

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 MAGISTER

Spécialité : Electronique

Option : Microélectronique

Présenté par :

Mr GHALEM SALIM

Thème

Etude et simulation d'une diode électroluminescente organique blanche

Devant le jury composé de :

Mr HADDAD Salah, Professeur, UMMTO. Président

MrBELKAID Med Said, Professeur, UMMTO. Rapporteur

Mr BENSIDHOUM Mohand Outahar, MCA, UMMTO. Examineur

Mr MOUDOUD Mustapha, maitre de conférences A, UMMTO. Examineur

Mme NEMMAR ép. BELHOCINE Farida, MCB, UMMTO. Examineur

Soutenu le 18.04.2016

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE), département d'Electronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus chaleureux à mon directeur de thèse, **Mr BELKAID Mohammed Saïd**, Professeur et Doyen de notre faculté, qu'il trouve ici une profonde gratitude pour son encouragement et son soutien, aussi pour m'avoir aidé à mener à bien ce travail.

Je voudrais aussi remercier **Melle AMEL SIDI SAID**, pour ses conseils qui m'ont été précieux.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur en acceptant d'examiner ce travail malgré leurs lourdes responsabilités : Le président de jury, **Mr: HADDAD Salah**, Professeur à l'UMMTO, ainsi que **Mr : BENSIDHOUM Mohand Outahar**, et **MOUDOUD Mustapha**, Maître de Conférences (A) à l'UMMTO, et **Mme NEMMAR ép BELHOCINE Farida**, MCB à l'UMMTO en tant qu'examinateurs.

Mes remerciements vont également à mes collègues du laboratoire LATAGE particulièrement à ceux de ma promotion.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de ce travail.

Dédicaces

*A mes parents
A ma femme
A mes frères et sœurs
A tous ceux et celles qui me sont
Cher(e)s*

Salim

Résumé

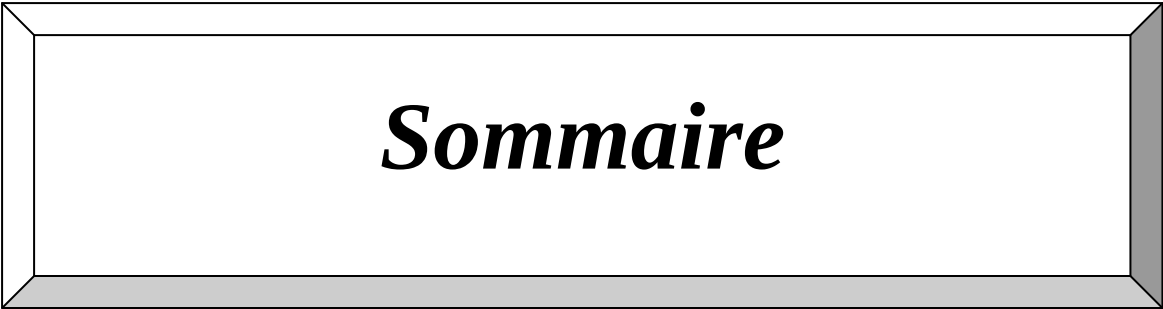
La lumière et l'éclairage sont trop souvent considérés comme un problème exclusivement énergétique à cause des pertes dues à la consommation d'énergie électrique.

Dans le contexte actuel d'économie d'énergie et de lutte contre le réchauffement climatique, les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) ont attiré beaucoup d'attention à cause de leur désirable caractéristique y compris sa faible consommation d'énergie électrique, l'éclairage par diodes électroluminescentes organique (OLED) apparaît comme une voie très prometteuse et sans doute à terme incontournable. En effet, les OLEDs à émission de lumière blanche offrent de nombreux avantages par rapport aux sources de lumière conventionnelles (faible consommation électrique et temps de réponse réduit).

Après avoir récapitulé l'état de l'art des diodes électroluminescentes organiques dont nous avons présenté les points essentiels à la compréhension de cette nouvelle source de lumière, les matériaux organiques, vu les récents progrès sur ces matériaux et la maîtrise de leurs techniques d'élaboration qui ont permis l'émergence des OLEDs blanches dans le domaine de l'éclairage. Nous avons procédé à une simulation à l'aide du logiciel COMSOL MULTIPHYSICS des caractéristiques électriques et optoélectroniques de l'OLED.

Cette simulation nous a permis de tirer les caractéristiques de l'OLED à savoir (I-V, L-I) rendement quantique, et spectre lumineux.

Mots-clés : OLED blanche , Composants optoélectroniques organiques , Simulation COMSOL Multiphysics, électronique et optoélectronique organique.



Sommaire

Table des matières

Introduction générale

Chapitre I : Etat de l'art des diodes électroluminescentes organiques

I.1 Introduction.....	1
I.2 Historique	4
I.3 Les caractéristiques d'une source lumineuse (OLED)	5
I.3.1 Diagramme de chromaticité.....	5
I.3.2 La notion de température de couleur.....	6
I.3.3 Indice de rendu de couleur IRC.....	7
I.4 Les semi-conducteurs organiques.....	8
I.4.1 Mécanisme de conduction.....	8
I.4.1.1 Les matériaux organiques conjugués.....	8
I.4.1.1.1 L'atome de carbone et la liaison π	9
I.4.2 La notion de semi conducteur de type P ou N.....	12
I.5 Les Diodes Electroluminescentes Organiques.....	13
I.5.1 Principe de fonctionnement des OLEDs.....	14
I.5.2.Le rapport singulet/triplet.....	16
I.5.2.1 Singulets et Triplets.....	16
I.5.3 Structures d'OLEDs.....	19
I.5.3.1 Structure à couche simple.....	19
I.5.3.2 Structure bi-couches.....	19
I.5.3.3 Structures multicouches.....	20
I.5.4 Mécanismes internes dans les OLEDs.....	20
I.5.4.1 Injection des charges dans les OLED.....	21
I.5.4.2 Transport des charges dans les OLED.....	22
I.5.4.2.a) Le transport dérive-diffusion..	23
I.5.4.2.b) Le transport par sauts dans les semi-conducteurs organiques amorphes.....	23
I.5.4.2.c) Le transport dans les semi-conducteurs organiques polycristallins.....	23
I.5.4.3 Recombinaison des charges.....	24
I.5.5 Molécules utilisées pour les OLEDs	26
I.5.6 Les rendements et les strategies pour améliorer les LEDs organiques.....	28
I.5.6.1 Schématisation des différents processus jusqu'alors décrits.....	28
I.5.6.2 Rendement du composant	29
I.5.6.2 a) Rendement quantique....	29

I.5.6.2 b) Le rendement énergétique	31
I.5.6.2 c) Rendement lumineux, rendement en courant.....	31
I.5.6.3 Les différentes stratégies pouvant être mises en place pour améliorer les performances des LEDs organiques	31
I.5.7 Les applications d'OLED	34
I.5.7.1 Matrice passive OLED (PMOLED).....	34
I.5.7.2 Matrice active OLED(AMOLED).....	35
I.5.7.3 OLED transparent	36
I.5.7.4 OLED top-émettant.....	37
I.5.7.5 OLED pliable.....	37
I.5.7.6 OLED Blanche.....	37
I.6- Mécanismes de dégradation.....	37
I.6.1 Dégradation extrinsèque	38
I.6.1. a) Formation de points noirs	38
I.6.1. b) Cassures irréversibles.....	39
I.6.2 Dégradation intrinsèque	40
I.6.2. a) Instabilité thermique et effet Joule	40
I.6.2. b) Pièges et extincteurs de luminescences	41
I.6.2. c) Dégradation des interfaces.....	42
I.6.2. d) Dégradation des électrodes	42
I.7. Conclusion	42
Bibliographie	

Chapitre II : Les diodes électroluminescentes organiques Blanches

Introduction.....	43
II.1 Génération de lumière blanche	43
II.1.1 Mélange de couleurs	43
II.1.1.1 structure du dispositif multicouche	44
II.1.1.2 Structure de couche émissive unique.....	46
II.1.1.3 La structure Host-Guest	47
II.1.1.4 La structure Exciplexe – excimère	47
II.1.1.5 Structure Microcavité	48
II.1.2 Conversion de longueurs d'onde	48
II.2 Techniques de fabrication de diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)	50
II.3. 1 Présentation des matériaux utilisés	50

II. 3.1. 1. L'anode	50
II.3.1.1.1 Présentation de l'ITO	51
II.3.1.1.2 Propriétés physiques de l'ITO	51
II.3.1.1.2.a Propriétés structurales	51
II.3.1.1.2.b Propriétés électriques	51
II.3.1.1.2.c Propriétés optiques	51
II. 3.1. 2 La couche d'injection de trous (Hole Injection Layer HIL)	52
II. 2.1. 3 Les couches émettrices (Electroluminescent Layer EL)	52
II.2. 1. 4 Les couches de transport de charges (Hole Transport Layer (HTL) et ElectronTransport Layer (ETL))	53
II.2.1.5. La cathode	54
II.3 Réalisation des diodes électroluminescentes.....	54
II.3.1 Structure des diodes	54
II.3.2 Réalisation des OLEDs	55
II.3.2.a) Préparation du substrat	55
II.3.2.b) Dépôt des couches organiques	56
II.3.2.b).i Le dépôt à la tournette ou « spin coating »	56
II.3.2.b).ii Le dépôt par évaporation sous vide	57
II.3.2.c Evaporation sous vide de la cathode	59
II.3.2.e. Les contacts électriques	60
II.3.2.f. L'encapsulation	61
II.4 caractérisations optoélectroniques des diodes électroluminescentes organiques.....	62
II.4.1 Caractéristiques courant - tension	63
II.4.2 Caractéristiques luminance - courant	63
II.4.3.Rendement quantique	64
II.4.4 Spectres de photoluminescence	65
II.5 Conclusion	66

Bibliographie

Chapitre III : Simulation des diodes électroluminescentes organiques Blanches

III.1 Introduction	67
III.2. Structure étudiée	67
III.3. simulateur COMSOL Multiphysics	68
III.3.1. Modules	68
III.3.1.1 AC/AC Module.....	69
III.3.1.2 Acoustique Module	69

III.3.1.3 CAD import Module.....	69
III.3.1.4 Module de génie chimique.....	70
III.3.1.5 Module des sciences de la Terre.....	70
III.3.1.6 Module transfert de chaleur.....	70
III.3.1.7 Matériel Bibliothèque.....	70
III.3.1.8 Module MEMS.....	70
III.3.1.9 Module RF.....	71
III.3.1.10 Module Mécanique des structures.....	71
III.4. L'interface utilisateur de COMSOL.....	71
III.4.1. Prise en main du logiciel.....	72
III.4.2. Chargement du logiciel.....	73
III.4.3. Choix du mode d'application.....	73
III.4.4. Définition de la géométrie.....	74
III.4.5. Matériaux.....	75
III.4.6. Propriété des matériaux.....	76
III.4.7. Maillage (MESH).....	76
III.5. Modélisation numérique.....	79
III.5.1. Equations fondamentales de la physique des dispositifs semi-conducteurs.....	79
III.5.1.1. Equation de Poisson.....	79
III.5.1.2 Equations de continuité.....	80
III.5.1.3 Equations de transport.....	80
III.6. Simulation de l'OLED.....	81
III.6.1 Structure bande d'énergies.....	81
III.6.2 Caractéristique courant tension.....	83
III.6.3 Caractéristique luminance -courant (L-I).....	84
III.6.4 Spectre de la lumière émise.....	85
III.6.5 Le rendement quantique.....	86
III.7 Conclusion.....	87
Bibliographie	

Conclusion générale

Introduction générale

Introduction générale

Depuis une vingtaine d'années la recherche dans le domaine de l'électronique organique connaît un essor considérable grâce notamment à la possibilité de réaliser des dispositifs de grande surface et sur substrats flexibles mais aussi en raison de ses applications innovantes et variées. C'est ainsi que de nouveaux composants à couche active organique ont pu être utilisés pour réaliser des dispositifs optoélectroniques pour la génération de la lumière blanche. Ces dispositifs, en l'occurrence les diodes électroluminescentes organiques (ou OLED) représentent une grande importance pour la lumière du futur ; elles sont devenues en très peu de temps des produits incontournables grâce notamment aux systèmes permettant de meilleurs rendements, plus lumineux, plus sûrs, plus faciles à fabriquer et, en parallèle, avec une durée de vie plus importante et une consommation réduite. Par ailleurs de nouvelles technologies permettent de réduire la consommation électrique des sources d'éclairage qui est considérée comme un problème, surtout dans les lieux publics.

Aujourd'hui, un des défis majeurs en électronique organique est d'assurer la fiabilité des composants électroluminescents à base des matériaux organiques avec une durée de vie convenable.

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, à savoir les composants organiques émettant de la lumière blanche (WOLEDs).

Pour réaliser l'émission de la lumière blanche, diverses méthodes ont été testées, comme l'émission excimer/exciple, le mélange des trois couleurs (rouge, bleu et vert) ou deux couleurs (complémentaires) dans une matrice hôte unique ou dans des couches séparées physiquement.

Introduction générale

L'objectif de notre travail est l'étude de l'utilisation des OLEDs pour l'émission de la lumière blanche (éclairage), et principalement, une conception par simulation en utilisant le logiciel Comsol multiphysics de la structure OLED blanche à base du Rubrène et NPB (N-N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine), comme couche active et NPB et BCP (Bathocuproïne) comme couche de transport.

Dans ce cadre, nous sommes intéressés aux diodes organiques électroluminescentes (OLED) blanches réalisées principalement à base de petites molécules évaporées.

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres, il est organisé comme suit :

Le premier chapitre est consacré à l'étude théorique des semiconducteurs organiques et leurs propriétés, ainsi que les diodes électroluminescentes organiques : principe de fonctionnements, rendement, mécanismes internes, application des OLEDs et les problèmes de dégradations des OLEDs.

Le deuxième chapitre présente de manière succincte, les OLEDs blanches, les méthodes d'obtention de la lumière blanche, les caractéristiques et les performances de ces sources de lumière, les techniques de fabrication de diodes électroluminescentes organiques, la présentation des matériaux utilisés ainsi que les techniques de dépôts permettant l'élaboration de ces dernières.

Dans le troisième chapitre nous présenterons le logiciel de simulation COMSOL MULTIPHYSICS, ses modules et outils de simulation ; nous décrirons ensuite les procédés technologiques nécessaires à la réalisation de notre structure OLED en utilisant cet outil de simulation. Plus précisément cette simulation électrique se fera au moyen de l'outil « COMSOL MULTIPHYSICS 5.0 » qui permet de prédire le comportement électrique du composant.

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

Chapitre I :

Les diodes électroluminescentes organiques

I - Introduction

Les diodes électroluminescentes organiques sont des composants réalisées par les superpositions de matériaux semi-conducteurs organiques en couches minces. La composition des matériaux organiques est l'atome de carbone, et bien souvent associés à des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et éventuellement des métaux. L'électronique organique recouvre deux types de composants, les molécules de faibles masses molaires (couramment appelés "petites molécules") et les polymères, La différence entre ces matériaux se situe au niveau de la taille de la molécule, et leur point commun étant d'être des molécules conjuguées [2].

Les recherches portant sur la production et la commercialisation de semi-conducteurs organique se sont accélérées ces dernières années. Ces technologies dans un premier temps destinées aux professionnels, trouvent aujourd'hui des applications de plus en plus nombreuses pour le grand public, notamment dans le domaine de l'éclairage domestique. Par exemple, Phillips concentre une partie de ses efforts de recherche et développement sur les OLED pour ces applications, et sa division spécialisée a mis au point des plaques OLED émettant de la lumière pouvant aller jusqu'à 50cm². Ces produits sont commercialisés depuis peu. Par ailleurs, le groupe OSRAM commercialise depuis juin 2010 des diodes OLED dont le rendu lumineux est comparable à celui d'un halogène. Grâce à leurs applications diverses, les dispositifs OLED devraient également profiter de l'évolution de l'électronique imprimée, qui est appelée à se développer fortement dans les prochaines années. Les prévisions "d'IDTechEx" pour 2027 leur prévoient une place de choix dans un marché de l'électronique imprimée évalué à plus de 300 milliards de dollars. En effet, les OLED pourraient se généraliser tant pour les petits écrans intégrés au sein des téléphones, automobiles, caméras, lecteurs MP3, que pour les écrans de télévision ou les panneaux d'affichage [4].

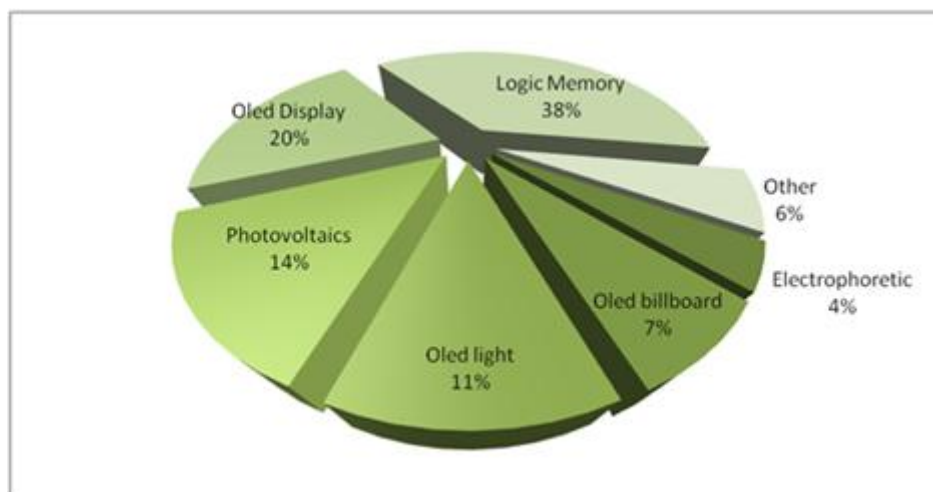


Figure I.1: Part des OLED dans le marché de l'électronique imprimée en 2027

I.2 Historique

Le phénomène d'électroluminescence dans les organiques a été découvert il y a presque 40 ans dans un cristal d'anthracène. Cependant en raison de l'épaisseur importante de ces cristaux qui conduisait à des tensions de fonctionnement trop fortes, cette découverte n'a conduit à aucune application. Les années qui suivirent se sont caractérisées surtout par des progrès dans la compréhension des processus physiques mis en jeu, en particulier des conditions d'injection dans les cristaux. Ce n'est que dans les années 80 que ces recherches ont abouti à la réalisation des premières diodes avec des tensions de fonctionnement faibles (de l'ordre de 10V). Ces diodes étaient obtenues par dépôt de molécules d'Alq par la technique d'évaporation sous vide permettant la réalisation de films homogènes de faible épaisseur (100nm). Ces dispositifs ont été suivis par la réalisation des premières diodes en polymère avec la découverte en 1990, de l'électroluminescence dans le PPV (poly- phenylene-vinylene). Dans ces premiers dispositifs, la couche organique déposée par évaporation ou par « spin-coating », était prise en sandwich entre une électrode d'ITO et une électrode d'aluminium ou d'un mélange de magnésium-argent. Depuis, de nombreuses recherches ont été conduites pour améliorer les durées de vie et les rendements de ces diodes avec notamment l'étude de structures multicouches permettant de séparer les fonctions d'injection, de transport et d'électroluminescence.

I.3 Les caractéristiques d'une source lumineuse (OLED)

La lumière émise par les OLEDs est caractérisée par sa température de couleur corrélée (CCT pour « correlated color temperature »), ses coordonnées CIE (x ; y) de la Commission Internationale de l'Eclairage, et de son CRI (Color Rendering Index pour l'indice de rendu des couleurs) pour le cas particulier des OLEDs Blanches [07].

I.3.1 Diagramme de chromaticité

La sensibilité visuelle aux rayonnements est variable d'un individu à l'autre. La Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) a réalisé une moyenne de la perception visuelle sur des échantillons de population. A partir de cette étude, un modèle CIE XYZ est établie et sert à définir les coordonnées chromatiques. Les trois composantes X, Y et Z du modèle représentent respectivement : la teinte, la luminance et la saturation. Ces trois valeurs, dites valeurs tristimulus, qui sont fonctions du triplet : lumière, objet, observateur, sont obtenues en intégrant sur le spectre visible le produit de la réflectance de l'objet éclairé par un illuminant par la sensibilité spectrale de l'œil humain.

Ainsi, pour chaque triplet de coordonnées X, Y, Z correspond une seule et unique couleur perçue par un œil humain "standard". Afin de faciliter la définition des couleurs en termes de luminance et de chromaticité, la CIE a reformulé à partir de son modèle tridimensionnel X, Y et Z, un nouvel ensemble de coordonnées chromatiques notées x , y et z .

Les valeurs x et y sont calculées à partir des trois composantes X, Y et Z. La valeur z , quant à elle, peut être déduite des deux autres, la somme $x + y + z$ étant toujours égale à 1. Cela revient à projeter la composante Z sur le plan xy . On obtient ainsi un modèle bidimensionnel appelé diagramme de chromaticité ou modèle CIE xyZ qui permet de définir précisément l'ensemble des couleurs [04].

