$

$$J_p = -qD_p \nabla p - qp\mu_p \nabla \Psi + p\mu_p (KTL \nabla (\ln n_{ie})) \quad \text{III.10}$$

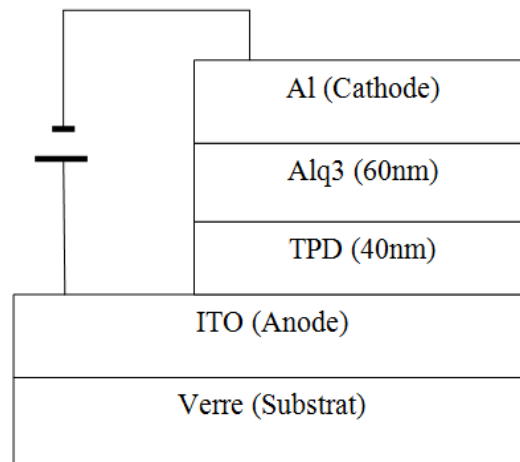
Avec  $D_n$  et  $D_p$  sont les coefficients d'Einstein qui ont pour expression :

$$D_n = \left(\frac{kT}{q}\right)\mu_n \quad \text{III.11}$$

$$D_p = \left(\frac{kT}{q}\right)\mu_p \quad \text{III.12}$$

### III-4- Présentation de la structure simulée

Dans notre travail, la structure simulée est une LED organique composée de deux couches qui est représentée sur la (**Figure III.5**) la configuration du dispositif est : ITO / N,N'-diphényl-N,N'-(3-méthylphényl)-1,1'-biphényl-4,4'-diamine (TPD) (40 nm) / Tris-8-hydroxyquinoline aluminium (Alq3) (60 nm) / Aluminium (AL). Le TPD représente la couche de transport des trous (HTL) et l'Alq3 est la couche émettrice qui joue aussi le rôle de transporteur d'électrons.



**Figure III.5 : schéma du dispositif étudié**

#### III-4-1- L'anode

L'anode est réalisée à partir d'une couche d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) déposée sur un substrat en verre. Différents ITO commerciaux sont utilisés, suivant leurs résistances carrées. Par exemple la société MERCK fournit un échantillon avec une résistance carrée de  $20\Omega/\square$  et une épaisseur de 100 nm. Et la société Visiontek, fournit le second avec une épaisseur de 150 nm et une résistance carrée plus faible ( $12\Omega/\square$ ) [4].

##### a) Présentation de l'ITO

L'ITO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur substrat de verre dans divers dispositifs de l'optoélectronique comme électrode transparente mais également couche antireflet, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique.... En effet ses excellentes propriétés optiques et électriques en font un matériau de choix pour la réalisation d'électrodes transparentes dans les dispositifs optiques pompés électriquement.

L'ITO se forme à partir d'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) et de quelques pourcentages atomiques en étain (Sn), généralement 10%, qui vont se substituer aux positions des atomes d'indium dans le cristal et si la concentration d'étain augmente, la conductivité électrique s'améliore mais la transparence sera altérée [4].

**b) Propriétés électriques de l'ITO**

- ITO est un semi-conducteur fortement dégénéré de type **n** qui a une faible résistivité, qui peut descendre jusqu'à  $10^{-4}$  Ohm.cm selon le mode de déposition.
- Le niveau de fermi est situé au-dessous de la bande de conduction et le dopage d'oxyde d'indium par l'étain élève le niveau d'énergie à l'intérieure de la bande de condition, donc le comportement de l'ITO est quasi-métallique.
- Le travail de sortie de l'ITO varie généralement entre 4,7 et 5,2 eV selon le mode de dépôt mais également selon le traitement de surface.
- La concentration de porteurs oscille, en général, entre  $10^{20}$  et  $10^{21}$  cm<sup>-3</sup> et la mobilité de Hall est comprise entre 2 et 50 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> [6].