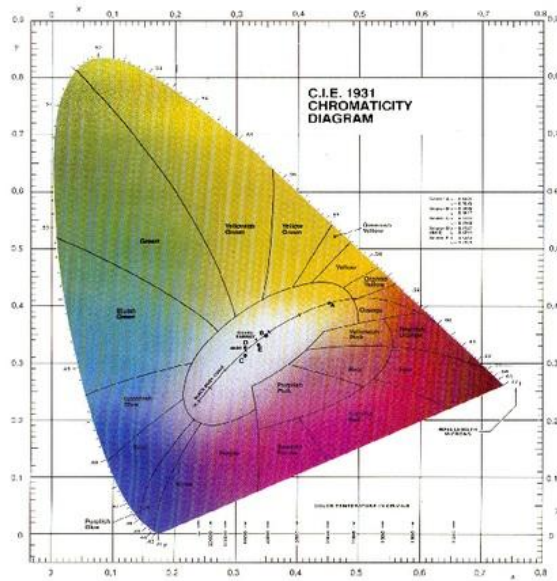


Figure I.2 : Diagramme de chromaticité

Sur ce diagramme, les couleurs monochromatiques sont représentées sur les bords, la lumière blanche est localisée au centre, entre le centre et les bords, se trouvent toutes les couleurs intermédiaires visibles par l'œil humain. Selon le principe d'additivité des couleurs, on peut obtenir par mélange de deux sources, toute couleur définie sur le segment qui joint leurs représentations dans le diagramme, et par mélange de 3 sources, toute couleur située à l'intérieur du triangle qu'elles définissent. L'émission lumineuse provenant de l'OLED n'est pas monochromatique au strict sens physique puisqu'il existe toujours une certaine largeur spectrale, c'est pourquoi elles ne peuvent pas être représentées exactement au bord du diagramme, comme le seraient des sources purement monochromatiques [04].

I.3.2 La notion de température de couleur

La lumière peut paraître dorée ou rosée et dans ce cas nous la jugeons « chaude ». Lorsqu'elle apparaît très légèrement bleutée, nous la jugeons « froide ». Pour caractériser précisément la coloration d'une lumière blanche, les éclairagistes ont introduit l'échelle de « température de couleur ». Cette échelle reflète uniquement la couleur de la lumière, et n'informe en rien sur son spectre ou sur sa qualité.

Il s'avère que les variations de couleur de la lumière du jour sont pratiquement identiques aux variations de couleur du « corps noir », appelé aussi « radiateur de Planck ».

Un corps noir est un radiateur thermique idéal qui absorbe complètement toutes les radiations incidentes quelles que soient leur longueur d'onde, leur direction.

Il transforme la totalité du flux absorbé en chaleur qui est alors émise sous forme de rayonnement électromagnétique.

Comme ce rayonnement est lié à sa température, il est possible de déterminer la température du corps noir, connaissant la longueur d'onde du rayonnement qu'il émet, et inversement.

En établissant le parallèle entre la couleur de la lumière naturelle et la couleur que prendrait théoriquement le « corps noir » à différentes températures, il a été possible de construire une échelle de couleurs, ou de blancheur, des sources de lumière blanche [04].

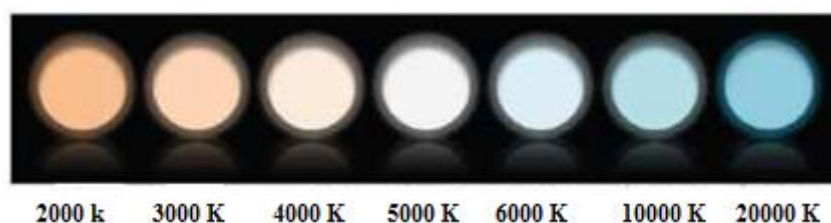


Figure I.3 : Exemple de représentation visuelle de températures de couleur.

I.3.3 Indice de rendu de couleur IRC

L'indice de rendu de couleur (IRC) définit la capacité d'une source lumineuse à restituer la couleur d'un objet sans en modifier la teinte. Il est compris entre 0 et 100. La lumière du jour a un IRC de 100, une lampe à incandescence a aussi un IRC proche de 100 (supérieur à 90). Pour évaluer l'IRC d'une source, on place un observateur face à un objet d'une certaine couleur, puis on illumine cet objet avec cette source. L'IRC sera évalué en fonction de la teinte que l'observateur aura perçue. Une bonne source lumineuse ($IRC > 90$) restituera parfaitement la couleur, alors qu'une source de mauvaise qualité donnera à l'objet un aspect plus foncé ou plus clair.

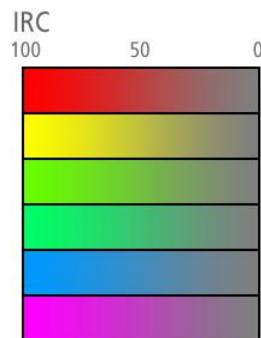


Figure I.4 IRC - indice de rendu des couleurs

I.4 Les semi-conducteurs organiques

I.4.1 Mécanisme de conduction :

Les fortes liaisons entre atomes et la structure ordonnée des cristaux dans les semi-conducteurs inorganiques tels que le germanium ou le silicium, entraînent une délocalisation des états électroniques sur tout le cristal et la formation de deux bandes la bande de valence, et la bande de conduction entre les deux la bande interdite. Dans les matériaux organiques, le type des forces intermoléculaires est van der Waals. Les amplitudes de ces forces sont beaucoup plus faibles que celles rencontrées dans les matériaux inorganiques. Ceci donne à ce type de matériaux des propriétés d'élasticité intéressantes mais implique que leur structure de bandes d'énergie est localisée sur la molécule et non plus dans tout le cristal comme pour les matériaux inorganiques [1].

I.4.1.1 Les matériaux organiques conjugués

Dans les semi-conducteurs organiques, la conductivité s'établit à partir du caractère π -conjugué des liaisons, composées d'une alternance de liaisons simples et doubles. Une double liaison entre deux atomes de carbone est composée d'une liaison σ et d'une liaison π . Prenons le cas simple d'une liaison éthylène $H_2C=CH_2$ (Figure I.5).

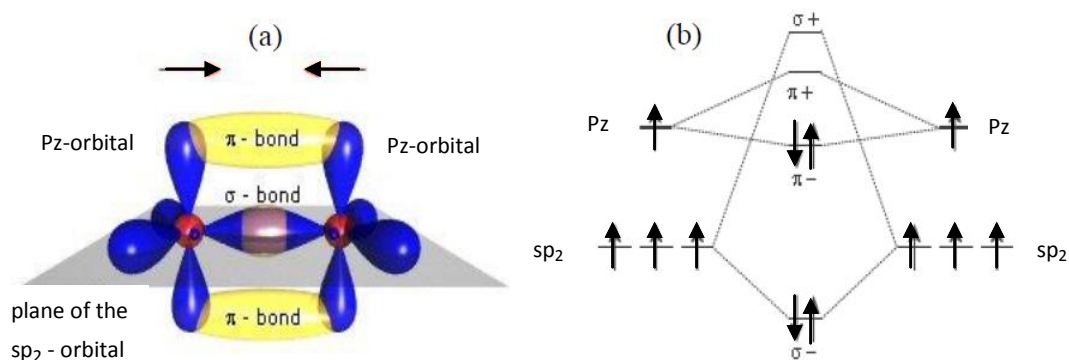


Figure I.5 - (a) Représentation des orbitales électroniques d'une molécule d'éthylène.

- (b) Représentation énergétique des liaisons π et σ d'une hybridation sp^2 .

I.4.1.1.1 L'atome de carbone et la liaison π :

Les semi conducteurs organiques sont constitués principalement par l'atome de carbone comme indiqué sur la figure I.6, et souvent sont reliés à des atomes d'hydrogène, la nature des liaisons entre les atomes de carbones qui leur donnent ce caractère semi conducteur [3]. Il convient donc, de détailler ses caractéristiques et son rôle (carbone) 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 (Figure I.7). Ainsi à l'état excité un électron de la couche externe va passer de l'orbitale $2s$ à l'orbitale $2p$ [1]

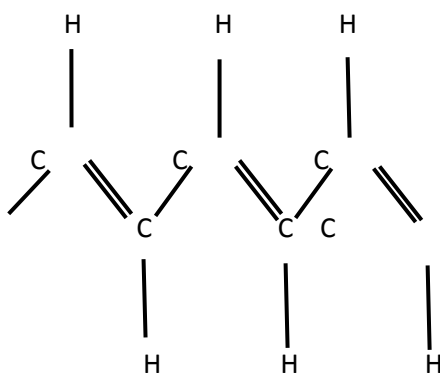


Figure I.6: La base structurale des matériaux organiques

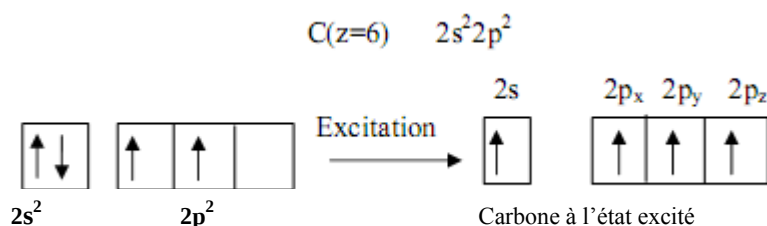


Figure I. 7: Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité.

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, ce qu'on appelle hybridation pour former des nouvelles orbitales hybrides. Parmi les différents types d'hybridation qui peuvent survenir (SP³, SP², SP) celle qui nous intéresse est l'hybridation de type SP². 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.5 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 (2P_x et 2P_y) qui deviennent trois orbitales atomiques hybrides SP² formant une géométrie trigonale coplanaire de 120°.

Ainsi, après la formation du double lien, l'atome de carbone est entouré de trois orbitales hybrides sp² et d'une orbitale 2p_z orientée perpendiculairement au plan des orbitales SP².

Chaque orbitale hybride SP2 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 SP2 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 :

- Les orbitales hybrides sp², 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 2Pz, perpendiculaire au plan des orbitales sp² qui contient un électron. Le recouvrement latéral de ces orbitales forme la liaison π .

A l'équilibre thermodynamique, les électrons se placent au niveau énergétique π^- , la liaison est dite liante, les orbitales liantes donnent la bande HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Quand des électrons sont injectés dans le système, ils vont occuper des états au niveau des liaisons anti-liantes π^+ , les orbitales anti-liantes donnent la bande LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), La différence entre le niveau LUMO et HOMO définit le band-gap du matériau organique.

Elles sont apparentées dans la figure I.8 respectivement à la bande de valence et à la bande de conduction [5].

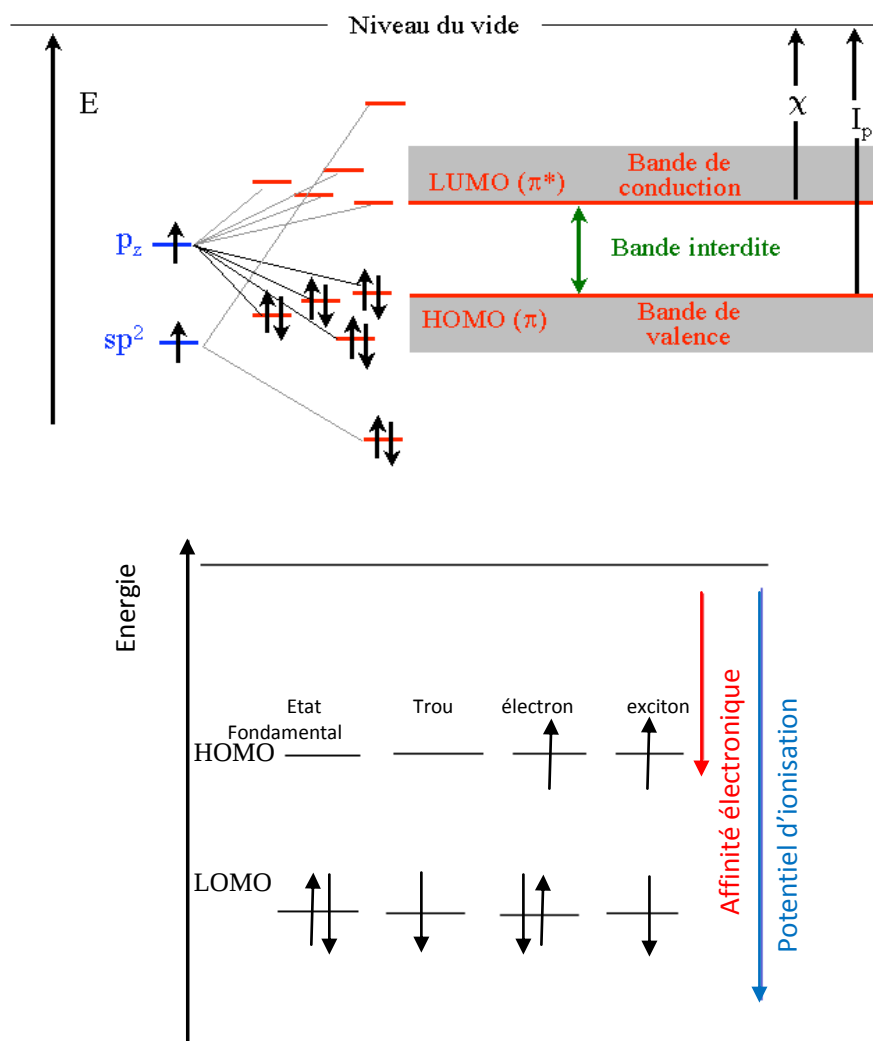


Figure I.8: Représentation simplifiée des niveaux LUMO et HOMO d'une molécule dans l'état fondamental, d'un trou, d'un électron, et d'un exciton. On a également représenté le potentiel d'ionisation de la molécule ainsi que son affinité électronique.

I.4.2 La notion de semi conducteur de type P ou N

Les semi-conducteurs organiques ne sont généralement pas intentionnellement dopés. Cependant, on a cru longtemps qu'il pouvait exister, comme en microélectronique classique, des semi-conducteurs naturellement de type P ou 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

réciroquement). 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 1.9a).

Les semi-conducteurs de type N doivent avoir de très grandes affinités chimiques χ (supérieures à 4eV), afin que la barrière d'injection pour les électrons soit faible (Figure 1.9 b).

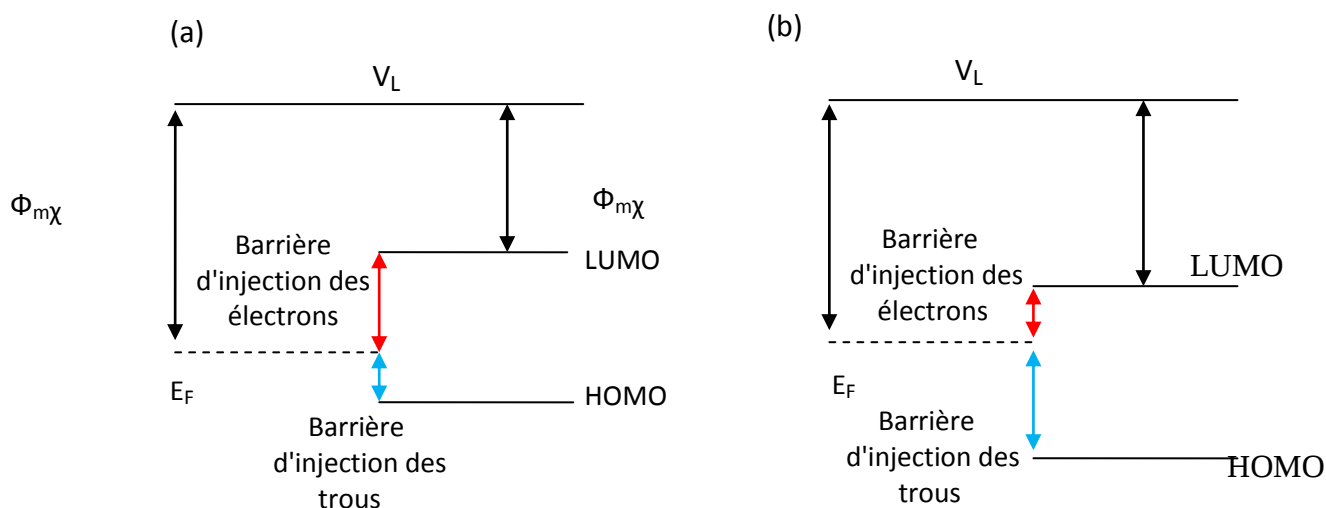


Figure 1.9 : Schéma de bande du contact entre un métal et un semi-conducteur de type P (a) ou d'un semi-conducteur de type N (b)

I.5 Les Diodes Electroluminescentes Organiques :

Durant les dernières années, la recherche dans le domaine des composants organiques à savoir les diodes électroluminescentes organiques (OLED) est considérablement accélérée. Les investissements nationaux et privés sont largement stimulés par les applications potentielles des composants caractérisés par un faible coût, la légèreté, une faible consommation énergétique, la possibilité de réaliser des écrans couleur plats.

Les diodes organiques électroluminescentes (OLED) ont une structure multicouche avec deux électrodes qui prennent en sandwich un film de matériau organique électroluminescent, elle émet de la lumière lorsqu'elle est traversée par un courant électrique [1]. On peut distinguer deux catégories de diodes électroluminescentes organiques basées sur le même principe mais dont la couche émettrice est de nature différente : les OLEDs basées sur des petites molécules ou des oligomères déposés par évaporation et les PLEDs basées sur des polymères déposés par tournette (spin coating) ou par tirage (dip coating) [2].

I.5.1 Principe de fonctionnement des OLEDs:

Les diodes organiques électroluminescentes sont constituées par un empilement multicouche comportant deux électrodes entre les quelles au moins une couche organique électroluminescente. Lorsqu'un courant passe d'une électrode à l'autre, le matériau organique émet de la lumière dont la couleur dépend du matériau organique utilisé. Pour pouvoir observer l'émission de la lumière, l'une des deux électrodes doit être transparente. L'ITO (Indium Tin Oxide) est bien connu comme anode car il satisfait aux trois milieux : transparence, conductivité et adéquation [3].

Le processus d'émission de lumière dans les OLEDs est basé sur l'injection de charges positives et de charges négatives depuis les électrodes dans les couches organiques. Ces derniers se recombinent pour former des excitons qui peuvent se désexciter radiativement [11].

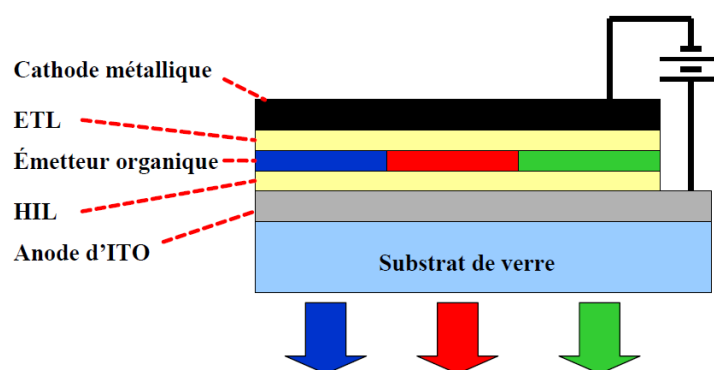


Figure I.10 : Représentation schématique d'une OLED

l'injection des électrons est faite à l'aide d'un matériau de faible travail de sortie, alors que les trous est faite par un matériau à fort travail de sortie. La substance organique peut être soit un polymère, soit des petites molécules déposées sous vide. Dans les deux cas, il faut ajouter des couches favorisant le transport des trous (Hole Transport layer, HTL) et des électrons (Electron transport layer, ETL) à la structure de base. Ces couches sont plus difficiles à réaliser dans le cas des polymères à cause des solvants communs à presque tous les matériaux polymères. La structure géométrique d'une OLED et sa structure de bande d'énergie sont représentées sur les figures I.11 et 12.

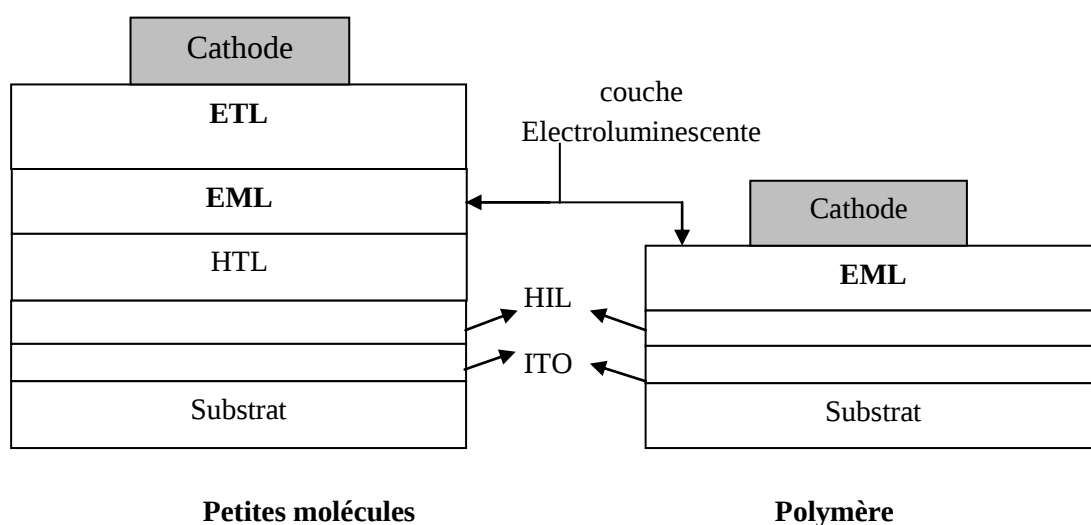


Figure. I.11. Structure d'une OLED. ETL : Electron Transport Layer ; HTL : Hole Transport Layer, EML: Emitting layer, HIL: Hole injecting layer

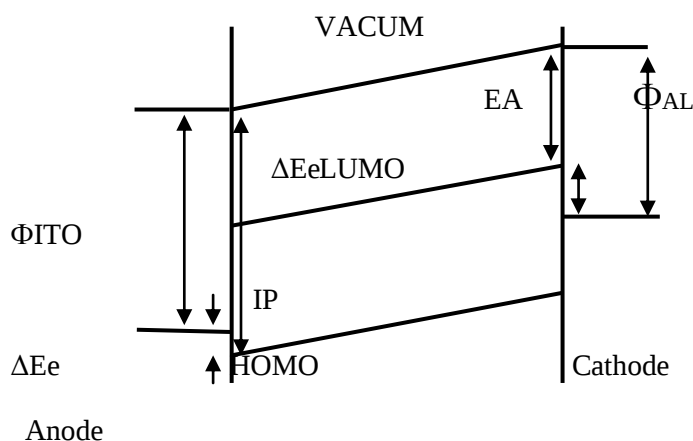


Figure. I.12. Structure de bande d'énergie d'une OLED, jonction ITO-EML-Métal.