**c) Propriétés optiques de l'ITO**

- L'ITO est un semi-conducteur à large gap (3,5-4,3 eV) et présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infra rouge.
- La valeur de l'indice de réfraction de l'ITO se situe entre 1,66 et 2,48. La transmission du film ITO est influencée par certains facteurs tels que la microstructure, la rugosité et l'homogénéité de la surface.
- Un accroissement du dopage en Sn cause une augmentation de la réflectance et parallèlement une diminution de la transmission dans l'infrarouge. Par ailleurs au-delà de  $10^{18}$  porteurs /cm<sup>3</sup>, le gap augmente [6].

**III-4-2- La couche de transport de charges (HTL)**

Certains matériaux peuvent avoir une double fonction et être également utilisés comme matériaux favorisant le transport d'un type de porteurs de charge ; dans ce cas la fonction de couche émettrice ne sera pas utilisée [12].

Le TPD favorise le transport des trous vers la couche d'Alq<sub>3</sub>. C'est une petite molécule dont l'affinité électronique est 2,29 eV et qui a un potentiel d'ionisation égal à 4,37eV. Facilement évaporable, son point de fusion est à 170°C.

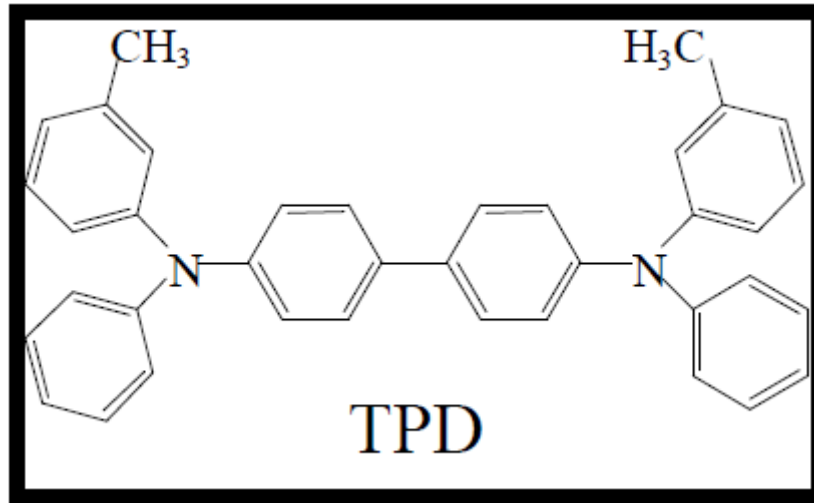


Figure III.6 : la molécule de TPD

#### III-4-3- Les couches émettrices (EL)

La longueur d'onde émise est directement liée à la largeur du gap du matériau. Pour réaliser différents diodes émettant différentes couleurs, il faut donc choisir les matériaux organiques en fonction de leur bande interdite.

L'émission à 550nm (vert) est obtenue à partir d'une couche de tris (8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) qui est une petite molécule dont l'affinité électronique est 3,5 eV et dont le potentiel d'ionisation est égal à 5,9 eV. L'Alq3 a une température d'évaporation comprise entre 200 et 250°C [3].

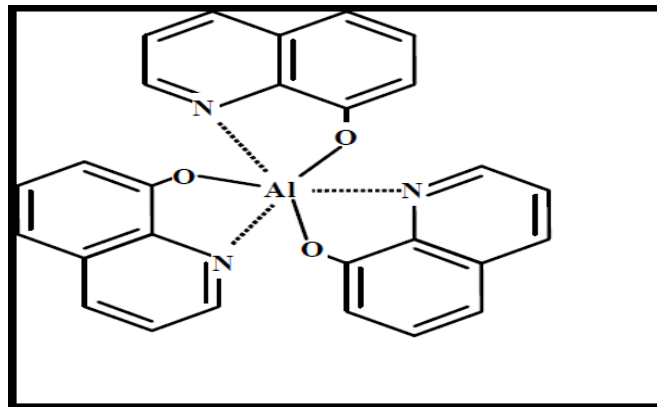


Figure II.7 : La molécule d'Alq3 [10]