Le principe des OLED est d'utiliser le phénomène de recombinaison charge négative (électron) – charge positive (trous) pour produire une énergie électromagnétique dont la longueur d'onde est directement reliée à la largeur de la bande interdite de la couche active. Les quatre processus physiques fondamentaux conduisant à l'électroluminescence sont :

(1) l'injection des porteurs de charge, (2) leur transport vers la zone d'émission suivie de (3) la formation d'excitons et (4) l'émission radiative comme la montre le figure I.13.

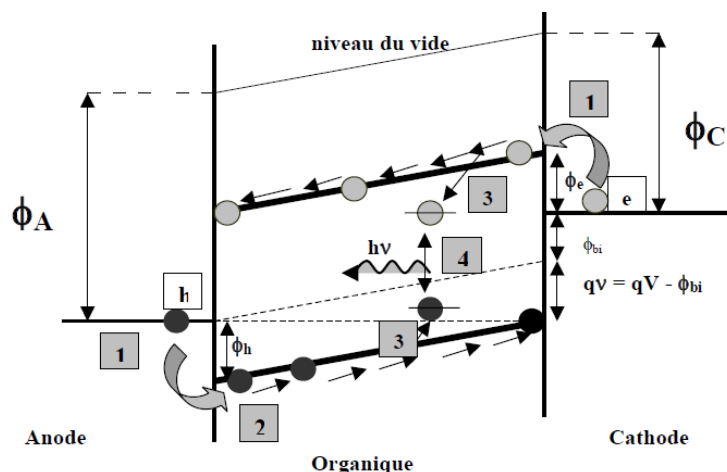


Figure. I.13. Processus de l'électroluminescence.

I.5.2. Le rapport singulet/triplet

La recombinaison d'une paire électron-trou évolue vers deux états possibles : les singulets ou 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 [12].

1.5.2.1. Singulets et Triplets

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, 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 $S = 0$.

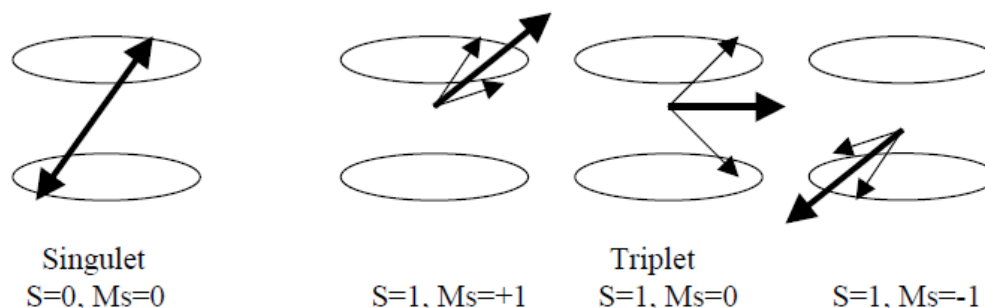


Figure. I.14 Représentations schématiques de l'alignement de spin pour les états singulets et triplets.

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 singlets. Les énergies des triplets sont donc plus faibles que celle des singlets :

$$E(S1) = E(n, p^*) + K(n, p^*) + J(n, p^*)$$

$$E(T1) = E(n, p^*) + K(n, p^*) - J(n, p^*)$$

Où J est la matrice prenant en compte les répulsions de charges dues aux échanges électroniques, et K la matrice traduisant les répulsions électroniques dues aux interactions coulombiennes. La différence d'énergie entre les états triplet et singlet 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 singlets 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 singlets [12].

I.5.2.2 Le rapport singulet triplet

Le rapport singlet 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.13 sont équiprobables. Le rendement interne est alors limité à 25%. Cependant plusieurs recherches ont montré que le nombre de singlets 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) [12].

I.5.3. Structures d'OLEDs :

La structure de la diode est relativement simple puisque c'est une superposition de plusieurs couches semi-conductrices organiques entre deux électrodes dont l'une (au moins) est transparente.

I.5.3.1 Structure à couche simple :

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. [03].

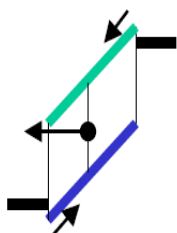


Figure .I.15 Structure a couche simple

I.5.3.2 Structure bi-couches :

Un meilleur équilibre peut s'obtenir en utilisant deux couches organiques, l'une optimisée pour l'injection et le transport des trous et l'autre optimisée pour l'injection et le transport des électrons.

Une structure bi-couche permet d'obtenir un meilleur équilibre en optimisant les niveaux d'énergie entre l'anode et la couche conductrice des trous et entre la cathode et la couche de transport des électrons (figure 1.16). L'injection des porteurs et leur transport sont améliorés [12].

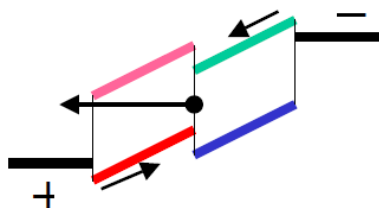
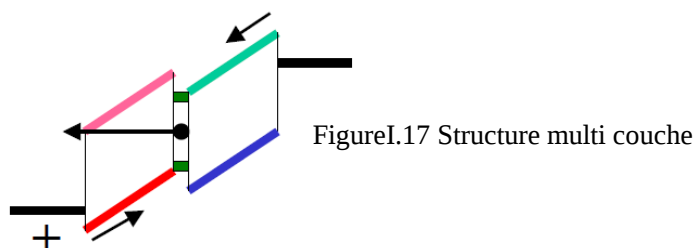


Figure I.16 Structure double couche

I.5.3.3 Structures multicouches :

On pourrait penser à un autre matériau pour mieux placer les niveaux HOMO et LUMO, ce qui est plus difficile, ou encore choisir un matériau ambipolaire. Ces deux dernières contraintes peuvent être contournées, si on adopte une structure bicouche avec une couche transporteuse de trous (Hole Transporting Layer-HTL) et une couche transporteuse d'électrons (Electron Transporting Layer-ETL), soit l'équivalent d'une hétérojonction organique (Figure.I.17). Par ce biais on optimise le dispositif, en agissant séparément sur l'injection et le transport de chacun des porteurs. Un des deux matériaux doit également être luminescent. Dans cette situation le déséquilibre sera régulé par l'hétérojonction, en particulier dans le cas ITO/Al, les trous majoritaires vont s'accumuler à l'interface organique-organique, cette accumulation va augmenter le champ électrique dans le compartiment cathodique, et améliorer l'injection des électrons. Cependant même dans cette situation, il peut encore subsister un courant de fuite. On peut compliquer encore la structure, comme par exemple différencier la zone où la

recombinaison se produit (couche d'émission) et s'éloigner des électrodes. Pour confiner les porteurs, il est encore possible d'insérer des couches bloqueuses de trous ou d'électrons (Hole Blocking Layer - HBL, Electron Blocking Layer -EBL) [13].



I.5.4 Mécanismes internes dans les OLEDs

La compréhension des mécanismes physiques impliqués est fondamentale pour une amélioration des dispositifs. Compte tenu du grand nombre de paramètres influant les caractéristiques des OLEDs, il est difficile de décrire celles ci par un modèle unique.

En effet, les propriétés et performances des diverses diodes dépendent de:

- La nature de la couche organique active,
- Des électrodes et leurs niveaux de Fermi,
- Du design des structures (mono, bi ou multi-couches),
- Des procédures technologiques (traitement de surface, modes de dépôt,...).

Pour améliorer les performances des diodes électroluminescentes, il est nécessaire de comprendre les mécanismes d'injection et de transport de charges ainsi que les phénomènes de recombinaisons radiatives.

I.5.4.1 Injection des charges dans les OLED

La première étape de l'électroluminescence consiste à l'injection des porteurs de charges, pour le moment on s'intéresse à l'injection des charges à l'interface entre l'électrode et le semi-conducteur organique. Bien que le transport de charge limite les densités de courant, l'injection est un paramètre important influençant les densités de courant. En effet, pour que les électrons et

les trous puissent être injectés dans le semi-conducteur, il faut une énergie supérieure à la barrière énergétique :

$\Delta E_c = W_c - A$ et $\Delta E_a = I - W_a$, W étant le travail de sortie du contact, I et A étant l'énergie d'ionisation et l'affinité électronique, respectivement. Le but étant d'avoir des niveaux ΔE suffisamment faibles pour ne pas être limité par l'injection, mais uniquement par le transport des charges. Pour injecter efficacement les porteurs, il faut minimiser la barrière énergétique aux interfaces électrode- couche organique. En particulier, le travail de sortie de l'anode et de la cathode doivent respectivement être proches des niveaux HOMO et LUMO du matériau organique.

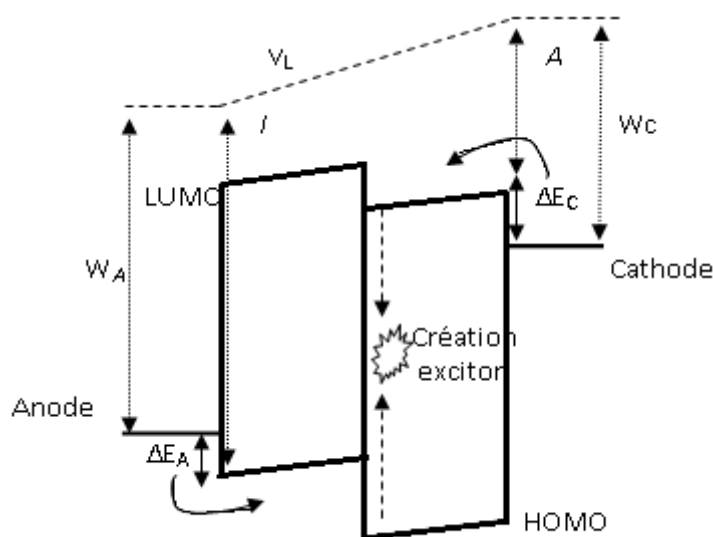


Figure I.18 - Système bi-couche, injection des polarons depuis les électrodes, puis recombinaison et création d'exciton

On distingue principalement 3 types d'injection à savoir, l'injection thermoélectronique, Schottky, et par effet tunnel.

I.5.4.2 Transport des charges dans les OLED

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, l'interaction entre les charges induites et les atomes de la molécule est très élevée dans les semi-conducteurs organiques. En effet, la

charge provoque une déformation localisée de la molécule sur laquelle elle transite. De fortes interactions se produisent alors entre la charge et les vibrations moléculaires (phonons). Cette forte interaction localisée entre la charge et la molécule est décrite telle une quasi-particule, que l'on appelle « polaron ». Par analogie aux semi-conducteurs inorganiques avec les paires électrons/trous, on appelle un polaron négatif et positif, les charges transitant avec un électron supplémentaire ou en défaut, respectivement. La liaison double σ/π crée un recouvrement des orbitales électroniques π , permettant le transport des charges. Il existe plusieurs moyens de décrire le transport dans les semi-conducteurs organiques.

I.5.4.2 .a) Le transport dérive-diffusion

Le plus communément utilisé, dans ces matériaux, est de considérer un transport du type dérive diffusion. Dans cette approche, les charges se déplacent sous l'action du champ électrique et de la diffusion. Cette manière de décrire le transport des charges provient de la microélectronique classique. Elle provient d'une linéarisation de l'équation de Boltzmann autour de l'équilibre. L'application de cette approche au cas des matériaux organiques n'est qu'une approximation, car la démonstration traditionnelle repose sur l'existence d'états délocalisés et de structures de bande. Cependant, cette méthode a donné des résultats satisfaisants, notamment à l'origine de la simulation de diodes électroluminescentes organiques (OLED). Afin de prendre en compte les particularités du transport dans ces matériaux, des formes de mobilité adaptées seront utilisées comme nous le verrons par la suite [08].

I.5.4.2 .b) Le transport par sauts dans les semi-conducteurs organiques amorphes

Dans le cas des semi conducteurs amorphes, un autre moyen pour décrire le transport dans ces matériaux désordonnés consiste à considérer que les porteurs de charge ne peuvent se déplacer que d'un site localisé à un autre, le déplacement d'un site à un autre se faisant par un saut. Ces sauts sont la conséquence de l'interaction entre un phonon et le porteur de charge, et utilisent l'effet tunnel [08].

I.5.4.2.c) Le transport dans les semi-conducteurs organiques polycristallins

L'autre catégorie de semi conducteurs organiques est composée des matériaux polycristallins.

Il existe plusieurs moyens de modéliser le transport dans ces matériaux. On peut considérer que le transport est de type dérive-diffusion dans le cristal, et thermoïonique à l'interface entre deux cristaux. Un autre moyen de prendre en compte le caractère polycristallin est de considérer la présence de pièges dans les joints de grains. Enfin, on peut utiliser une mobilité équivalente pour ce type de matériaux, plus faible que celle du simple cristal[08].

I.5.4.3 Recombinaison des charges

Si ces deux charges opposées sont suffisamment proches, c'est à dire à une distance inférieure au rayon de Coulomb r_c , ces charges vont se rapprocher, attirées par leur champ électrique, et vont se recombiner. La recombinaison des polarons de charge opposée donne lieu à la formation d' « exciton ». Cette recombinaison est de type Langevin démontré en simulation par U. Albrecht et al, et expérimentalement par P.W.M Blom et al [09].

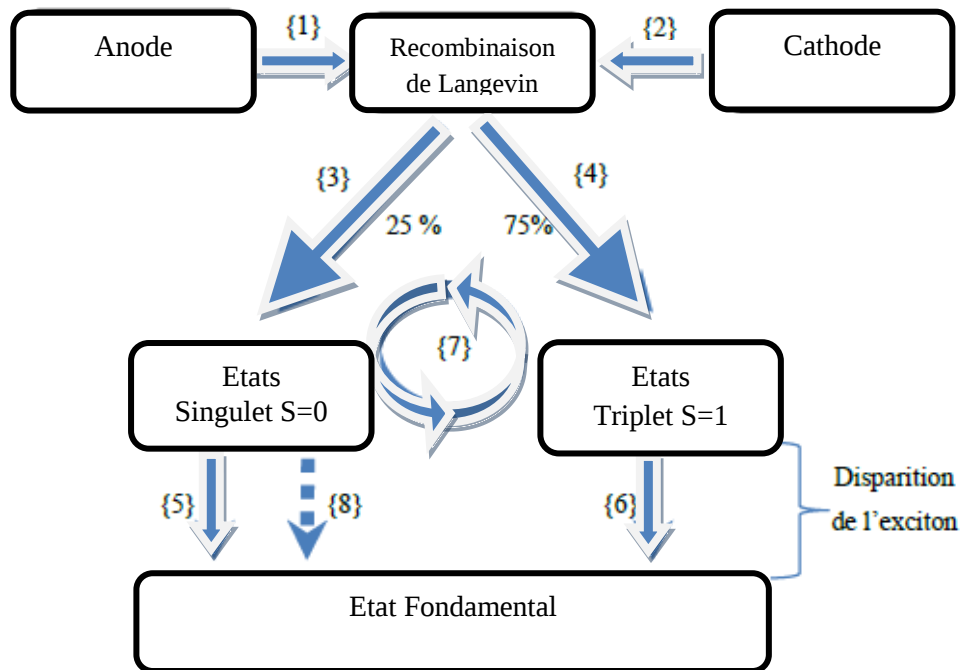
$$r_c = \frac{e}{4\pi\epsilon_r k_B T} \quad \text{I.3}$$

On évalue à environ 20 nm la distance maximale pouvant donner lieu à une interaction. En se recombinant, il y a formation d'un exciton. La production d'exciton – noté K_{langevin} est dépendante de la densité des électrons n_e et des trous n_h , mais est aussi dépendante de leur mobilité μ_e et μ_h respectives, comme le décrit la formule (1.4) :

$$K_{\text{langevin}} = \frac{e(\mu_e + \mu_h)n_e(x,t)n_h(x,t)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad \text{I.4}$$

Suite à la recombinaison de type Langevin formant l'exciton, plusieurs états vont pouvoir apparaître, dépendant du spin des électrons formant cet exciton. Un état excité peut avoir deux états de spin, $\uparrow$ « up » et $\downarrow$ « down ». Chaque électron possède un spin de $\frac{1}{2}$, qui en se combinant

avec un autre électron, va former un état total de spin égal à 0 ou 1, correspondant à l'état singulet et triplet, respectivement. Selon les règles de la mécanique quantique, toute radiation à partir d'un état triplet vers l'état fondamental est interdite. L'émission par fluorescence des OLED s'établit donc à partir des états singulets. La communauté scientifique s'accorde à estimer à 25% la population des singulets, et à 75% la population des triplets [09].



{1} Injection et transport des trous.

{2} Injection et transport des électrons.

{3} Recombinaison donnant un spin total $S = 0$.

{4} Recombinaison donnant un spin total $S = 1$.

{5} Extinction radiative de l'exciton à l'état singulet.

{6} Extinction non radiative de l'exciton à l'état triplet.

{7} Annihilations bimoléculaires.

{8} Extinction non radiative des états singulet.

Figure 1.19 - Schéma des recombinaisons au sein d'une OLED.

La figure 1.19 montre les différents processus de recombinaisons menant à l'électroluminescence. Les recombinaisons non radiatives dues aux états triplets sont également représentées. La probabilité d'émettre de manière radiative est donc de 25%. Seulement, d'autres phénomènes de recombinaison existent au sein des OLED, faisant chuter cette probabilité. Indiquée par la flèche circulaire numéroté {7} sur la figure 1.19, un ensemble d'interactions appelées « annihilations bimoléculaires » interviennent, menant à une extinction non radiative des états singulets.

I.5.5 Molécules utilisées pour les OLEDs :

Les semi-conducteurs organiques utilisés dans les OLED se répartissent en plusieurs catégories selon leur fonction. Ainsi, les OLED à hétérojonctions multiples sont constituées de divers couches appelées :

- Couches d'injection de trous (Hole Injection Layers, HILs)
- Couches de transport de trous (Hole Transport Layers, HTLs)
- Couches de transport d'électrons (Electrons Transport Layers, ETLs)
- Couches émissives (EMitting Layers, EMLs)
- Couches de blocage des trous (Hole Blocking Layers, HBLs)

Les HILs facilitent l'injection des trous de l'anode vers les HTLs. Ces matériaux sont caractérisés par un niveau HOMO proche du travail de sortie de l'anode et par une mobilité élevée des trous. Sur ces HILs, il est nécessaire de déposer des HTLs pour améliorer le transport des trous à travers la structure OLED. Ces matériaux possèdent des niveaux HOMO qui se situent entre ceux des HILs et ceux des EMLs. Parallèlement, les ETLs sont utilisés pour améliorer le transport des électrons et très souvent comme des couches actives. Les HBLs possèdent un niveau LUMO de faible énergie et un niveau HOMO de forte énergie. Par exemple le BCP (Bathocuproïne) permet le transport d'électrons à partir de la cathode et le confinement des trous à son interface avec la couche active. Ce confinement entraîne une plus grande probabilité de recombinaison radiative et donc un meilleur rendement.

a- Matériaux d'injection des trous (HILs):

Une couche d'injection des trous (HIL) optimise les niveaux HOMO et réduit la barrière d'énergie à l'interface avec l'ITO. Elle est donc bénéfique pour l'injection de charges et pour le rendement de la diode. On peut citer les couches de phtalocyanine de cuivre (CuPc), les polyamines en étoile, le polyaniline et le SiO₂. [3]

b- Matériaux de transport de trous (HTL) :

Depuis le travail de VanSlyke et al, plusieurs études ont été effectuées sur la synthèse des nouveaux matériaux de transport des trous (hole transport layers, HTLs) pour trouver des matériaux à forte stabilité thermique et des solutions pour optimiser et contrôler l'injection et le transport des porteurs de charges. Les matériaux HTLs existent sous différentes formes: dérivés de biphenyl diaminés, molécules amorphes starburst, molécules Spiro-linked et les miscelles. Certains HTLs peuvent servir de matériaux émissifs à condition qu'ils puissent générer des excitons. Les plus connus de ces matériaux sont le NBP (N-N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine), le TPD (N,N'-bis(m-tolyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine) et le PVK (Polyvinyle carbazole) [3].

c- Matériaux transporteurs d'électrons (ETLs):

Le matériau transporteur d'électrons le plus utilisé dans les OLEDs est le tris-hydroxy quinoline aluminium (Alq₃). Ce matériau possède plusieurs avantages tels que sa stabilité thermique, la facilité de synthèse et une forme moléculaire qui évite la formation d'exciplexes (par exemple avec le NPB à l'interface), et une fluorescence verte efficace (rendement quantique interne > 30%). De nombreuses études fondamentales ont été consacrées à Alq₃ : photo dégradation, mesure de mobilité des électrons, mécanismes de transport, nature de l'état excité, fluorescence et "quenching" d'électroluminescence en fonction du champ électrique. Des mesures de temps de vol montrent que la mobilité des électrons dans la couche d'Alq₃ peut augmenter de deux ordres de grandeur (jusqu'à $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) lorsque la vitesse de dépôt décroît de 0.7 à 0.2

nm/s.60 Egalement, la mobilité des électrons dans Alq_3 augmente linéairement avec la racine carrée du champ électrique [3].