#### III-4-4- La cathode

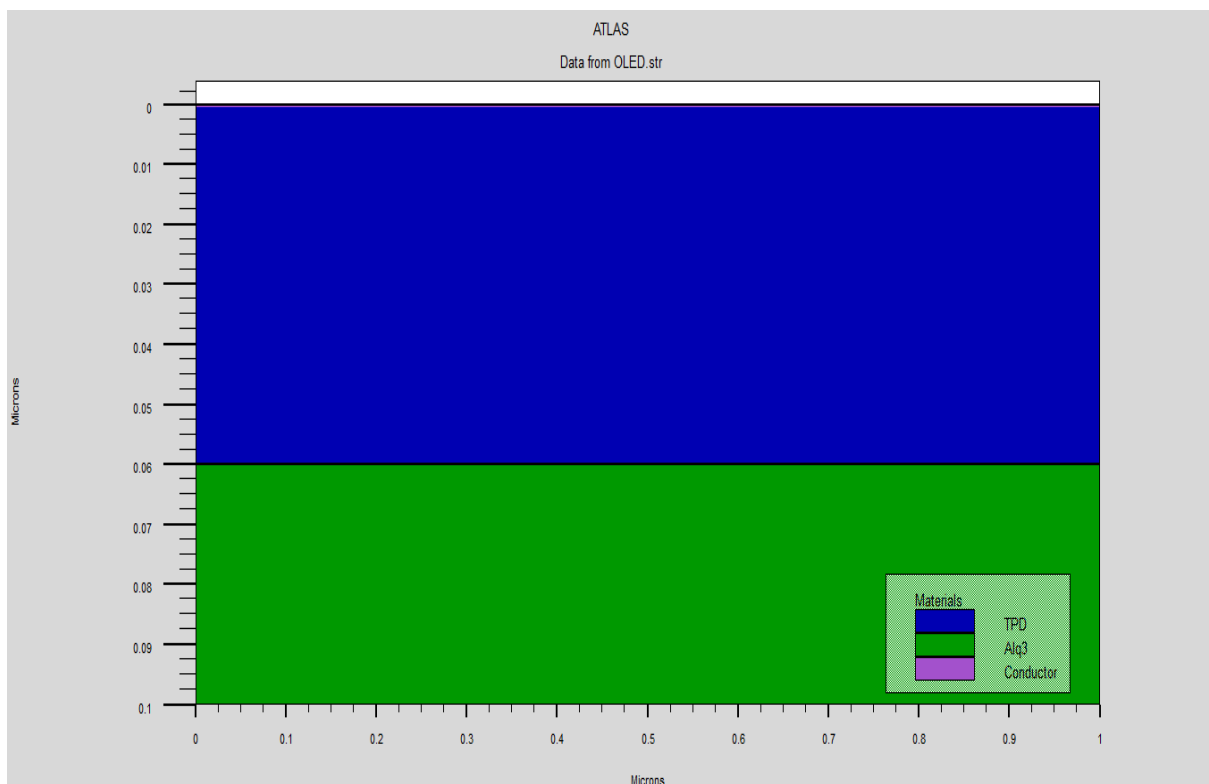
La cathode est généralement obtenue à partir des évaporations successives d'une couche de calcium puis d'une couche d'aluminium. Le faible travail de sortie du calcium (2,9 eV) permet d'améliorer l'injection des électrons au sein des couches organiques. La couche d'aluminium sert uniquement dans ce cas de couche de protection pour prévenir l'oxydation rapide du calcium en présence d'oxygène [2].

L'utilisation d'une cathode simple en aluminium permet d'effectuer des mesures à l'air libre. Les performances obtenues sont toutefois plus faibles car le travail de sortie de l'aluminium est plus grand (4,6 eV).

### III-5- Résultats de la simulation

#### III-5-1- Représentation de la structure simulée

On observe sur la (**Figure III.8**) la structure de l'OLED simulée, composée des deux couches organiques : la couche émettrice en Alq3 et la couche de transport des trous en TPD.