I.5.6 Les rendements et les stratégies pour améliorer les LEDs organiques

I.5.6.1 Schématisation des différents processus jusqu'alors décrits

Pour cela, nous utiliserons le schéma de la figure I.15, qui fait apparaître les différentes étapes qui se produisent lors de l'électroluminescence [19]

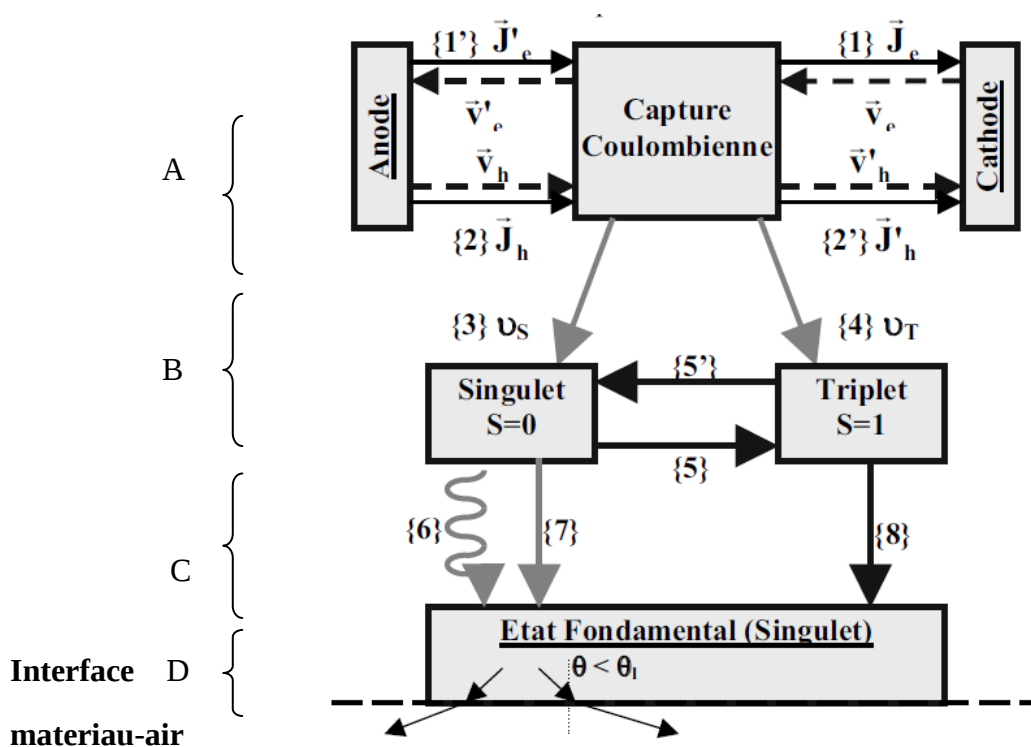


Figure I.20. Mécanismes de base en électroluminescence.

Nous pouvons ainsi résumer les différentes étapes que nous avons abordées jusque là :

- l'étape A qui concerne l'injection des courants ($\{1\}$ pour les électrons et $\{2\}$ pour les trous), qui ne doit pas faire oublier que des courants de fuite peuvent apparaître ($\{1'\}$ pour les électrons et $\{2'\}$ pour les trous) ; sur la figure I.20, nous avons reporté aussi bien les densités de courant que les vitesses des porteurs.
- l'étape B concerne les recombinaisons électrons-trous qui conduisent à la formation préalable des excitons à l'état singulet $\{3\}$ et triplet $\{4\}$.
- l'étape C concerne la disparition des excitons qui s'effectue soit de façon radiative ($\{6\}$

singulet $\rightarrow$ singulet), soit non radiative ($\{7\}$ singulet $\rightarrow$ centres d'extinction et $\{8\}$ triplet $\rightarrow$ singulet) .

- l'étape D qui correspond à la réfraction du rayonnement à l'interface matériau-air.

I.5.6.2 Rendement du composant :

Le rendement des OLEDs est caractérisé par le rendement quantique, le rendement énergétique, et le rendement lumineux. Malgré des progrès très significatifs ces dernières années, la recherche, et le développement autour des OLEDs, est toujours très active. Elle vise essentiellement à améliorer le rendement.

I.5.6.2.a) Rendement quantique

Le rendement quantique d'un dispositif peut être différencié en deux grandes catégories à savoir le rendement quantique interne et externe.

- **Rendement quantique externe (EQE)** - Ceci est défini comme le nombre total de photons émis par le dispositif par paire électron-trou injecté dans le dispositif. Il est représenté par η_{ext} .

Le rendement quantique externe est lié au rendement quantique interne et est donnée par :

$$\eta_{\text{ext}} = \frac{\text{nombre de photons émis à l'extérieur de la structure}}{\text{nombre de paires électron-trou}} = \eta_{\text{EL}}$$

Ce rendement peut être considéré comme le produit de deux rendements :

$$\eta_{\text{ext}} = \eta_{\text{opt}} \cdot \eta_{\text{int}}, \quad \text{I.6}$$

Où η_{int} est le rendement quantique interne, η_{opt} est l'extraction ou le rendement optique qui doit être introduit pour tenir compte des réfractions qui se produisent à l'interface diode-air (étape D de la figure I.20) : l'indice n du solide organique étant supérieur à celui de l'air, seules les émissions internes qui abordent l'interface sous un angle inférieur à l'angle limite θ pourront émerger vers l'extérieur.

Il en résulte une perte conséquente du rayonnement émis car le facteur $\eta_{\text{opt}} \approx 1/2n^2$ est de l'ordre de 0,2 (calculé pour $n = 1,6$) : les rendements externes ne valent qu'environ 20 % des rendements

internes. On voit de suite qu'un effort doit être fait pour extraire à meilleur compte le rayonnement émis par la structure [19].

- Rendement quantique interne (IQE) :

Il peut être considéré comme le produit de trois facteurs, chacun étant relatif aux trois étapes A, B, C, de la figure I.20 C'est le nombre total de photons générés à l'intérieur du dispositif par paire électron-trou injecté dans le dispositif. Il est représenté par η_{int} .

Pour les OLEDs le rendement quantique interne dans le cas des matériaux fluorescents est donné par : $\eta_{\text{int}} = \gamma \eta_r \Phi_f$ I.5

- γ est le taux de recombinaison des porteurs injecté $\gamma = J_r/J_T$: étape [A], avec $J_T = J_h + J'_e = J_e + J'_h$ (densité de courant total) et $J_r = J_h - J'_h = J_e - J'_e$ (densité de courant de recombinaison) ; $\gamma = 1$ s'il n'y a pas de courants de fuite ($J'_e = J'_h = 0$) et s'il y a un équilibrage exact entre les deux types de courant ($J_e = J_h$). Au contraire, si par exemple tous les trous sont utilisés dans les recombinaisons ($J'_h = 0$), alors qu'une partie des électrons traverse la structure sans se recombiner ($J'_e \neq 0$), alors : $\gamma < 1$.

η_r est le taux de production des excitons singulets radiatifs (étape [B]), due à la statistique de spin pour la production en électroluminescence des états singulets ($S = 0, M_s = 0$) et triplets ($S = 0, M_s = -1, 0, 1$) ; aussi, η_r est directement estimé à la valeur $\eta_r = U_S / [U_S + U_T] = 1/(1 + 3) = 0,25 = 25 \%$.

- Φ_f est le rendement quantique de fluorescence (étape [C]), voisin de 1, mais toujours inférieur à 1 ($\Phi_f \approx 0,7$ dans le meilleur des cas) à cause des recombinaisons non radiatives {7} qui arrivent toujours à se produire : les excitons singulets se recombinent en général près des interfaces où existent beaucoup de centres d'extinction (impuretés, pièges non radiatifs) ; de plus, les recombinaisons bimoléculaires ne se font pas à 100 %

malgré la faible mobilité des porteurs dans le solide organique ($\Phi_F \approx 0,27$ dans PPV, $\Phi_F \approx 0,35$ dans CN-PPV, $\Phi_F \approx 0,25$ dans Alq3, mais $\Phi_F \approx 0,9$ dans des couches dopées [rubrène : Alq3]).

I.5.6.2.b) Le rendement énergétique

Il est représenté par le rapport :

$$\eta_e = \frac{\text{Energie lumineuse émise}}{\text{Energie électrique fournie}} = \frac{\eta_{\text{photons}} \frac{h\gamma}{eV}}{\eta_{\text{charges}}} = \eta_{\text{EL}} = \frac{h\gamma}{eV}$$

On voit immédiatement, que si pour une longueur d'onde d'émission donnée ($h\gamma$ donné), on réussit à abaisser la tension de fonctionnement V , le rendement énergétique se trouve amélioré (d'où l'intérêt d'obtenir des faibles tensions de fonctionnement . typiquement $h\gamma/eV$ est de l'ordre de 0,3 pour les organiques) [19].

I.5.6.2.c) Rendement lumineux, rendement en courant

Le rendement lumineux rend compte de la réponse photoptique de l'œil, et il est défini par la relation :

$\eta_L = \eta_e \cdot K(\lambda)$ où $K(\lambda)$ est la constante qui relie grandeurs énergétiques et grandeurs visuelles ; à $\lambda = 555 \text{ nm}$, on a $K(\lambda) = 683 \text{ lm/W}$; il s'exprime donc en lumen/watt.

Le rendement en courant η_C est défini comme étant le rapport entre la luminance L et la densité de courant j traversant la diode : $\eta_C = L/j$; il s'exprime en cd/A .

I.5.6.3 Les différentes stratégies pouvant être mises en place pour améliorer les performances des LEDs organiques

La luminance qui dépend de l'intensité du rayonnement émis est d'abord conditionnée par la densité du courant de porteurs minoritaires et ensuite par le nombre de leurs recombinaisons radiatives avec les porteurs majoritaires.

Le rendement quantique, que l'on peut donc écrire sous la forme d'un produit de 4 facteurs que l'on vient de préciser : $\eta_{\text{EL}} = \eta_{\text{opt}} \eta_{\text{int}} = \eta_{\text{opt}} \gamma \eta_r \Phi_f$. sera optimisé si chacun de ces quatre facteurs le sont.

L'optimisation des composants nécessite donc :

- un courant de minoritaires le plus élevé possible suivi de recombinaisons radiatives :

cela nécessite l'utilisation d'électrodes et de couches d'injection de porteurs minoritaires performantes (fort courant d'injection ou contact ohmique) ; les interfaces étant propices à la présence de défauts qui agissent comme centres tueurs de la luminescence, il est également judicieux de déplacer vers le volume du matériau la zone de recombinaison des minoritaires, ce qui a priori nécessite l'utilisation d'une couche de transport des minoritaires : la couche d'injection ne se prête pas forcément bien à ce transport de minoritaires dont on doit rechercher à optimiser le courant en volume .

- une extraction améliorée de l'émission lumineuse dont une partie reste guidée à l'intérieur du composant ; l'utilisation de microcavités, de structures diffusantes, peut rendre l'émission plus directionnelle et influencer favorablement sur le facteur η_{opt} particulièrement pénalisant ;

- d'avoir un taux de recombinaison des porteurs injectés le plus élevé possible : $\gamma = J_r/J_T$ sera d'autant plus élevé que :

- J_r sera grand : outre la nécessité d'avoir un important courant de minoritaires comme déjà indiqué, cela impose des courants de fuite les plus faibles possibles ; l'utilisation de couches de confinement des trous et des électrons permet de satisfaire à cette condition ;

- J_T sera petit : cela nécessite un courant de majoritaires pas trop élevé par rapport au courant de minoritaires : les majoritaires injectés et non recombinaisonnés avec les minoritaires, non seulement ne servent à rien sur le plan optique, mais en plus consomment inutilement du courant et produisent un échauffement néfaste à la durée de vie du composant.

- le taux de production des excitons radiatifs doit être le plus élevé possible (η_r élevé) : cela nécessite de récupérer sur le plan radiatif le pourcentage élevé d'excitons triplets que produit l'injection électrique : l'utilisation de matériaux phosphorescents, ou des mécanismes de transfert des états triplets vers des états singulets doivent être envisagés [19] .

- le rendement quantique de fluorescence Φ_f doit être lui aussi le plus élevé possible :

dans les milieux en solution, ce facteur est élevé et même parfois proche de 1 (colorants lasers en solution) ; dans les milieux solides, il est beaucoup plus petit, typiquement de l'ordre de 0,1 à 0,5

: cela est dû à l'apparition de transitions dipolaires interdites entre l'état fondamental et les états excités de plus basse énergie qui apparaissent (sous forme localisée pour un dimère, sous forme de bande à l'état solide) par éclatement des niveaux dégénérés de l'état dilué; les milieux cristallins ou bien organisés doivent ainsi être évités ; une restriction à cette remarque existe cependant : c'est lorsque le gain au niveau du transport (injection et transport des minoritaires) l'emporte dans les milieux organisés (où la mobilité des porteurs est élevée) sur l'abaissement du rendement de fluorescence.

C'est sans doute ce qui doit se passer pour certains types de matériaux, comme par exemple ceux à base de molécules discotiques.

De plus, et ainsi que déjà mentionné, les centres non radiatifs doivent être proscrits : cela nécessite l'utilisation de couches exemptes de défauts (structuraux, impuretés...).

En outre, le problème du vieillissement, qui s'accompagne de diffusions soit à partir de l'extérieur (nécessitant, tout comme la réactivité des électrodes, l'encapsulation des composants), soit à partir des électrodes, est aussi un délicat problème qui peut être résolu par l'utilisation de couches barrières.

Finalement, avec $[\gamma \approx 1]$, $[0,25 < \eta_r < 1]$, $[\eta_{opt} \approx 0,2]$, $[0,2 < \Phi F < 1]$, on a $1 \% < \eta_{EL} < 20 \%$, mais on a plutôt au mieux $\eta_{EL} \leq 5 \%$ (améliorable avec les phosphorescents).

Il n'est pas question de pouvoir prétendre décrire tous les travaux et toutes les stratégies qui ont pu être présentées pour répondre aux exigences que nous venons d'énumérer. Nous allons nous limiter à la description des stratégies et des solutions les plus courantes, surtout au niveau des applications [19].

I.5.7 Les applications d'OLEDs

Les OLED sont utilisés pour créer des écrans numériques dans des dispositifs tels que les écrans de télévision, écrans d'ordinateur, des systèmes portables tels que les téléphones mobiles, lecteurs de médias numériques, autoradios, appareils photo numériques, l'éclairage de voiture, jeux de poche consoles et PDA. Ces applications portables favorisent le rendement lumineux élevé d'OLED pour une meilleure lisibilité en plein soleil et leur faible consommation de puissance. Des recherches intensives ont donné des OLED avec une fidélité des couleurs remarquable, le rendement du dispositif et la stabilité opérationnelle. Selon le type de fabrication et la nature de leur utilisation, les OLEDs sont principalement classés en plusieurs types:

I.5.7.1 Les OLED à matrice passive (PMOLED)

Les diodes électroluminescentes organiques à matrice passive PMOLEDs sont utilisées pour des systèmes élémentaires tels que les écrans de petites dimensions ou les étiquettes intelligentes. Ils sont formés d'une couche de pixels OLED connectés au croisement des cathodes et des anodes. Pour allumer un pixel, il faut appliquer un voltage aux rangées et colonnes correspondantes à partir de déclencheurs. Le courant électrique doit passer à travers l'ensemble des pixels sélectionnés par la ligne ou la colonne [22].

Les PMOLEDs sont les plus efficaces pour le texte et les icônes et sont les mieux adaptés pour les petits écrans (2 à 3 pouces de diagonale), tels que les téléphones cellulaires, les PDA et les lecteurs MP3.

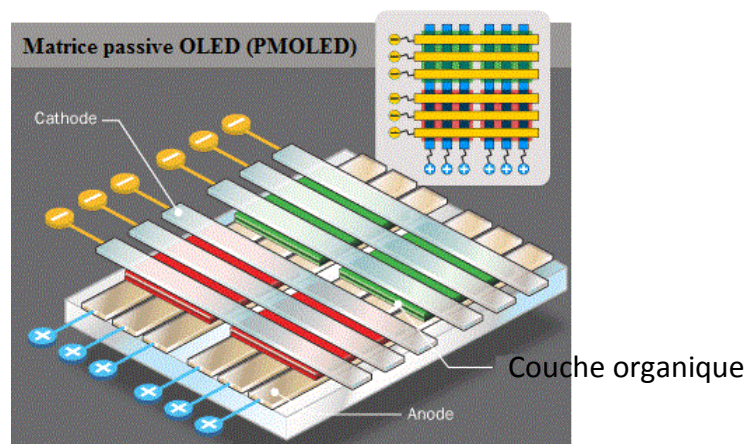


Figure I.21 OLED à Matrice passive (PMOLED) [22]

I.5.7.2 Les OLED à matrice active (AMOLED)

Les diodes électroluminescentes organiques à matrice active (AMOLEDs) disposent d'un support électronique intégré comme substrat. Cela permet leur utilisation dans des applications plus complexes avec des résolutions importantes comme des écrans vidéo de grandes dimensions par exemple. Ici, chaque pixel peut être contrôlé indépendamment des autres pixels grâce à des transistors disposés sur un support électronique. L'avantage est de réduire considérablement la consommation énergétique par rapport aux matrices passives[22].

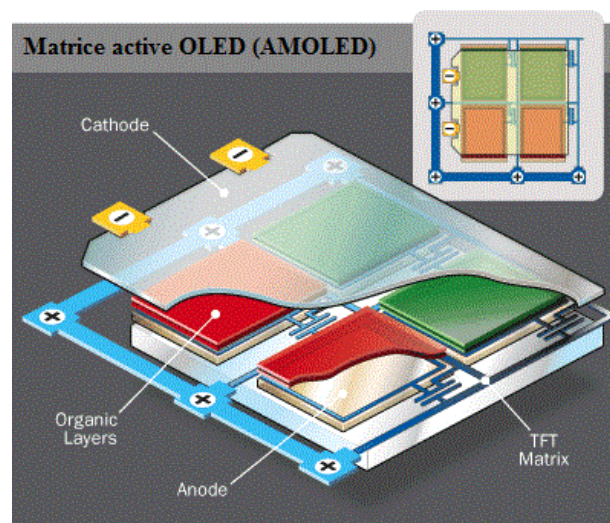


Figure I.22 OLED à Matrice active (AMOLED) [22]

I.5.7.3 Les OLED transparentes

Les OLEDs Transparentes (TOLEDs - transparent organic light emission diode) sont des diodes qui comportent uniquement des composants transparents (substrat, cathode et anode). Quand un écran TOLED est allumé, il laisse passer la lumière dans les deux sens. Ce type d'OLED peut être inclus dans les catégories à matrice active ou à matrice passive. Ce dispositif a un bon contraste, même en plein soleil, il est donc applicable dans les affichages, les ordinateurs portables, les téléphones mobiles et les fenêtres intelligentes [20].

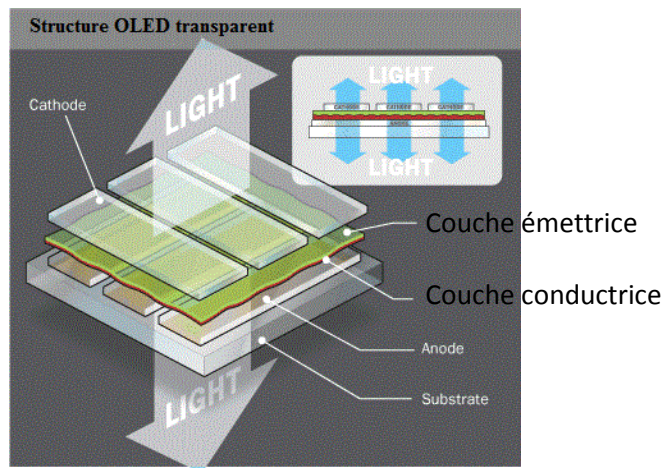


Figure I.23. OLED transparent [20]

I.5.7.4 Les OLED top-émettant

Les OLEDs top-emitting comportent un substrat qui soit opaque ou réfléchissant. Les OLEDs top-emitting sont mieux adaptées pour les applications à matrice active, car elles peuvent être plus facilement intégrées avec un transistor fond de panier non-transparent. Ce type de composants peuvent être utilisés aussi dans les cartes à puce.

I.5.7.5. Les OLED Pliable

Les OLED pliables (FOLEDs-Foldable organic light emission diode) contiennent des substrats en feuilles métalliques très flexibles ou en matière plastique. Les FOLEDs sont souples, très légères et durables. Ce type d'OLEDs est principalement utilisé dans des dispositifs qui peuvent être soumises dans le cadre de leurs applications à des contraintes mécaniques de déformations pouvant induire des cassures. Ce matériau résistant réduit les possibilités de rupture, il est de ce fait demandé dans les applications dans les appareils GPS, les téléphones cellulaires et dans les grands téléviseurs à écrans courbés. Par ailleurs les FOLEDs offrent une résolution d'image plus nette, un temps de réponse plus rapide et des images à contraste élevé pour les téléviseurs courbés. Potentiellement, les écrans OLED pliables peuvent être attachés à des tissus pour créer des vêtements «intelligents», tels que vêtements de plein air, de survie avec

une puce d'ordinateur intégrée, téléphone cellulaire, un récepteur GPS et l'affichage OLED cousues en elle [21].

I.5.7.6 Les OLED Blanche : Ce type d'OLED fera l'objet du prochain chapitre.

I.6 Mécanismes 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 [17].

I.6.1 Dégradation extrinsèque

I.6.1.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 de matériaux organique sur des dispositifs non encapsulés, figure I.24 [17].

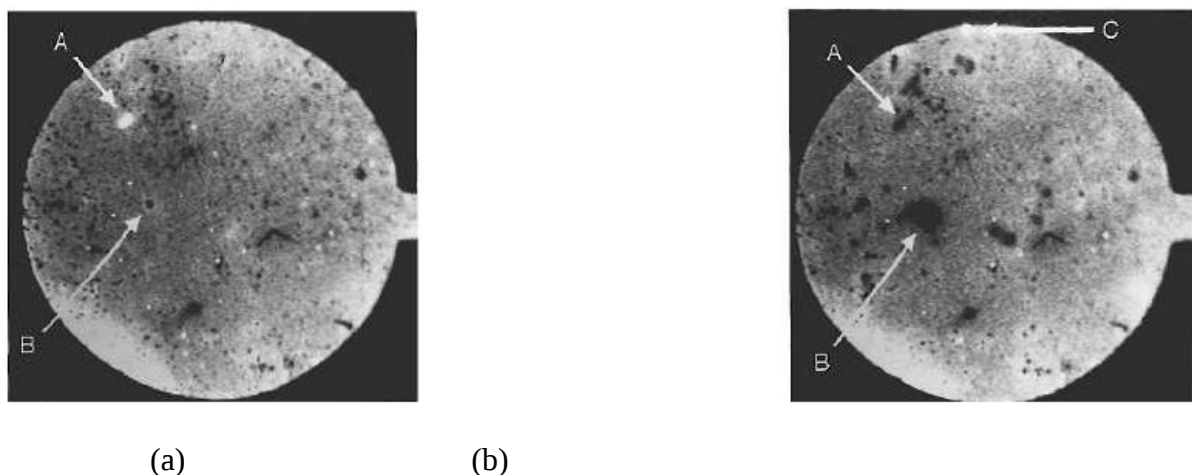


Figure I.24: Mise en évidence du phénomène de formation de points noirs sur les clichés d'électroluminescence (a) dispositif neuf (b) après 4 min de fonctionnement.

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 organiques sont déposés, ils sont souvent amorphes ou du moins très peu cristallins, or il apparaîtrait que lors de l'exposition des molécules organiques à l'humidité il se formerait des zones cristallines dues à la nucléation des espèces [17].

I.6.1.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 matériaux organique. Ici, nous allons nous intéresser aux modifications liées à la température. Pour illustrer son importance, des clichés sont représentés sur la Figure I.25 obtenue lors du fonctionnement d'une diode électroluminescente organique non encapsulée [17].

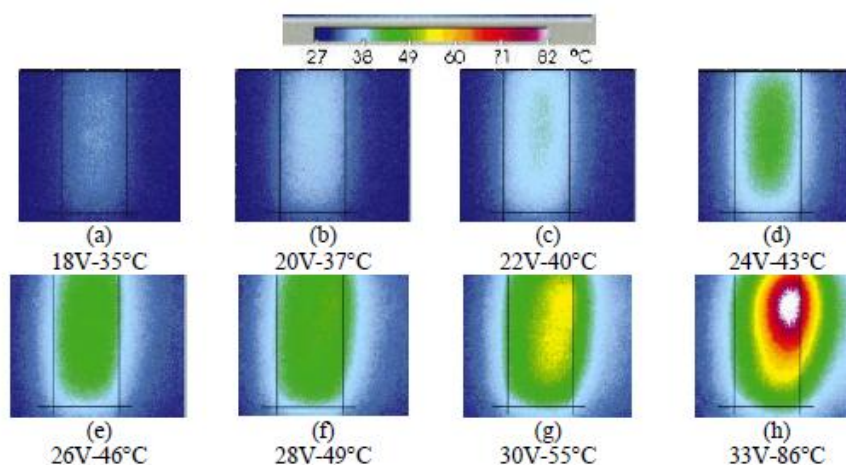


Figure I.25 : Clichés de caméra IR obtenus pour différentes tensions de fonctionnement

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 courts-circuits 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 [17].

I.6.2 Dégradation intrinsèque

Comme pour la dégradation extrinsèque, la dégradation intrinsèque a lieu 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 [17].

I.6.2.a) Instabilité thermique et effet Joule

Ce phénomène d'instabilité thermique peut être lié aux phénomènes de destruction irréversibles que nous avons analysés dans le paragraphe précédent. 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, 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 [17].

I.6.2.b) Pièges et extincteurs de luminescences

Les pièges sont 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 (on parlera de piège à trou) ou la LUMO (on parlera de piège à électron) **Figure 19** (a). Lorsqu'ils sont vides ou inoccupés, ils présenteront différents caractères : attracteurs, neutres ou répulsifs (Figure 1 26(b), (c), (d)).

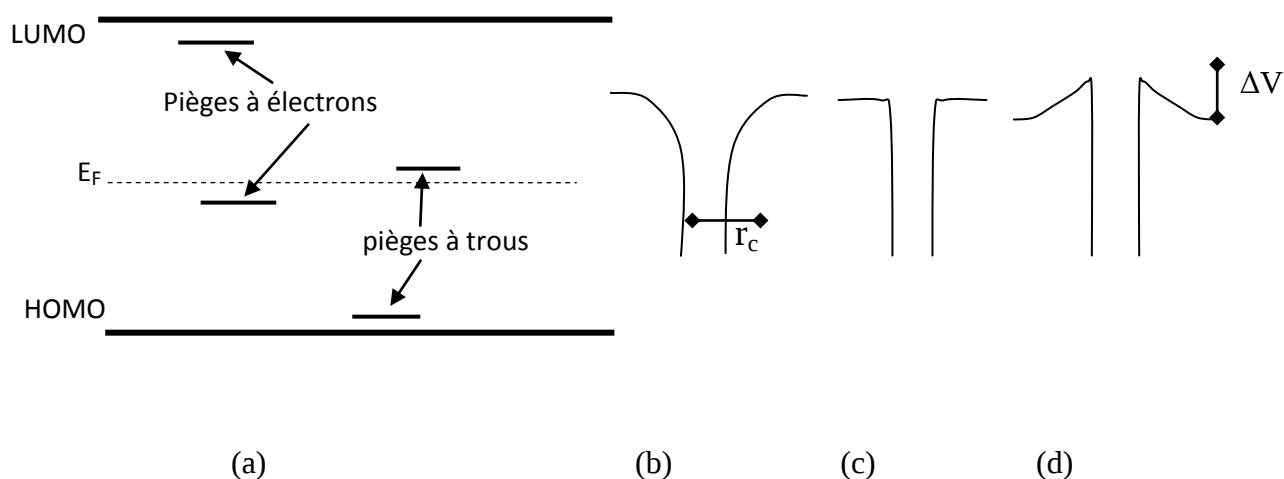


Figure I.26 : Schéma représentant la profondeur des pièges (a) et les formes des puits de potentiel coulombien (pièges) pouvant exister (b) attracteur (c) neutre (d) répulsif.

Les pièges peuvent être de différentes origines, 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.

I.6.2.c) 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.

I.6.2.e) Dégradation des électrodes

La dégradation des électrodes est l'une des premières dégradations qui ont pu être observées, on constate 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.

I.7 Conclusion

Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) ont considérablement évolué depuis leur apparition, amenant des progrès constants en efficacité, durabilité et gamme spectrale et faible consommation d'énergie. A cet effet leurs utilisation dans le domaine de l'éclairage permettrait de réaliser des économies d'énergies importantes. Pour que la place de ces dispositifs soit majoritaire, les caractéristiques des OLEDs doivent encore être améliorées et leur prix diminué. Dans ce chapitre nous avons représenté les points importants de cette technologie a savoir les semiconducteurs organiques et leurs propriétés, ainsi que les diodes électroluminescentes organiques : principe de fonctionnements, rendement, mécanismes internes, application des OLEDs et les problèmes de dégradations des OLEDs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Pr. Christian Corbé - « la lumière, un élément essentiel pour l'homme »
- [2] F.Bouaraba - thèse de magistère «Etude d'une LED à base d'InGaN pour l'émission de la lumière blanche », Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.
- [3] <http://www.ribag.com/fr/service/questions-et-reponses-sur-les-oled/>
- [4] <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2014/oled-jet-encre.htm>
- [5] P. Melpignano, C. Cioarec « Les Oleds : le Futur de l'éclairage », Université Paul Sabatier, Laboratoire Laplace - Novembre 2009.
- [6] M. Romain- thèse doctorat « Nouveaux matériaux hôtes pour les dopants phosphorescents bleus : vers de nouvelles diodes organiques électrophosphorescentes bleues hautes performances » Université de Rennes 1 - 2014
- [7] Rico Meerheim, Bjoörn Lußsem, and Karl Leo - Efficiency and Stability of p-i-n Type Organic Light Emitting Diodes for Display and Lighting Applications - 2009 IEEE.
- [8] http://www.coexel.com/zoom_oled/ – *Février 2011* –
- [09]A. Coens -thèse doctorat « Diode électroluminescente organique en microcavité verticale à miroirs diélectriques multicouches», Université Paris13 -2013.
- [10] J. Ballet - thèse doctorat «Contribution à la réalisation de composants électroniques organiques à base de poly (3-octylthiophène) », Université Paul Sabatier 2006.
- [11] M. Benkhalifa - thèse doctorat « Etude du transport et ingénierie de bandes dans les diodes organiques électroluminescentes à hétéro structures », Ecole Centrale De Lyon-2004.
- [12] D. Vaufrey - thèse doctorat « Réalisation d'OLED à émission par la surface : optimisation de structures ITO / semi-conducteurs organiques », Ecole Centrale De Lyon- 2003.
- [13]A. AINSEBAA - thèse doctorat « Diodes électroluminescentes hybrides organiques inorganiques : Mécanismes aux interfaces, courant et lumière », Université Paris 7- 2010.

Bibliographie chapitre I

[14]Publication number WO2012007879 A1 « Diode électroluminescente organique et écran a faible réflectivité », Publication date 19 Jan 2012.

[15] S. Altazin- thèse doctorat « Caractérisation et modélisation des diodes organiques », Université de Grenoble 2011.

[16]https://fr.wikipedia.org/wiki/Diode_électroluminescente_organique.

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

[18] W. Rammal - thèse de doctorat « Réalisation de diodes électroluminescentes souples et caractérisations », Université de Limoges -2006.

[19]A. Moliton « Electronique et optoélectronique organiques».

[20] <http://electronics.howstuffworks.com/oled3.htm>

[21] Y. Karzazi « Organic Light Emitting Diodes: Devices and applications » - 2014.

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

Chapitre II :

Les diodes électroluminescentes organiques

■ ■ ■

Introduction

Les OLEDs blanches (WOLEDs pour White OLEDs) sont des sources de lumière dont l'émission spectrale recouvre entièrement ou partiellement le domaine visible du spectre électromagnétique. Comme les OLEDs habituelles, elles contiennent des couches d'injection, des couches de transport, des matrices ainsi que des émetteurs ou dopants. Les avantages des OLEDs blanches par rapport aux sources blanches à incandescence sont ceux des OLEDs standards [1]:

- une faible consommation électrique.
- un rendement très important (100% en rendement interne avec des émetteurs phosphorescents).
- une flexibilité au niveau du substrat (plastique, verre, textile), au niveau des couleurs (facilité de mélanges de couleurs)
- un CRI potentiellement proche de 100.
- et enfin un procédé de fabrication à bas coût attendu.

II.1 Génération de lumière blanche

Pour la génération de la lumière blanche, toutes les trois couleurs primaires doivent être produites simultanément ; pour être utilisées à des fins d'éclairage elles doivent avoir un bon indice de rendu des couleurs (> 75) et une bonne position sur le diagramme de chromaticité (CIE-1931) proche de (0.33, 0.33). Comme il est difficile d'obtenir l'ensemble des émissions primaires à partir d'une seule molécule, l'excitation de plus d'une espèce organique est nécessaire. En général, deux méthodes sont utilisées pour produire de la lumière blanche à partir de l'OLED :

- le mélange de couleurs
- la conversion de longueurs d'ondes

II.1.1 Mélange de couleurs

Cette méthode consiste à utiliser plusieurs émetteurs dans un seul dispositif et le mélange de différentes lumières provenant de différents émetteurs produit la lumière blanche ; cela peut être obtenu de deux manières, soit :

- par le mélange de deux couleurs complémentaires : le bleu et l'orange
- par le mélange de trois couleurs primaires : rouge, vert et bleu.

Plusieurs techniques classiques sont utilisées pour la production de la lumière blanche par le mélange des couleurs à savoir :

- Structure multicouche constituée de couches émettrices de rouge, vert et bleu.
- Structure de couche d'émission unique.
- Structure exciplex / excimère.
- Structure de microcavité.

II.1.1.1 structure du dispositif multicouche

Pour obtenir la lumière blanche dans ce cas on utilise la structure multicouche où l'émission simultanée de la lumière avec différentes couleurs à partir de deux ou plusieurs couches émettrices produit la lumière blanche. Cette technique est basée sur le dépôt consécutif de différents matériaux électroluminescents, et le contrôle de la zone de recombinaison des excitons tel que représenté à la figure II.1 [02].

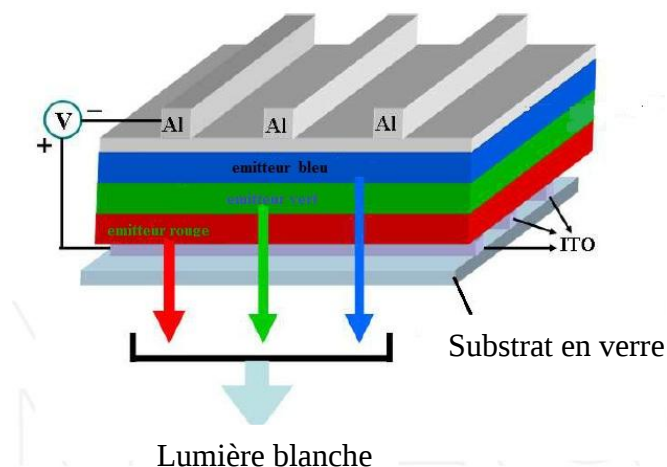


Figure. II.1 Schéma de OLED blanche multicouche[2]

Les OLEDs blanches comprennent des émetteurs séparés, ayant des électrodes indépendantes empilées les unes sur les autres, dans lesquelles la source séparée de tension contrôle l'émission de chaque dispositif; elles sont connues comme des OLEDs empilées. L'empilement est avantageux en raison d'un meilleur rendement lumineux, un meilleur contraste des couleurs et un bon rendu des couleurs sur une large plage.

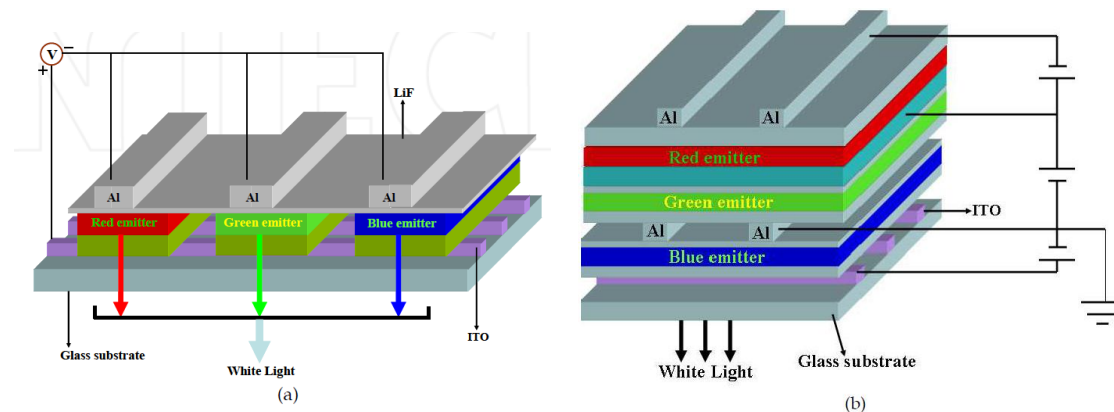


Figure II. 2 Schéma d'OLED empilés (a) horizontalement et (b) verticalement

[2].

Dans un concept similaire à l'OLED empilée, les émetteurs accordables des différentes couleurs (rouge, vert, et bleu) sont placés dans des bandes côte à côte. Si les espaces sont suffisamment très près, les couleurs vont fusionner; cette technologie est similaire au panneau d'affichage à cristaux liquides. Les pixels des trois couleurs principales sont modélisés séparément soit, horizontalement ou verticalement et sont traités de façon indépendante (Figure II.2). L'OLED empilée permet un réglage indépendant du mixage de couleurs, fournissant ainsi l'homogénéité de la couleur et la mise au point de la chromaticité sur une large gamme. Cependant, il est difficile dans ce cas d'obtenir toujours une stabilité de la couleur désirée du fait de la complexité de l'élaboration de cette structure à cause du taux de vieillissement relativement important des émetteurs individuels.

Une autre approche pour l'obtention d'émission de lumière blanche à partir d'OLEDs multicouches est l'utilisation de la structure de puits quantiques multiples (Figure II.3), qui comprend deux ou plusieurs couches émettrices séparées par des couches de blocage. Les

électrons et les trous passent par effet tunnel à travers les barrières de potentiel des couches de blocage avec une répartition uniforme dans les différents puits permettant alors l'émission de la lumière .

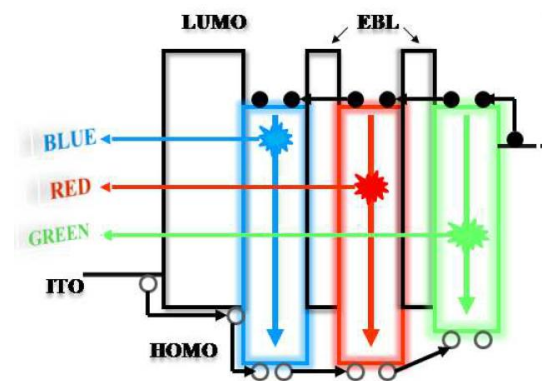


Figure. II. 3 Schéma d'un puits quantique multiple OLED blanche

II.1.1.2 Structure de couche émissive unique

Le procédé de fabrication et de fonctionnement des OLEDs blanches utilisant la structure multicouche présente beaucoup de contraintes ; plusieurs paramètres doivent être optimisés pour avoir un bon rendu des couleurs, et une bonne efficacité lumineuse. Par ailleurs, ces dispositifs ont une tension de fonctionnement élevée à cause de leurs épaisseurs dues à l'empilement de plusieurs couches organiques, utilisées pour effectuer différentes fonctions afin d'obtenir des OLEDs blanches efficaces. Pour assurer un fonctionnement à basse tension, l'épaisseur du dispositif doit être aussi mince que possible. Les dispositifs émetteurs de lumière blanche constitués d'une seule couche organique active peuvent émettre dans l'ensemble du spectre visible et peuvent surmonter toutes ces difficultés. Par rapport à d'autres structures, la structure à une seule couche permet d'améliorer la stabilité de la couleur d'émission. L'émission de la lumière blanche à partir d'une seule couche composée d'un émetteur bleu dopé avec différents colorants, ou le mélange de deux ou plusieurs polymères a été rapporté par de nombreux auteurs (Mazzeo et al 2003, Lee et al 2002, Al Attar et al 2005,

Tasch et al 1997, Ko et al 2003, Chuen and Tao 2002, Shao and Yang 2005, Yang et al 2000, Chang et al 2005, Tsai et al 2003)[2].

II.1.1.3 La structure Host-Guest

Une des méthodes les plus couramment utilisées pour produire de la lumière blanche est la structure Host-Guest. Souvent dans cette structure, un « hôte » (donneur) matériau à énergie d'émission plus élevée est dopé avec un « invité » matériau à énergie d'émission inférieure (colorant, dopant ou accepteur) pour provoquer le transfert d'énergie entre l'hôte et l'invité. Le site dopant peut être excité directement en capturant des porteurs de charge ou par le transfert d'énergie de l'hôte à l'invité, ainsi l'émission de lumière peut provenir de l'hôte et l'invité, l'effet combiné produit une lumière blanche et est appelé émission en raison du transfert incomplet de l'énergie.

II.1.1.4 La structure Exciplexe – excimère

Les caractéristiques des OLED sont largement affectées par les interactions chimiques et physiques aux interfaces organiques/organiques. L'interaction des matériaux organiques à l'interface forme un complexe à l'état excité par transfert de charge qui est connu comme exciplex / excimer.

Le complexe de paire électron-trou résultant se désintègre par rayonnement. Lorsque les deux molécules sont identiques, le complexe transitoire est connu comme excimer ; d'autre part, s'ils sont différents, ils sont appelés comme exciplex.

II.1.1.5 Structure Microcavité

La structure microcavité est un système constitué d'une paire de miroirs réfléchissants ayant une séparation de l'ordre du micron et utilisant le concept de la cavité de Pérot-Fabry résonante. Une microcavité résonante est formée lorsque le matériau émissif est pris en sandwich entre deux miroirs métalliques ou d'un miroir métallique et un réflecteur de Bragg distribué semi-transparent (DBR).

Pendant le fonctionnement du dispositif, les ondes stationnaires sont produites, leurs longueurs d'onde dépendent de l'indice de réfraction et de la longueur de la cavité. Dans les structures classiques, la lumière est perdue car elle fuit dans toutes les directions. Mais dans une microcavité la lumière émerge seulement de l'une des extrémités de la cavité permettant ainsi une meilleure efficacité de la structure. En faisant varier l'épaisseur de la couche, la lumière indésirable peut être filtrée et l'émission de lumière peut être obtenue avec la longueur d'onde désirée.

II.1.2 Conversion de longueurs d'onde

La génération de la lumière blanche par la technique de conversion vers le bas (down-conversion) consiste à combiner une source bleue et un ou plusieurs luminophores. Le luminophore absorbe une partie des photons émis par la source et la réémet à des longueurs d'onde supérieures. L'association de la fraction de lumière bleue non absorbée et des photons réémis par les luminophores constitue la lumière blanche émise par le système.