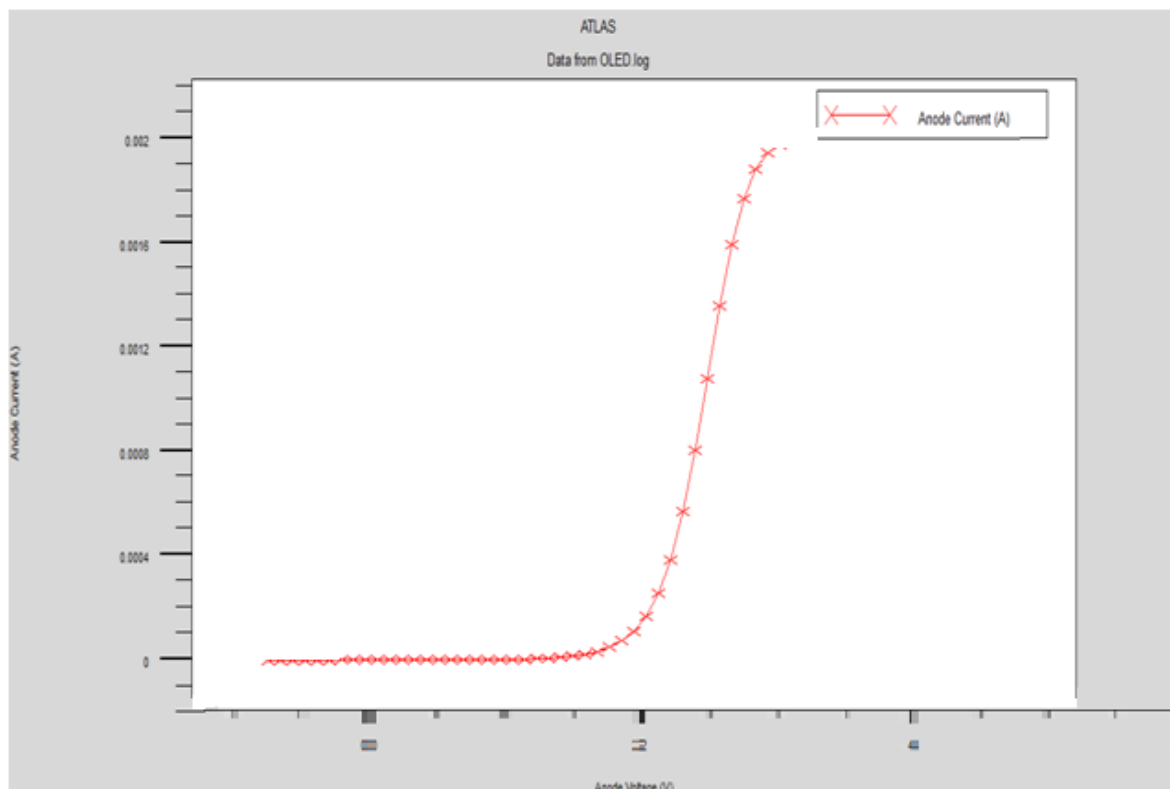
**Figure III.8 : structure de la LED simulée**

### III-5-2- Caractéristique courant –tension I(V)

Une diode électroluminescente organique est polarisée en directe dans son fonctionnement normale, le courant circule de l'anode vers la cathode.

On observe la (**Figure III.9**) une augmentation brusque du courant lorsqu'une certaine tension appelée tension de seuil (VD) est atteinte, elle dépend essentiellement de l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur formant l'OLED étudiée.

La caractéristique courant-tension (I-V) nous indique qu'il est nécessaire d'alimenter une OLED avec une tension minimale pour que celle-ci émette de la lumière, et dans notre cas la tension de seuil est égale à 2volt (VD=2v).