La quantité de luminophores utilisée doit être ajustée de façon à obtenir un équilibre des couleurs correspondant à la teinte finale souhaitée.

Le schéma d'une OLED blanche à base de l'émission de conversion vers le bas est présenté par la figure II.4. Ici le seul émetteur du bleu conduit la charge et est le seul site qui s'excite directement.

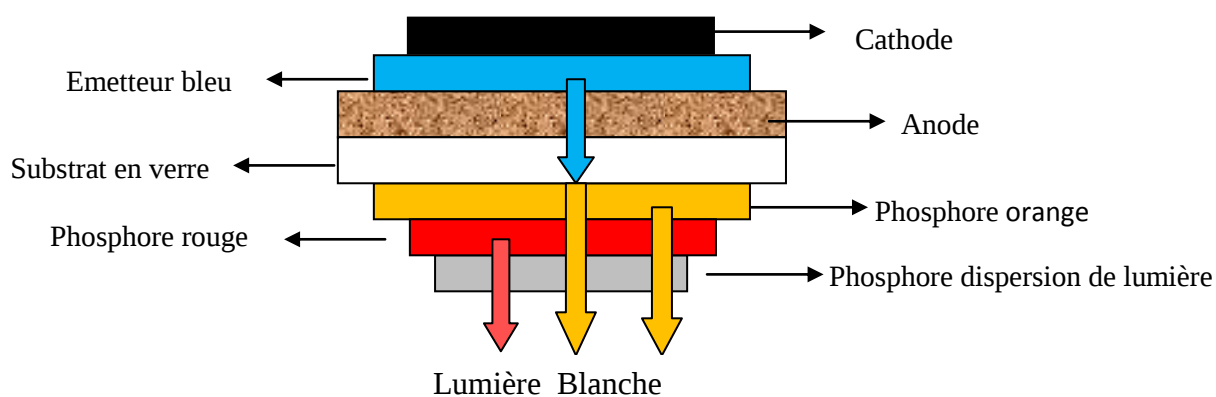


Figure II.4 technique down -conversion

II.2 Techniques de fabrication de diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

Un des avantages de la technologie des OLED; la variante chimique de la luminescence organique, qui permet la production de presque toute les couleurs, y compris la blanche, par deux ou trois couches rouge, vert et bleue. D'autres avantages comprenant l'utilisation de couche mince technologies, permettant a la déposition de grande surface et moins cout [3].

Avant d'entamer la réalisation de la diode électroluminescente organique, nous allons présenter dans un premier temps les matériaux utilisés pour les différentes couches des diodes électroluminescentes. Ensuite on décrit le banc d'évaporation sous vide ainsi que les différentes étapes de réalisation des diodes organiques.

II.3. 1 Présentation des matériaux utilisés

L'étude bibliographique faite dans le premier chapitre a montré que les performances des OLEDs étaient grandement améliorées en utilisant des structures multicouches. Pour chaque fonction requise lors des différentes étapes du processus d'électroluminescence (injection des porteurs de charge, transport de ceux-ci, recombinaison radiative au sein du matériau émetteur), nous avons utilisé une couche de matériau approprié qui assure le bon fonctionnement de la diode [4].

II. 3.1. 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 ont été utilisés. Suivant leur résistances carrées par exemple la société MERCK fournit un échantillon, avait une résistance carrée de $20\Omega/\square$ et la couche avait une épaisseur de 100 nm. Et la société Visiontek, fournit le second avec une épaisseur de 150 nm et une résistance carrée plus faible ($12\Omega/\square$).

II.3.1.1.1 Présentation de l'ITO

L'ITO est l'un des oxydes transparents conducteurs "TCO" le plus utilisé dans les applications technologiques en raison de ces propriétés optiques et électriques remarquables: la transparence élevée, la bonne conductivité électrique, la bonne résistance mécanique, l'excellente adhérence au substrat en plus de la stabilité chimique.

L'ITO se forme à partir d'oxyde d'indium (In_2O_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 [9].

II.3.1.1.2 Propriétés physiques de l'ITO

II.3.1.1.2.a) Propriétés structurales

L'ITO possède une structure très proche de celle de l'oxyde d'indium, In_2O_3 , avec l'existence des lacunes d'oxygène. Suivant les conditions d'élaboration, l'ITO peut se présenter sous deux formes: le premier est cubique et le deuxième est hexagonal [9].

II.3.1.1.2.b) Propriétés électriques

L'ITO est un semi-conducteur de type **n** généralement dégénéré. 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.

L'ITO est caractérisé par une faible résistivité, qui peut atteindre $10^{-4}\Omega\text{cm}$.

La conductivité élevée de l'ITO résulte de la formation de lacunes d'oxygène présente dans la structure d'oxyde d'indium [9].

II.3.1.1.2.c) Propriétés optiques

L'ITO est caractérisé par une large bande interdite, directe, qui varié entre 3,5- 4,3eV, possédant une absorption élevée dans le domaine de l'ultraviolet, une bonne transmission

dans le visible, généralement supérieure à **85%**, et une réflexion importante dans le domaine infrarouge.

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 [9].

II. 3.1. 2 La couche d'injection de trous (Hole Injection Layer HIL)

Pour faciliter l'injection des trous par l'anode au sein du matériau électroluminescent et pour avoir aussi une protection contre la diffusion d'impuretés provenant de cette même anode, on dépose une première couche organique dite « d'injection de trous » juste sur l'anode. Nous avons utilisé le diamine (NPB) (40 nm) (Figure II.5). C'est une molécule conductrice dont les bandes HOMO et LUMO sont respectivement situées à 5,4 eV et 2,4 eV par rapport au niveau du vide.

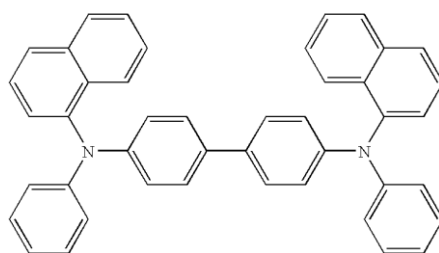


Figure II.5 : Structure de la molécule de NPB.

II. 2.1. 3 Les couches émettrices (Electroluminescent Layer)

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

L'émission de lumière bleue avec le longueur de 450 nm est obtenue à partir d'une couche de RUBRENE (5,6,11,12-tetraphenyl- naphtacène), il est très performant en terme de rendement de luminescence, et est généralement choisi comme émetteur jaune de référence[1], dont

l'affinité électronique est voisine de 3.2 eV et dont le gap a une valeur de 2.2eV. Afin de ne pas casser les chaînes organiques, le film de Rubrene est obtenu par la méthode de « spin-coating ».

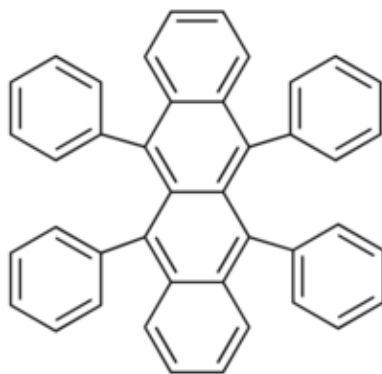


Figure II.6 : molécule de Rubrene

- L'émission de la lumière jaune avec la longueur d'onde 590 nm est obtenue à partir d'une couche de NPB qui est une petite molécule dont l'affinité électronique est 2.4 eV et dont le potentiel d'ionisation est égal à 5,4 eV. NPB. La température d'évaporation est comprise entre 200 et 250°C.

II.2. 1. 4 Les couches de transport de charges (Hole Transport Layer (HTL) et Electron Transport Layer (ETL))

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 :

- Le NPB favorisent le transport des trous (HTL)
- La molécule de bathocuproïne (BCP), décrite en Figure II.7, est une molécule fréquemment étudiée dans les dispositifs OLEDs à base de petites molécules. Elle possède en effet un niveau HOMO très profond située entre -6,1 et -6,7 eV et un niveau LUMO situé entre -2,4 et -3,2 eV. Le BCP favorise plutôt le transport des électrons (ETL) [5].

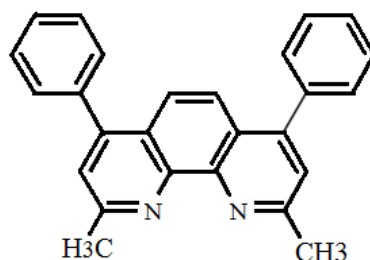


Figure II.7 : Molécule de bathocuproïne (BCP)

II.2. 1.5 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.

Pour certaines OLEDs, on utilise également une cathode en argent. Ce métal a un travail de sortie proche celui de l'aluminium (4,8 eV) et son utilisation est moins agressive pour les nacelles d'évaporation car l'aluminium s'amalgame rapidement avec celles-ci. Le principal défaut de l'argent est qu'il diffuse aisément à travers les couches organiques, les DELOs sont alors court-circuitées lors de leur mise sous tension.

Pour remédier à ces phénomènes, on réalise des DELOs avec une cathode en calcium recouverte d'une couche protectrice d'argent [4].

II.3 Réalisation des diodes électroluminescentes

II.3.1 Structure des diodes

La structure de la diode est relativement simple puisque c'est une superposition de plusieurs couches semi-conductrices organiques entre un substrat de verre recouvert d'une anode d'ITO, et une cathode métallique (Figure II.8).

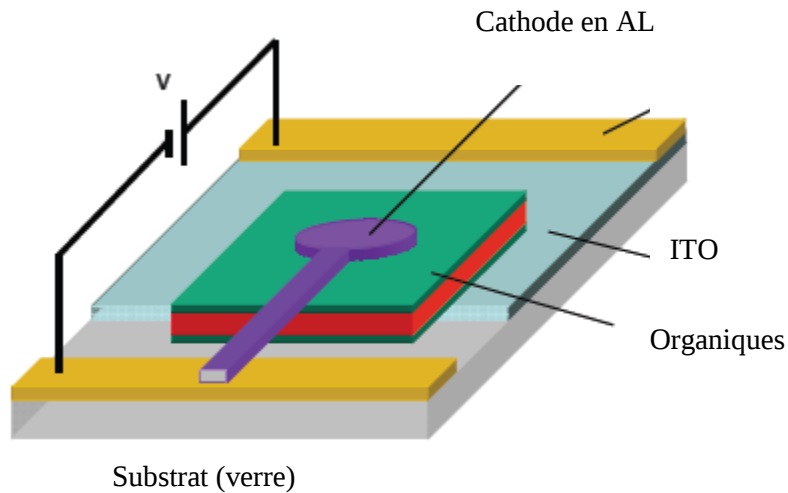


Figure II.8 structure d'une OLED

II.3. 2 Réalisation des OLEDs

II.3.2.a) Préparation du substrat

La réalisation des différentes étapes qui jalonnent l'élaboration d'une LED organique sont évidemment 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.

La préparation du substrat consiste à réaliser les pistes d'ITO par la technique de photolithographie. Tout d'abord les échantillons sont des substrats carrés de verre recouverts d'Oxyde d'étain et d'Indium. Ces derniers vont subir plusieurs phases de nettoyage en vue d'obtenir des surfaces propres exemptes de toute impureté (graisses, poussières . . .) [4].

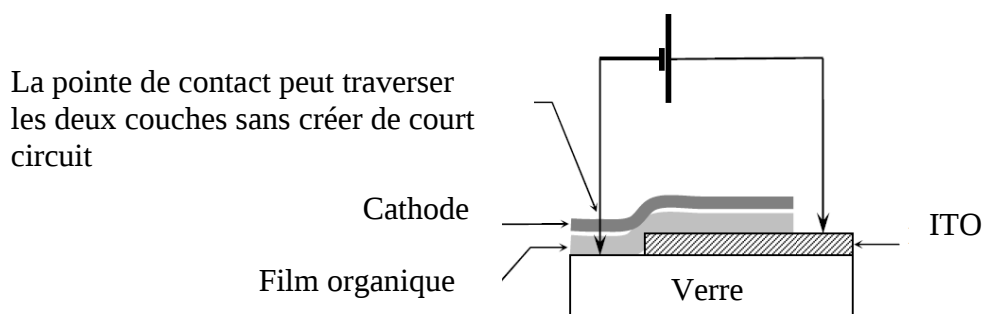


Figure II.9 : Intérêt de la gravure de la couche d'ITO

Les échantillons découpés et gravés sont ensuite nettoyés chimiquement. Il s'agit d'une étape importante dans la réalisation des diodes électroluminescentes. 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.

II.3.2.b) 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.3.2.b).i Le dépôt à la tournette ou « spin coating »

Une des meilleures méthodes et les plus utilisées pour le dépôt de polymères est le dépôt par centrifugation réalisé à la tournette. Cette technique peu coûteuse permet lorsqu'elle est bien maîtrisée de déposer des couches homogènes de polymère sur des surfaces relativement importantes tout en contrôlant l'épaisseur du film obtenu. Cette technique de dépôt implique que le polymère soit soluble, or les chaînes conjuguées présentent une rigidité suffisante pour empêcher leur mise en solution. Le problème peut être résolu soit par le greffage de groupement fonctionnel (par exemple des chaînes alkyl) ayant pour but de faciliter l'interaction polymère – solvant sur la chaîne du polymère, soit par la réalisation de copolymères dont l'un est conjugué et l'autre est soluble dans les solvants organiques.

Notons qu'il est nécessaire après le dépôt d'évaporer le solvant, soit par un recuit thermique, soit par mise sous vide. Cette technique simple à mettre en œuvre est principalement utilisée pour le dépôt des polymères, elle peut être utilisée avec moins de réussite pour le dépôt de petites molécules [6].

La préparation d'une couche passe donc par quatre phases essentielles :

- Le dépôt de la solution sur le substrat.
- L'accélération : c'est le début de la rotation, cette étape provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du substrat.
- La rotation uniforme : cette phase permet l'éjection de l'excès du sol sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur de la couche de façon uniforme.
- L'évaporation : durant cette étape, le substrat tourne toujours à une vitesse constante et l'évaporation des solvants les plus volatils est dominante ce qui diminue l'épaisseur de la couche déposée [7].

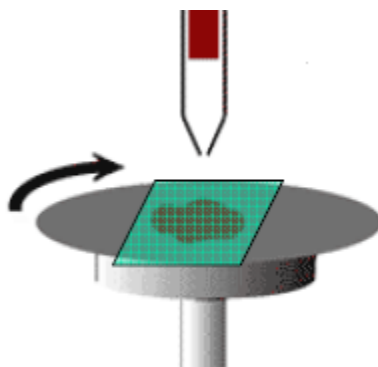


Figure II. 15 Principe de base de la technique de revêtement par centrifugation

II.3.2.b) ii Le dépôt par évaporation sous vide

La méthode qui semble la plus adaptée au dépôt de petites molécules est celle du dépôt par évaporation sous vide. En effet, la centrifugation nécessite une certaine viscosité, difficile à obtenir avec des solutions à partir de petites molécules, alors que le dépôt par évaporation leur est totalement adaptée. Les avantages de cette technique sont :

- La possibilité de bien contrôler l'épaisseur du film.
- L'obtention de films très purs.
- Par contrôle du taux de déposition et de la température du substrat, cette technique permet d'atteindre un ordre très important dans la couche organique réalisée.

En fait, c'est cette technique qui est utilisée dans l'élaboration des transistors qui ont conduit aux meilleures performances en termes de mobilité car elle permet d'obtenir de bons

cristaux de pentacène. Toutefois, 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 [6].

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

Evaporation de petites molécules

Le dépôt des petites molécules par évaporation sous vide est réalisé dans un bâti dédié à ce type d'application. Sa constitution autorise le dépôt in situ de quatre matériaux organiques par effet Joule. Le système est classiquement équipé d'une unité de pompage constituée d'une pompe à palette primaire et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 2.10^{-4} Pa. Le chauffage des sources à effet Joule est assuré par des alimentations continues afin de contrôler précisément la vitesse de dépôt. Pour éviter toute pollution, chaque matériau organique dispose d'un creuset qui lui est exclusivement attribué. Une balance à quartz mesure les vitesses et épaisseurs déposées.

Pratiquement l'évaporation des matériaux organiques nécessite une rampe de montée en température lente, comparativement aux métaux.

Nous imposons des vitesses de dépôt comprises entre 0,1 et 0,5nm/s. Tout comme pour les autres matériaux déposés par évaporation, une vitesse trop faible provoque l'inclusion d'impuretés dans le film et au contraire une vitesse trop rapide induit des défauts structuraux [8].

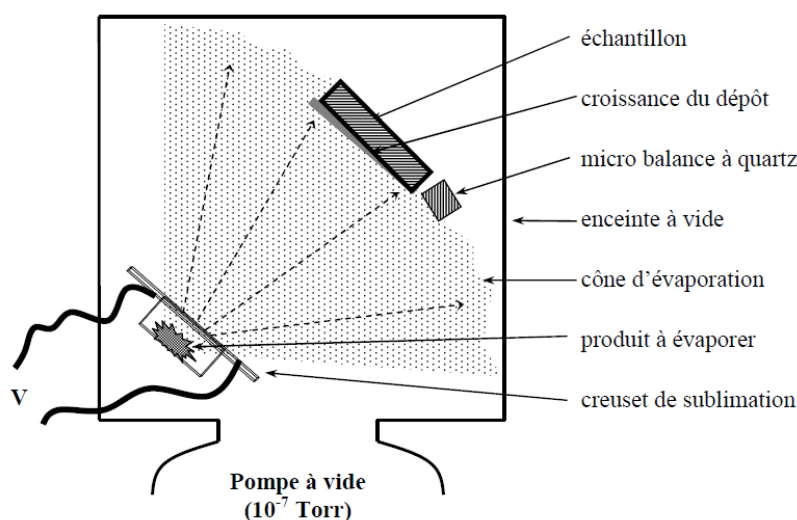


Figure II.16 : Procédé de dépôt par évaporation.

II.3.2.c) Evaporation sous vide de la cathode

La cathode est déposée par la **sublimation thermique sous vide d'un métal** au travers d'un masque. Pour cela on utilise un évaporateur par exemple un Auto 306 de Boc Edwards (Figure II.17). Le principe consiste à faire chauffer un morceau de métal, dans un creuset en molybdène ou en tungstène, filament de tungstène..., par effet Joule, dans une enceinte où règne un vide secondaire de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-6} mbar. Le vide est assuré par une pompe à diffusion munie d'un piège à azote liquide pour éviter la montée d'huile dans l'enceinte. Le métal se sublime, ou se liquéfie puis s'évapore, pour se déposer sur le substrat situé au dessus de la source (environ 20 cm). Il s'agit d'un dépôt assez **directif** permettant l'utilisation de masques. Les atomes se condensent sur le substrat avec une vitesse relativement faible ce qui permet, à la différence de la pulvérisation cathodique, de faire des dépôts sur des couches minces organiques en **minimisant la pénétration du métal dans la couche**. Cependant, il n'est pas rare, dans certains cas, d'observer qu'il est préférable de déposer l'organique sur le métal plutôt que le métal sur l'organique.

L'aluminium est évaporé à partir de filaments de tungstène, le cuivre et l'or font appel à des creusets de molybdène. Le calcium utilisé ici se présente sous la forme de granulés

d'environ 1 mm de diamètre, stockés sous azote. Il est déposé à partir d'un creuset en molybdène.

L'épaisseur des couches déposées est contrôlée, in situ, par une balance à quartz piézoélectrique située à proximité des échantillons avec une précision de 0,1 nm. Comme celles des couches de polymère, les épaisseurs sont contrôlées ultérieurement par profilométrie.



Figure II.17 Photographie de l'évaporateur Edwards Auto 306

Les composants sont réalisés sur des lames au format 15*15 mm² et gravés sur environ un tiers de leur surface. Le masque utilisé délimite la cathode selon une fente arrondie de 2 mm de large et 7 mm de long. Il est ainsi possible de former jusqu'à quatre diodes identiques par lame, de surface active 10 mm² environ [5].

II.3.2.e) Les contacts électriques

Pour prendre les contacts électriques sur les OLEDs, un micromanipulateur sous pointes (Karl Suss) est utilisé. Celui-ci est muni de pointes métalliques que l'on pose sur les électrodes de la diode à tester (Figure II.18). Pour les mesures électro-optiques en fonction de la température, nous utilisons une **enceinte cryostatique** permettant de descendre à la température de l'azote liquide. Elle est composée d'un doigt froid sur lequel est fixé le composant avec de la laque d'argent pour obtenir un bon contact thermique, de deux sondes de température dont l'une est fixée à proximité du composant, et d'un four permettant de chauffer à environ 200°C. L'intérieur de l'enceinte est sous vide pour éviter toute

condensation d'eau lors des descentes en température et aussi pour limiter les transferts de chaleur avec l'extérieur. Le système est relié à un régulateur de température. Dans ce montage, les contacts électriques sont pris avec deux fils métalliques collés à la laque d'argent sur les électrodes [5].

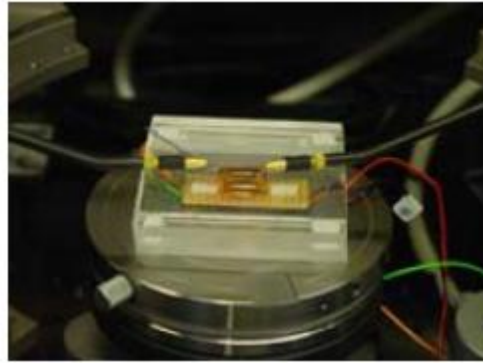


Figure II.18 Photographie d'un échantillon sous pointes

II.3.2.f) 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 [5].



Figure II.19 Photographie de la boîte à gants à atmosphère d'azote

Par conséquent, les composants sont testés dans une boîte à gants à atmosphère d'azote contrôlée (Figure II.19), 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 [5].

II.4 Caractérisations optoélectroniques des diodes électroluminescentes organiques

Après la réalisation des diodes électroluminescentes organiques, il faut effectuer leurs caractérisations optoélectroniques. Elles permettent de vérifier le bon fonctionnement des diodes et également de comparer les différents résultats obtenus selon les améliorations apportées aux structures. Il existe plusieurs types de caractérisations optoélectroniques :

- La mesure du courant (I) au sein des diodes en fonction de la tension (V) qui leur est appliquée : $I = f(V)$.
- La mesure de la luminance (L) des diodes en fonction du courant (I) qui leur est appliquée :
 $L = f(I)$.
- La mesure du spectre d'électroluminescence des diodes.
- Le calcul du rendement (η) lumineux et du rendement quantique externe des diodes en fonction de la tension (V) qui leur est appliquée : $\eta = f(V)$ et $\eta_{\text{ext}} = f(V)$.

II.4.1 Caractéristiques courant - tension :

La Figure II.20. Montre le tracé $I(V)$ d'une diode OLED. ITO est polarisé positivement et Al est polarisé négativement. On augmente pas à pas la tension appliquée à l'échantillon, toutes les diodes sont caractérisées par une tension qui correspond au seuil de tension à partir duquel la diode devient passante. Cette tension directe est généralement notée V_s tension de seuil, elle caractérise toutes les diodes et donc aussi les OLED. Le courant croît ensuite en fonction de la tension selon une loi linéaire.

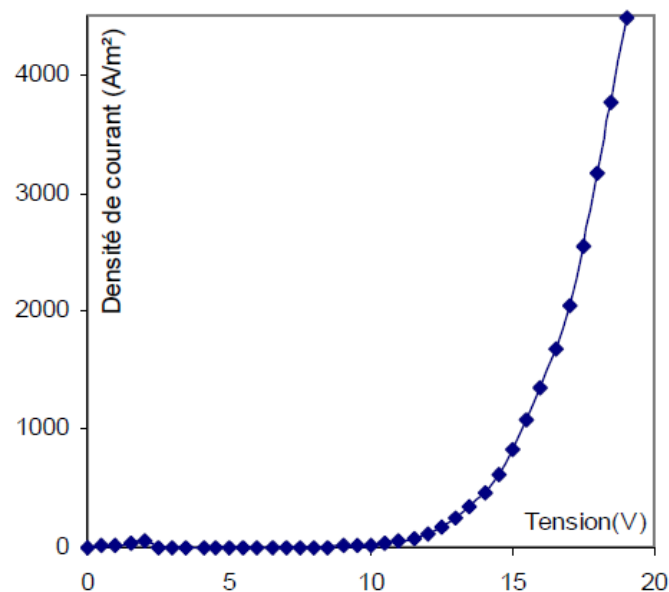


Figure II.20 Caractéristique courant -tension [18]

La courbe indique qu'à une certaine tension la diode devient passante et à partir de cette tension on remarque une augmentation brutale du courant. Cela signifie qu'il faut une tension minimale pour qu'une diode organique fonctionne.

II.4.2 Caractéristiques luminance - courant

La caractéristique luminance- courant est représentée sur la figure II.21 le flux lumineux dépend directement du courant d'alimentation d'une OLED. La relation flux (courant) est concave et non linéaire, la non linéarité de la relation entre le flux lumineux et le

courant entraîne une baisse de l'efficacité d'une OLED lorsque le courant qui la parcourt augmente.

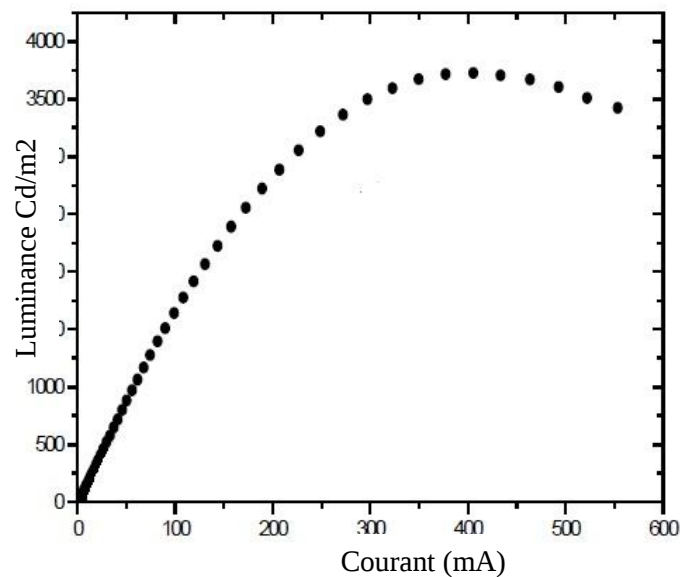


Figure II.21: Caractéristiques Luminance-Courant d'OLED

Chaque composant fabriqué est soumis à la mesure des deux caractéristiques simultanées courant-tension et luminance-courant. Les courbes I-V-L sont réalisées au moyen d'un micromanipulateur muni de deux pointes. Un analyseur de semi-conducteurs applique une tension aux bornes de la diode et mesure le courant produit. Une photodiode munie d'un amplificateur faible bruit Hamamatsu est placée face à l'OLED. L'intensité de la lumière reçue par le détecteur est exprimée en volts. La conversion en Cd/m^2 est obtenue par l'intermédiaire d'un luminance-mètre.

II.4.3 Rendement quantique :

Sur la Figure II.22, nous présentons le rendement d'électroluminescence en fonction de la tension. Les caractéristiques rendement-tension expriment la capacité d'une OLED à générer des photons pour une tension donnée. Le rendement est maximale pour l'OLED et à partir d'une certaine tension il commence à décroître.

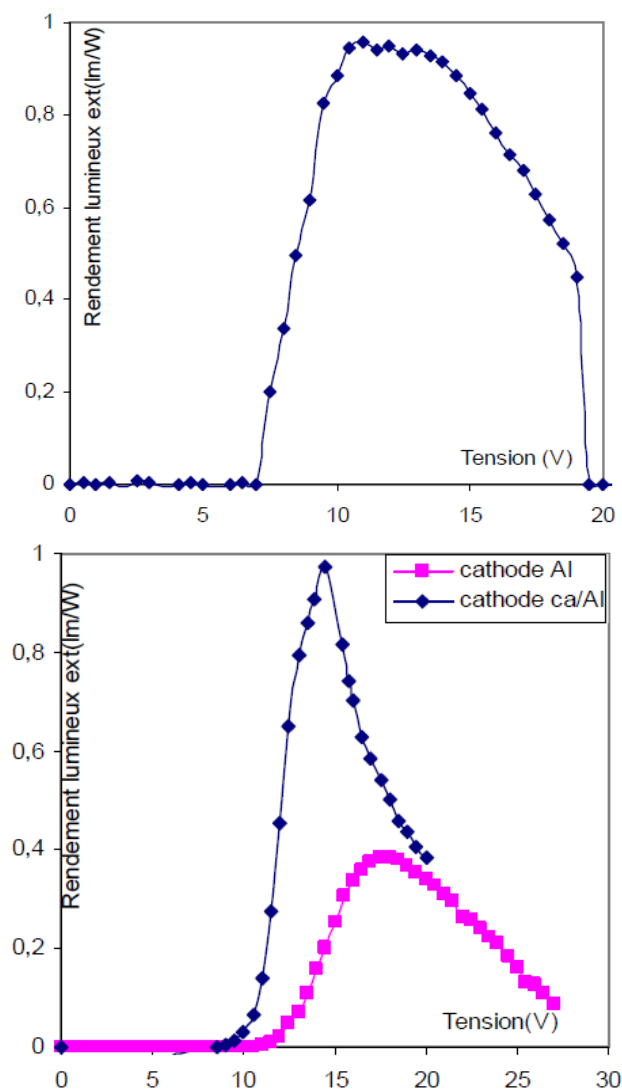


Figure. II.22 rendement quantique [18]

II.4.4 Spectres de photoluminescence

Pour avoir la couleur blanche, on utilise la technique des couleurs complémentaires. Pour obtenir du blanc à partir du bleu, nous avons donc choisi d'ajouter du jaune, qui correspond à un mélange de vert et de rouge dans la synthèse additive des couleurs. Parmi les émetteurs jaunes fluorescents, le Rubrène, dont le spectre lumineux est représenté sur la figure II. 23

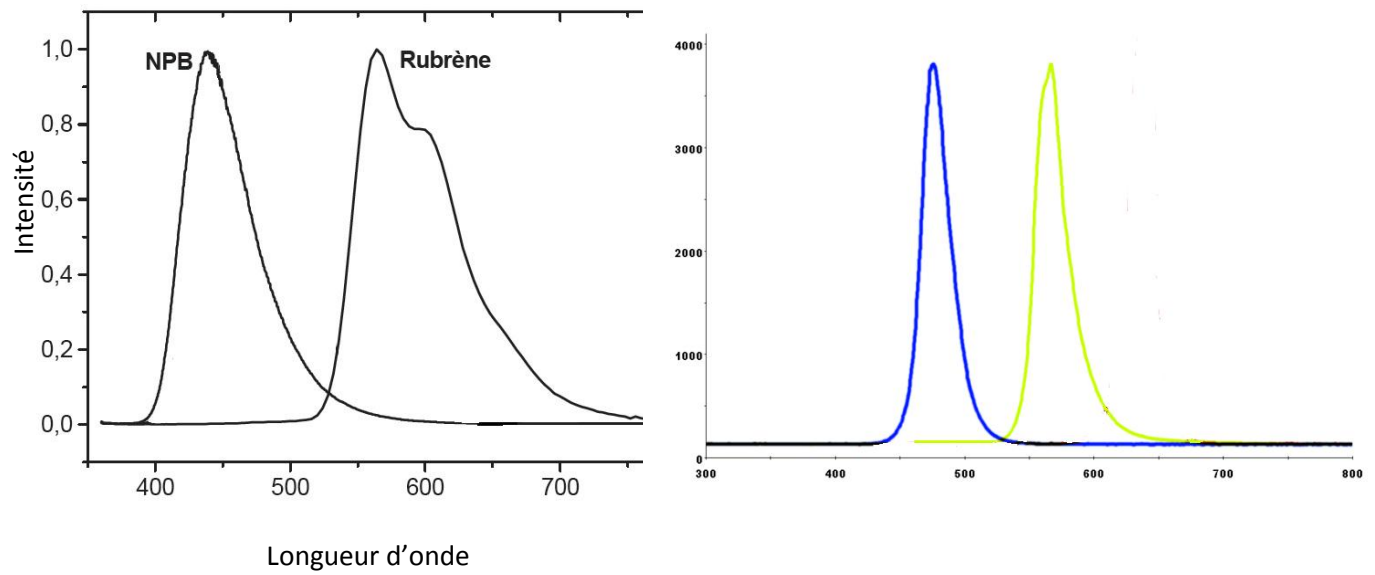


Figure II.23 Spectre électroluminescence de l'OLED blanche

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit dans un premier temps les propriétés des diodes électroluminescentes organiques blanches puis nous avons présenté les méthodes d'obtention de la lumière blanche. Dans un deuxième temps nous avons décrit les techniques de fabrications des OLEDs, avec la structure de la diode électroluminescente organique blanche, et les matériaux utilisés, puis présenté la caractérisation optoélectronique d'une OLED blanche.

Bibliographie chapitre II

BIBLIOGRAPHIE

- [01] H. Choukri - thèse de doctorat « Contrôle de la couleur d'émission d'une OLED multicouche via la diffusion des excitons », Université Paris 13 - 2008.
- [02] M.N. Kamalasanan, R. Srivastava, G. Chauhan, A. Kumar, P. Tayagi and, A. Kumar « Organic light emitting diode for white light emission » 2010.
- [03] <http://www.umich.edu/~ocm/tools/linear.html>.
- [04] Ph. Taillepierre – thèse de doctorat « Diodes Electroluminescentes organiques :Etudes des Efficacités Lumineuses et du Traitement Ionique des Electrodes pour l'Amélioration du Vieillissement », Université de Limoges 2006
- [05] G. Wantz – thèse de doctorat « Elaboration, caractérisation et optimisation de diodes électroluminescentes a base de polymères conjugués », Université de Bordeaux I - 2004
- [06] J. Ballet – thèse de doctorat « contribution a la réalisation de composants électroniques organiques a base de poly (3-octylthiophene) », Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006
- [07] H. Bensouyad, thèse de Doctorat, « élaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées de dioxyde de titane (TiO_2) dopées et non dopées avec le ZrO_2 et le ZnO obtenues par voie sol-gel. », Université Mentouri-Constantine, 2011
- [08] LAKHDAR TOUMI Abderrahmane – thèse de magistère « Elaboration et caractérisation des couches minces originales pour les applications aux cellules solaires», Université d'Oran Es-Senia Faculté Des Sciences-
- [09] F. HADJERSI – thèse de magistère « Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit », Université Ferhat Abbas de Sétif – 2011.

Chapitre III:

***Simulation numérique sous
COMSOL Multiphysics et
interprétation des résultats***

III.1 Introduction

La simulation numérique est devenue un élément indispensable dans les domaines des sciences et de l'ingénierie. Elle permet de comprendre et de modéliser le fonctionnement des systèmes réels.

Aujourd'hui une large gamme d'outils numériques est disponible. Elle repose sur la mise en œuvre des modèles théoriques utilisant différents outils mathématiques dont la technique des éléments finis. La simulation numérique permet d'étudier le fonctionnement et les propriétés d'un système modélisé ainsi qu'à en prédire son évolution.

Il est très intéressant d'avoir un environnement de simulation qui inclut la possibilité d'ajouter différents phénomènes physiques au modèle étudié. C'est dans cette philosophie que Comsol Multiphysics a été développé. C'est un logiciel de calcul numérique par éléments finis modulaire permettant de modéliser une grande variété de phénomènes physiques caractérisant un problème réel. Il sera également un outil de conception grâce à son aptitude à gérer les géométries 3D complexes [1].

Parmi les méthodes utilisées pour la génération de la lumière blanche on trouve la combinaison du bleu et le jaune, pour cela on utilise deux couches émettrices, le NBP pour la génération du bleu, et le rubrene pour la génération du jaune.

Dans ce chapitre, Nous définissons, dans un premier temps, la structure à simuler ainsi que les différentes couches constituant le dispositif, les paramètres utilisés. Ces paramètres sont choisis selon les moyens technologiques utilisés dans la réalisation des LED Organiques. Nous présentons ensuite les résultats obtenus de la simulation numérique, sous COMSOL Multiphysics.

III.2 Structure étudiée

Dans notre travail la structure étudiée est une LED organique multicouches qui est représentée par la figure III.1. La configuration du dispositif est ITO / N, N0-bis- (1-naphtyl) - N, N0-biphényl-biphényl-1,10-diamine 4,40 (NPB) (40 nm) / Rubrène (1.5 nm) / NPB (15 nm) / 2,9-diméthyl-4,7- diphényl-1,10-phénanthroline (BCP) (35 nm) / Mg: Ag (100 nm, le rapport de Mg à

Ag est de 10: 1), NPB couche de transport de trous (HTL), Rubrene couche émettrice, NPB couche émettrice et. BCP Couche de transport d'électrons (ETL) et blocage de trous (HBL) et blocage des excitons [3] .

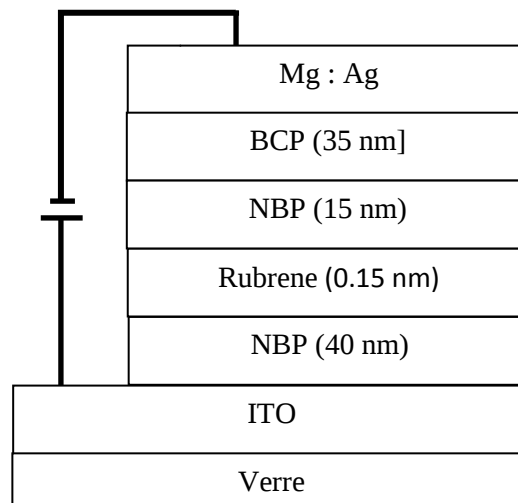


Figure III.1 Schéma du diapositif étudié

III.3 COMSOL Multiphysics :

III.3.1 Modules

COMSOL possède différents modules physiques, parmi lesquels on trouve la mécanique des fluides, le transfert thermique, l'électricité, l'électromagnétisme, la chimie, la mécanique des structures... Il est possible de combiner plusieurs phénomènes physiques lors d'une même simulation numérique : c'est un des points forts de ce logiciel [1]

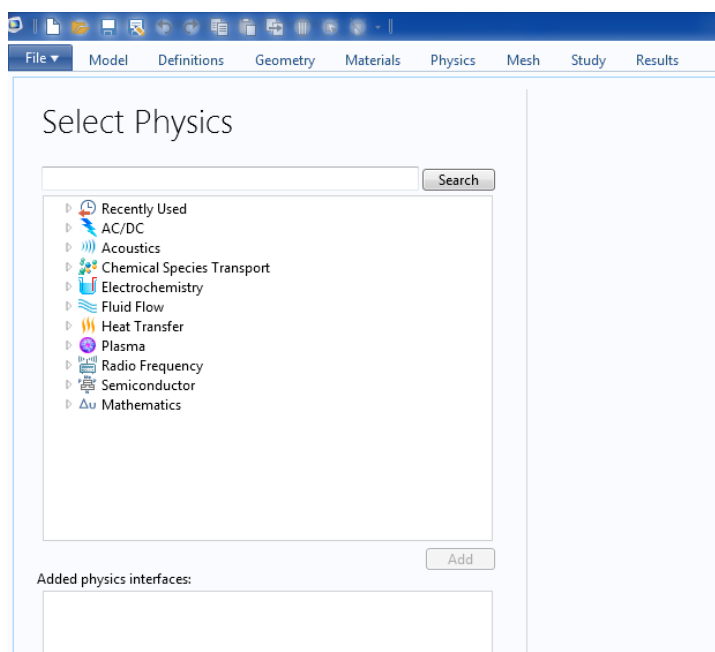


Figure III.2 : La fenêtre du Modèle Navigateur Structure

- AC/DC Module;
- Acoustiques Module;
- CAD Import Module;
- Chemical Engineering Module;
- Structural Mechanics Module;
- Earth Science Module.
- Heat Transfer Module.
- Material Library.
- MEMS Module.
- RF Module.

III.3.1.1 AC/AC Module

Le module AC / DC est utilisé pour simuler les champs électriques, magnétiques et électromagnétiques dans des applications statiques et à basse fréquence. Les applications typiques incluent des condensateurs, des inductances, des isolateurs, des bobines, des moteurs, actionneurs et capteurs, avec des outils dédiés pour extraire des paramètres tels que la résistance, la capacité, l'inductance, impédance, la force et le couple [2].

III.3.1.2 Acoustique Module

Le module acoustique est conçu spécifiquement pour ceux qui travaillent avec des appareils qui produisent, mesure, utilisent des ondes acoustiques. Les domaines d'application comprennent les haut-parleurs, des microphones, des appareils auditifs et des dispositifs de sonar, pour ne nommer que quelques-uns. Le contrôle du bruit peut être abordé dans la conception de silencieux, les barrières sonores, les bâtiments, et les applications de chambre acoustique [2].

III.3.1.3 CAD import Module

Le module d'importation CAO soutient l'importation d'une variété de formats de fichiers différents, y compris les formats Parasolid® et ACIS®, et les formats standard tels que STEP et

IGES. Ces formats de fichiers sont pris en charge par tous essentiellement des logiciels de CAO, et vous pouvez aisément importer vos fichiers dans COMSOL Multiphysics en enregistrant dans un de ces formats. En plus de cela, le module d'importation CAD vous permet d'importer les formats de fichiers natifs d'un certain nombre de systèmes de CAO, tels que l'Inventor, PTC® Creo® Parametric™, et SolidWorks® [3]

III.3.1.4 Module de génie chimique

Analyse CFD et masse et bilans d'énergie couplée à la cinétique des réactions chimiques. Intègre une multitude de modèles d'application pour le domaine des transports, y compris les phénomènes de transport ionique et la diffusion multi composant [2].

III.3.1.5 Module des sciences de la Terre

Modèles simples et processus couplés à des phénomènes géologiques et environnementaux en particulier autour de la surface. Idéal pour les milieux poreux couplés à d'autres flux tels que la physique Poroelasticity [2].

III.3.1.6 Module transfert de chaleur

Composé d'application avancée de l'analyse des modes de transfert de chaleur par conduction, convection et rayonnement. Utilisés pour applications industrielles comme l'électronique de refroidissement et l'ingénierie de processus [2].

III.3.1.7 Matériel Bibliothèque

La bibliothèque contient des données pour 2500 matériaux - y compris les éléments, des minéraux, des alliages métalliques, isolants thermiques, les semi-conducteurs et des matériaux piézoélectriques [2].

III.3.1.8 Module MEMS

Représente les processus couplés en micro électromécaniques et dispositifs micro fluidiques. Multi-physiques Incorpore à des Couplages spécifiques pour des applications telles que électromotrice débit, film d'amortissement, piézo-électricité et fluide-structure interaction [2].

III.3.1.9 Module RF

Caractérise les champs électromagnétiques, les courants et les vagues pour les RF, micro-ondes, optiques et autres dispositifs à haute fréquence. Permet de vastes post-traitements tels que les analyses en champ lointain [2].

III.3.1.10 Module Mécanique des structures

Effectue les analyses classiques des déformations avec Multi Physiques capacités. Comprend des modèles non linéaires, grandes déformations et des capacités de contact [2].