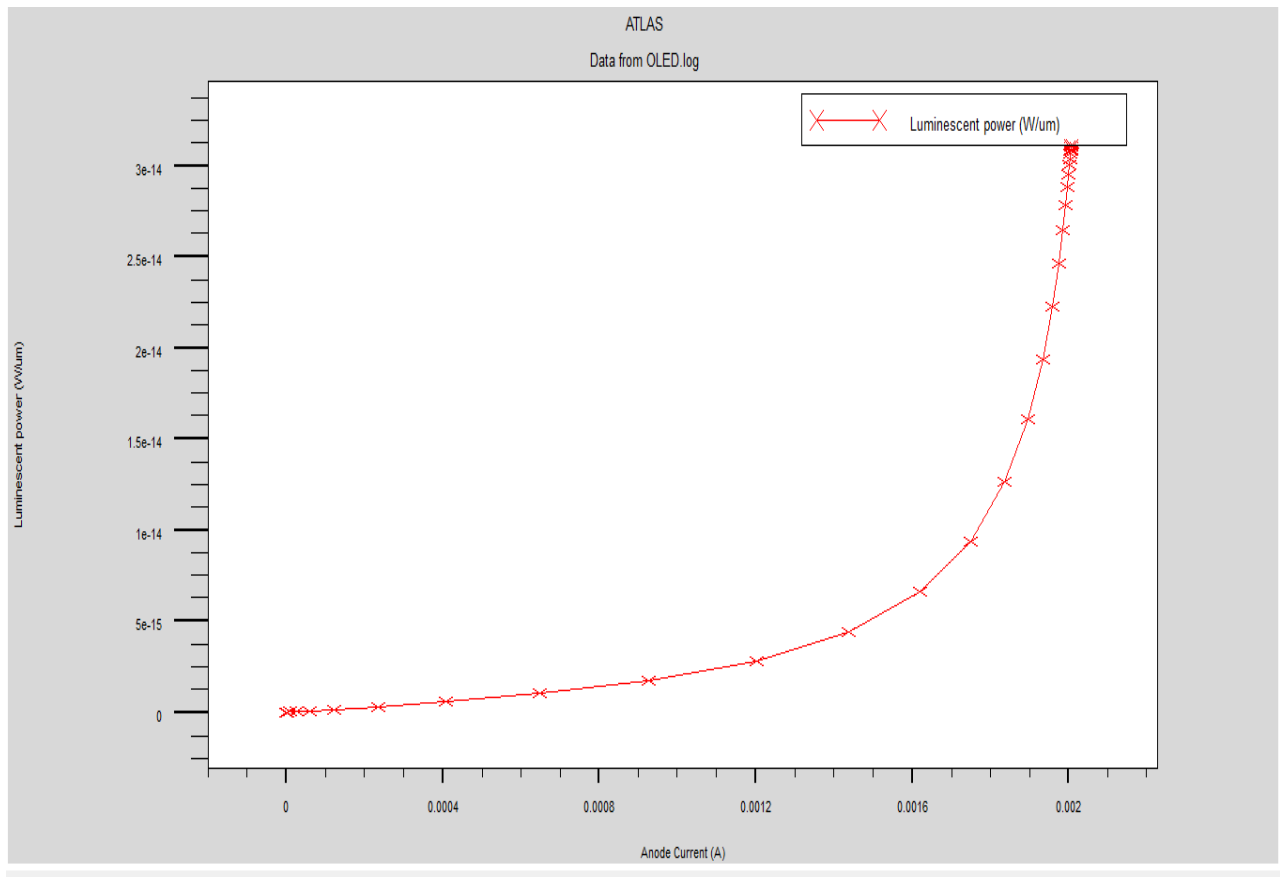


**Figure III.9: caractéristique courant-tension**

### III-5-3- Caractéristique luminance -courant L(I)

A partir de la courbe courant- tension nous pouvons tracer la caractéristique luminance-courant.

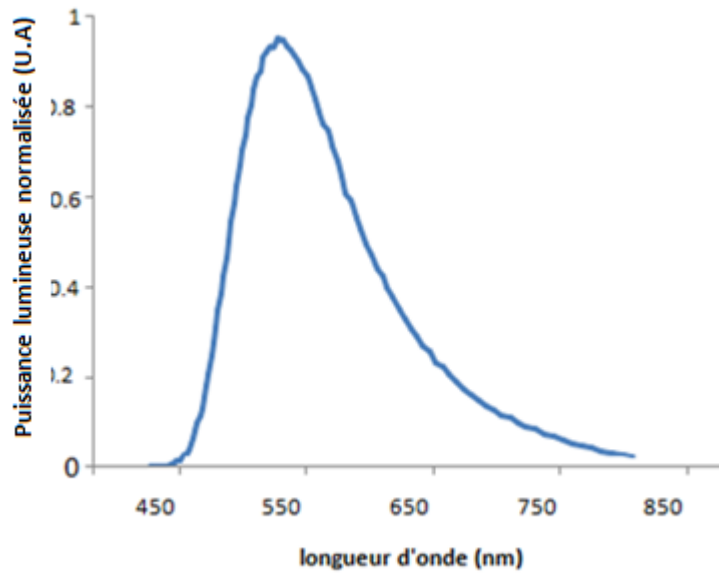
On observe sur la (**Figure III.10**) une augmentation linéaire de la luminance en fonction du courant. Sauf que beaucoup de travaux ont montré que l'augmentation du courant entraîne une baisse de l'efficacité lumineuse de l'OLED à cause de la grande chaleur dégagée qui n'est pas contrôlable ce qui implique que l'augmentation du courant n'est pas souvent la meilleure solution pour augmenter l'efficacité de l'OLED.



**Figure III.10 : caractéristique luminance-courant**

#### III-5-4- Spectre d'électroluminescence EL

La **Figure III.11** représente le spectre d'électroluminescence de la structure simulée. Cette courbe montre une émission lumineuse maximale aux environs de 540 nm correspondant au pic d'émission maximum de l'Alq3 qui est de 550 nm environ.



**Figure III.11: Spectre d'électroluminescence de l'OLED verte**

### **Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons présenté le logiciel SILVACO, ses différents outils ainsi que les étapes de simulation et les équations utilisées par le logiciel. Nous avons pu extraire les caractéristiques électriques (I-V, L-I) et aussi le spectre électroluminescent de la LED organique étudiée après la simulation électrique avec SILVACO en utilisant le module ATLAS.

# **Conclusion Générale**

Le marché de l'électronique organique est voué à un avenir brillant, ainsi que la technologie des diodes électroluminescentes organiques qui représentent un potentiel important pour la lumière du futur. Les industriels de différents secteurs placent beaucoup d'espoir sur les OLEDs dont les avantages sont attrayants : intégration sur des supports souples, faible consommation d'énergie, bonne qualité d'image, diverses applications possibles, ... Toutefois, un des défis majeurs des chercheurs est de concevoir et élaborer des OLEDs avec une durée de vie importante et des caractéristiques fiables.

Dans le cadre de notre travail, nous avons commencé par dresser un état de l'art des semi-conducteurs organiques et montré les propriétés qui ont déclenché les recherches sur ce type de matériaux. Nous avons ensuite établi un état de l'art des diodes électroluminescentes organiques en présentant les points importants de cette technologie à savoir : le principe de fonctionnement des OLEDs, leurs caractéristiques, la problématique de l'extraction de lumière. Nous avons également décrit les différentes techniques de fabrication et de caractérisation de ces composants.

En nous appuyant sur une étude bibliographique portant sur différentes structures des diodes électroluminescentes organiques, nous avons opté pour l'étude et la simulation d'une structure bicouche à émission de lumière verte par un choix judicieux des matériaux. L'émission de la lumière verte est assurée par une couche d'Alq3 de 60 nm d'épaisseur. Par ailleurs, un élément important à préciser est l'utilisation d'une deuxième couche de TPD pour le transport de trous (HTL) de 40 nm d'épaisseur.

La simulation électrique de cette diode électroluminescente organique, en utilisant l'outil de simulation TCAD-SILVACO (ATLAS), nous a permis d'extraire les caractéristiques électriques courant-tension et luminance-courant de l'OLED ainsi que le spectre d'électroluminescence.

Les possibilités d'évolution des diodes électroluminescentes organiques, aussi bien dans la qualité de leurs propriétés que dans leurs domaines d'applications, sont immenses et dépendront du savoir-faire et de l'imagination des chimistes. Cela suggère une belle phrase d'Oscar WILDE : « La sagesse est d'avoir des rêves qui sont assez grands pour ne pas les perdre de vue lorsque nous les poursuivons ».

# Références bibliographiques

[1] S.ALTAZIN- thèse doctorat « Caractérisation et modélisation de la diode organique », Université de Grenoble, 2011.

[2] C.PINOT - thèse doctorat « Modélisation des diodes électroluminescentes organiques multicouches dopées. Application a de nouvelles architectures », École Polytechnique X, 2008.

[3] F.REISDORFFER - thèse doctorat « Dégradation des diodes électroluminescentes organiques : analyses électriques et thermiques », Université de Nantes ,2013.

[4] Md.R.SERDOUK - thèse magister « Etude par simulation numérique des propriétés électriques d'une cellule solaire en silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H) », Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.

[5] S.PANOZZO - thèse de doctorat « Etude des propriétés électroniques de nouveaux composés organiques électroluminescents », Université Joseph-Fourier de Grenoble I, 2003.

[6] P.TAILLEPIERRE - thèse doctorat « Diodes Electroluminescentes organiques : Etudes des Efficacités Lumineuses et du Traitement Ionique des Electrodes pour l'Amélioration du Vieillissement », Université de Limoges, 2006.

[7] D.VAUFREY - thèse doctorat «Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semi-conducteurs organiques», Ecole Centrale de Lyon, 2003.

[8] L.VIGNAU, G.WANTZ, L.HIRSC, P.TARDY, J-P.PARNEIX - « Elaboration et caractérisation de composants organiques », consulté le site :

<https://www.cnfmfrVersion FrancaiseanimationJPVignau.pdf.pdf>

[9] E.R.WINAND - article de conférence « Emission de lumière par une couche mince organique : Les OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) », conférence Delta 30 Septembre 2008.

[10] M.YOLANDE - thèse doctorat « Nouvelles structures électroluminescentes organiques pour applications signalétiques et petits afficheurs », Université de Bordeaux, 2017.

[11] <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2010/impression-oled.htm>

[12] J.BALLET- thèse doctorat « Contribution à l'élaboration de composants électroniques organiques à base de poly (3-octylthiophène) », Université Paul Sabatier – Toulouse III, 2006.

[13] J.BOIZOT - thèse doctorat « Optimisation de la durée de vie de micro-écrans vidéo à diodes électroluminescentes organiques », Université de Grenoble ; 2012.

[14] F.BOUARABA - thèse magistère « Etude d'une LED à base d'InGaN pour l'émission de la lumière blanche », Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, 2012.

[15] H.CHOUKRI - thèse doctorat « Contrôle de la couleur d'émission d'une Diode Electroluminescente Organique (OLED) multicouche via la diffusion des excitons », Université de Paris-Nord -Paris XIII, 2008.

[16] L.HIRSCH - article de conférence « Les diodes électroluminescentes organiques : des sources plates» de lumière », Bordeaux, consulté sur le site :  
<https://www.photoniques.com/articles/photopdf201306photon20138p35.pdf>

[17] M.HISSLER - « Les diodes électroluminescentes organiques : technologies et performances », Campus de Beaulieu – Université de Rennes1.

[18] H.HOUILI - thèse doctorat « approches numériques du transport de charges dans les semi-conducteurs organiques », École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2006.

[19] A.MOLITON- « Electronique et optoélectronique organiques », Springer-Verlag France, 2011.