III.4. L'interface utilisateur de COMSOL

L'interface de COMSOL peut être séparée en quatre parties. À gauche, on retrouve le Model Builder. La colonne directement à droite comporte les options relatives à ce qui est sélectionné dans le Model, et les paramètres initiaux de la simulation, la fenêtre d'affichage graphique (Graphics) permet de visualiser la géométrie, le maillage ou les résultats, la fenêtre permettant de visualiser les messages d'erreurs, le progrès des simulations [5].

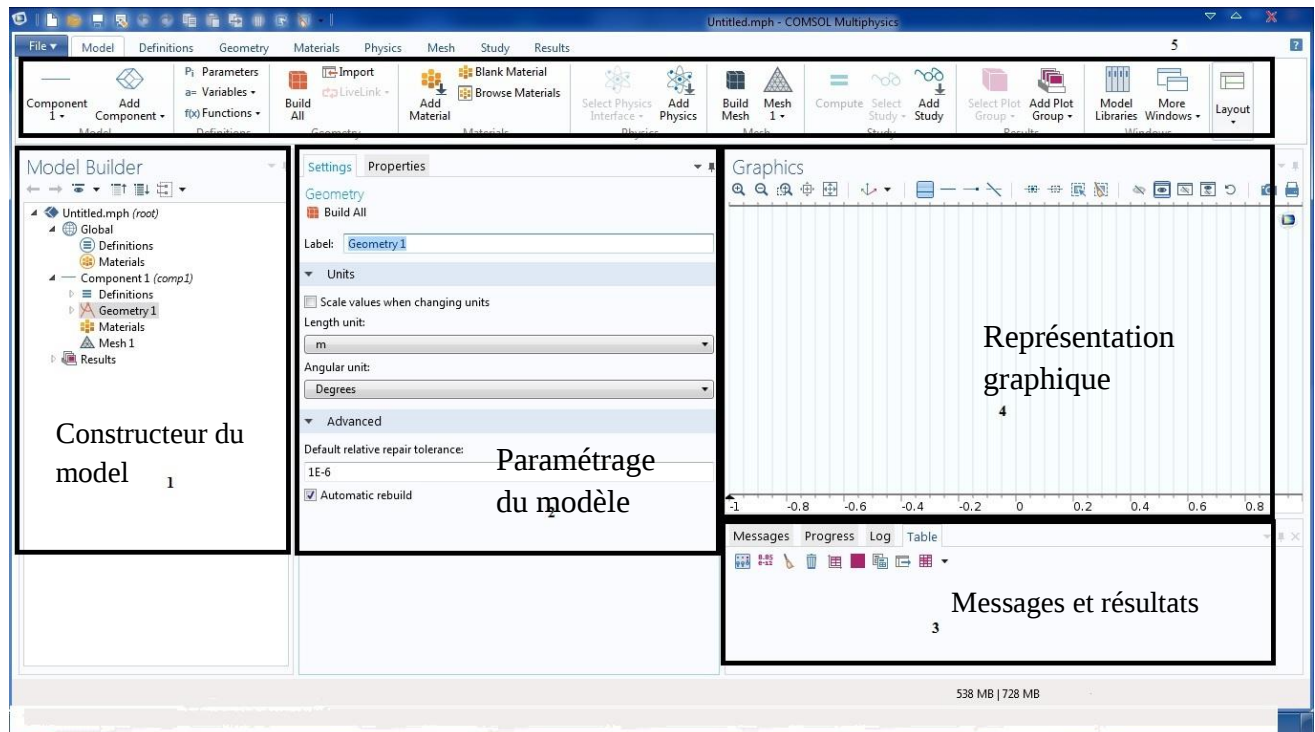


Figure III.3: Interface utilisateur de COMSOL 5.0

III.4.1. Prise en main du logiciel:

Le processus de modélisation et de simulation numérique sous Comsol Multiphysics implique plusieurs étapes

- La définition globale des paramètres et des variables liées au modèle.
- La définition de sa géométrie.
- La prise en compte des différents phénomènes physiques qui peuvent exister dans le problème considéré.
- La résolution du problème à l'aide d'un des différents solveurs.
- La visualisation des résultats.

Lors du lancement de COMSOL, l'assistant Modèle (Model Wizard) permet de définir toutes les étapes de la modélisation brièvement évoquées ci-dessus. Ces étapes sont les suivantes :

- Exécutez l'Assistant Modèle ce qui implique de choisir le système de coordonnées pour le modèle, la physique pertinente au problème, et le type d'études que l'on souhaite effectuer (stationnaire ou en fonction du temps).
- Définir les paramètres, les équations et les variables pertinentes pour le modèle (dans le répertoire Définitions Globales).
- Définir la géométrie du modèle (Geometry).
- Sélectionnez le ou les matériaux adéquats du modèle dans le répertoire (Materials).
- Choisir les conditions initiales et aux limites de votre modèle pour chaque physique utilisée.
- Choisir la taille des éléments à utiliser pour le maillage ainsi que les différents types de maillage qui existent.
- Régler les paramètres du solveur et lancer les calculs dans le répertoire études (Study).
- Afficher les résultats souhaités de la manière la plus significative dans le répertoire résultat (Result).

III.4.2. Chargement du logiciel

Pour lancer le logiciel, double-cliquez sur l'icône COMSOL sur le bureau, qui vous mènera à la fenêtre Nouveau avec deux options pour la création d'un nouveau modèle: l'assistant de modèle ou Modèle Blanc [4].

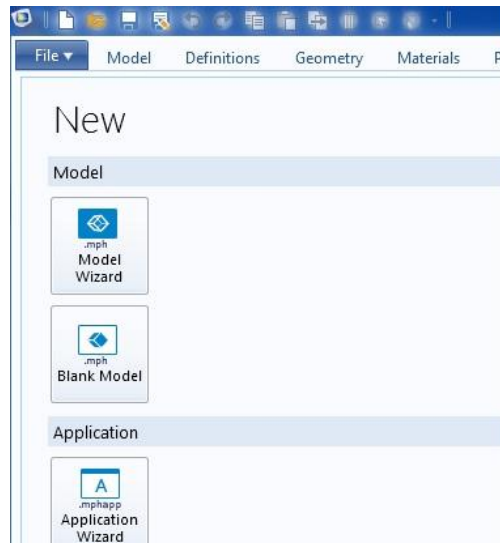


Figure III.3 : démarrage du logiciel

III.4.3 Choix du mode d'application

Le model Wizard nous guidera à travers les premières étapes de la création d'un modèle, la fenêtre suivante nous permet de sélectionner la dimension de l'espace de modélisation, comme nous allons traiter les caractéristiques d'une OLED blanche, nous avons choisi de travailler en une seule dimension. Après le choix de la dimension, on ajoute le physique appropriée, dans notre cas c'est le semi-conducteur ensuite on choisit l'étude dans la quelle on va faire la simulation [1].

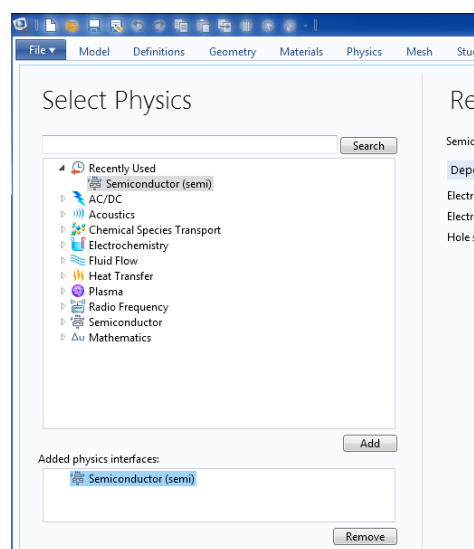


Figure III.4 : Interface du physique approprié (Semi-conducteur)

III.4.4 Définition de la géométrie

Une fois le mode choisi, l'interface graphique s'ouvre. On doit d'abord commencer par déterminer la géométrie du problème qui définit concrètement l'espace où l'on doit résoudre notre problème, la figure ci-contre montre l'interface de travail qui nous permet d'obtenir la géométrie voulue et les équations

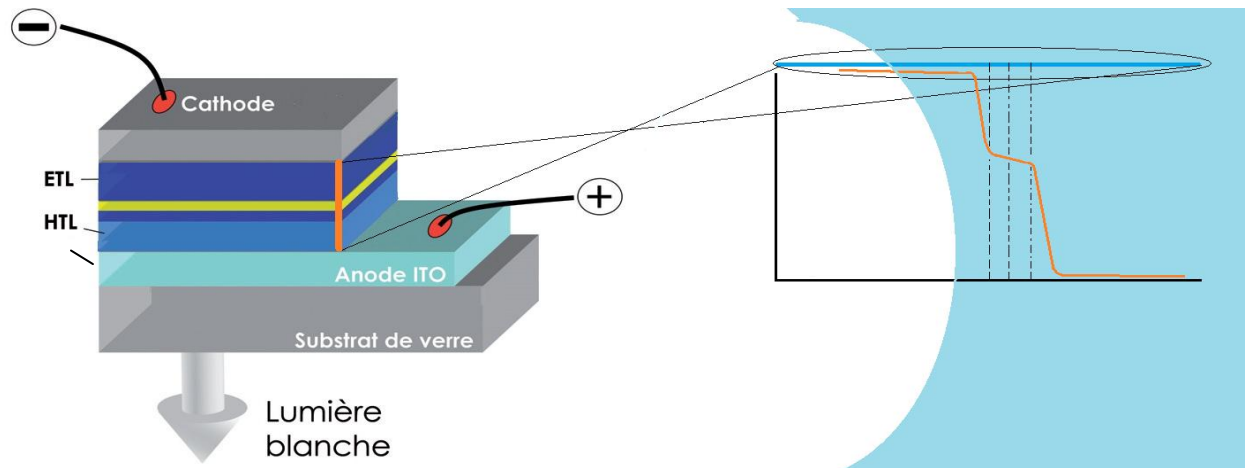


Figure III.3 structure D'OLED blanche à simuler

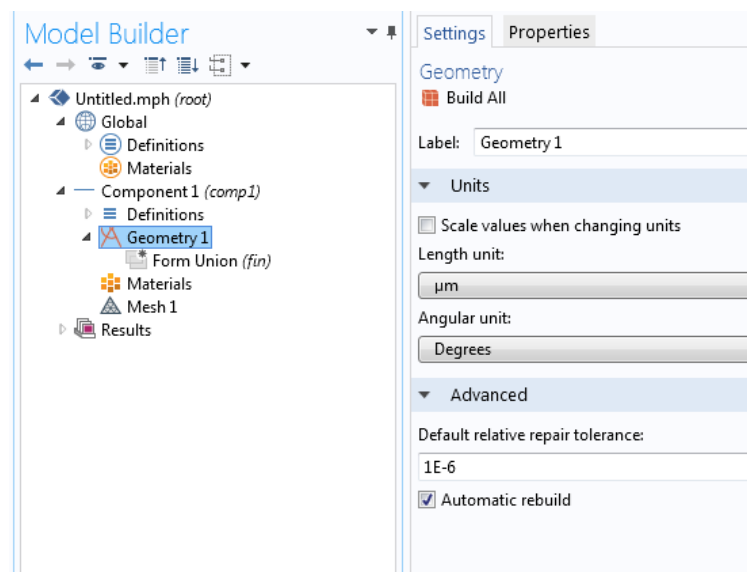


Figure III.4 : Interface de la géométrie de la structure

Afin de faciliter d'éventuelles modifications du modèle existant, il est préférable de regrouper tous les paramètres constants dans le tableau Constants accessible à partir du menu Options. Lorsque l'on remplit les différents champs par exemple le coefficient d'absorption d'un matériau on utilise alors les noms des paramètres au lieu de leurs valeurs. Cela permet, lorsque l'on souhaite changer la valeur d'un paramètre, de faire une seule fois la modification dans le tableau

Constants au lieu de modifier la valeur dans chaque fenêtre où le paramètre apparaît, au risque d'en oublier.

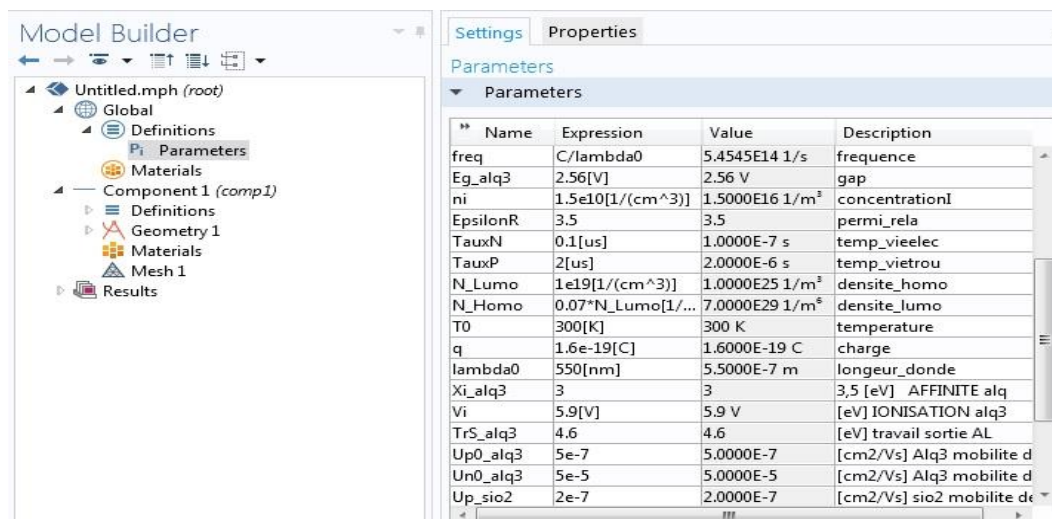


Figure III.5 : Domaine de paramétrage des constantes

III.4.5. Matériaux

Une large gamme de matériaux est disponible sur COMSOL, aussi le logiciel offre la possibilité de créer un matériau en lui associant toutes les caractéristiques et les propriétés nécessaires disponible dans la littérature.

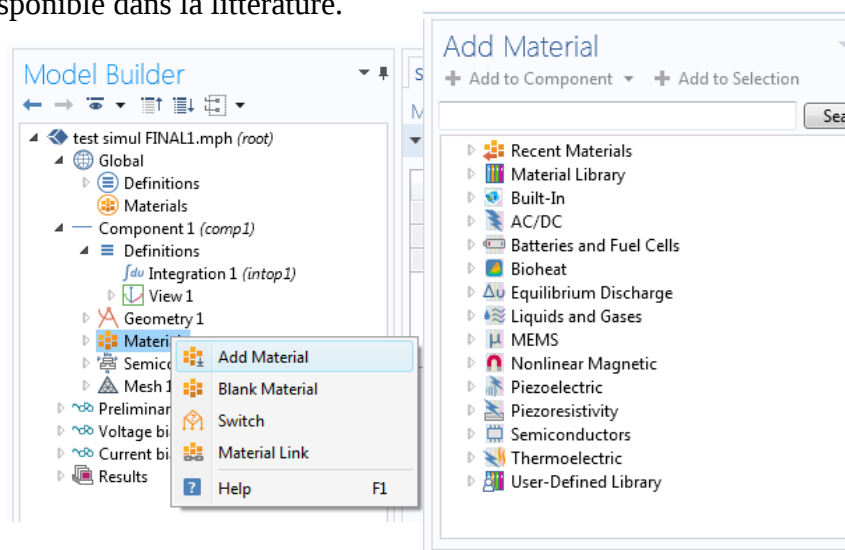


Figure III.6 : Domaine choix et création des matériaux

III.4.6. Propriété des matériaux

Le logiciel COMSOL permet de visualiser la propriété standard, optique, électrique, et mécanique du matériau, aussi on pourra ajouter aisément d'autres propriétés qui ne figurent pas dans le logiciel. La figure.III.7, montre l'interface des propriétés de chaque matériau :

▼ Contenus matériau					
	Propriété	Nom	Valeur	Unité	Groupe de propriétés
✓	Permittivité relative	epsilon _r	3.1	1	Basic
✓	Bande interdite	E _{g0}	E _{g_Rub}	V	Matériau semi-conducteur
✓	Affinité électronique	chi ₀	4.6[V]	V	Matériau semi-conducteur
✓	Densité efficace d'états, bande d...	N _v	(T/1[K]) ^{...}	1/m ³	Matériau semi-conducteur
✓	Densité efficace d'états, bande d...	N _c	(T/1[K]) ^{...}	1/m ³	Matériau semi-conducteur
✓	Mobilité électronique	mu _n	1000[cm...	m ² /(V.s)	Matériau semi-conducteur
✓	Mobilité des trous	mu _p	350[cm^...	m ² /(V.s)	Matériau semi-conducteur
✓	Facteur de recombinaison d'Aug...	C _n	1.7e-30[c...	m ⁶ /s	Recombinaison d'Auger
✓	Facteur de recombinaison d'Aug...	C _p	1.7e-30[c...	m ⁶ /s	Recombinaison d'Auger
✓	Durée de vie des électrons, SRH	tau _n	1e-8	s	Recombinaison Shockley-R...
✓	Durée de vie des trous, SRH	tau _p	1e-8	s	Recombinaison Shockley-R...
	Conductivité thermique	k	130[W/(...	W/(m.K)	Basic
	Masse volumique	rho	6070[kg/...	kg/m ³	Basic
	Capacité calorifique à pression c...	C _p	490[J/(kg...	J/(kg.K)	Basic

Figure III.7 : les propriétés du matériau

III.4.7 Maillage (MESH):

Le maillage divise la structure simulée en petites cellules pour pouvoir résoudre les équations fondamentales numériquement. L'élément de maille utilisé est la distribution. Pour assurer une bonne précision lors de la simulation, il faut avoir le maillage le plus fin possible. Par contre, si le maillage est très fin, le temps de calcul est très élevé, car il y a plus d'éléments à calculer. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre le temps et la précision [1] Figure III.8.

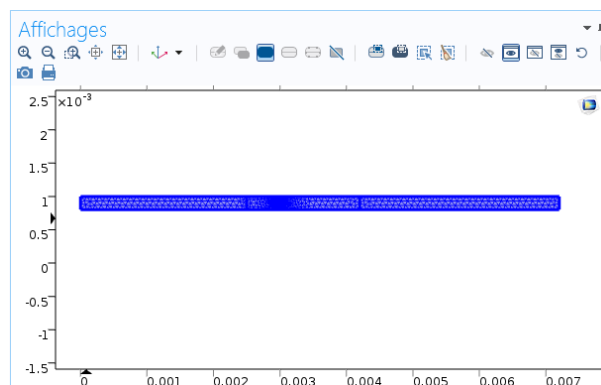


Figure III.8 : Exemple d'une représentation du maillage d'une OLED BLANCHE

Pour réaliser notre simulation il faut introduire les différents paramètres nécessaires tels que les constantes physiques et diélectriques pour les matériaux, comme la perméabilité relative et la permittivité relative des couches constituant le dispositif comme le montre le tableau- III-1

Parametres	Description
Xi_Rub=3.1	AFFINITE Rub
Xi_BCP= 3.2	AFFINITE BCP
Xi_NPB=2.4	AFFINITE NPB
$Eg_Rub = ((h_const * c_const) / 450[nm]) / (1.6e-19[C])$	gap Rubrene
$Eg_NBP = ((h_const * c_const) / 590[nm]) / (1.6e-19[C])$	gap NBP
$A_cross = 6.1 \text{ mm}^2$	Cross sectional area
$V_n = 0[V]$	n-contact voltage
$V_p = 0[V]$	p-contact voltage
$I_p = 1e-6 [A]$	p-contact current
$Cp = 1$	Continuation parameter
$\mu_n = 5e-8 [cm^2/Vs]$	mobilité des trous

$\mu_p = 5 \times 10^{-8} \text{ [cm}^2/\text{Vs}]$	mobilité des électrons
$\epsilon_r = 3.5$	permi_relative
$\tau_n = 0.1 \text{ [us]}$	temp_vie elec
$\tau_p = 2 \text{ [us]}$	temp_vie trou
$c = 3 \times 10^8 \text{ [m/s]}$	vitesse de lumiere
$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ [J/K]}$	constant_bolz
$h_{\text{plank}} = 6.626 \times 10^{-34}$, $\hbar_0 = h_{\text{const}}/(2 \times \pi)$	constant_plank , $\hbar$ without radians
$f_0 * c / \lambda_0$	frequence
$N_{\text{Lumo}} = 1 \times 10^{21} \text{ [1/(cm}^3\text{)]}$	densite_homo
$N_{\text{Homo}} = 1 \times 10^{21} \text{ [1/(cm}^3\text{)]}$	densite_lumo
$T_0 = 300 \text{ [K]}$	temperature
$\lambda_0 = 550 \text{ [nm]}$	longueur_donde
$h_{\text{dom}} = 10 \text{ [nm]}$	thikness
$w_{\text{dom1}} = 35 \text{ [nm]}$	with1(BCP)
$w_{\text{dom2}} = 15 \text{ [nm]}$	with2(NBP)
$w_{\text{dom3}} = 0.15 \text{ [nm]}$	with3(rubrene)
$w_{\text{dom4}} = 40 \text{ [nm]}$	with4(NBP)

Tableau III.1 paramètres des matériaux

III.5. Modélisation numérique

Nous avons lancé une simulation sous COMSOL de la diode électroluminescente organique (OLED) à base de deux couches émissive de lumière bleu et jaune (NBP et rubrene) et cela pour la génération de la lumière blanche. Nous avons utilisé le module semi-conducteur de la version 5.0 de COMSOL pour la résolution des équations semi-conducteur.

Les équations qu'il sera nécessaire de résoudre seront donc les suivantes:

III.5.1. Equations fondamentales de la physique des dispositifs semi-conducteurs

Des années de recherche dans le domaine de la physique des dispositifs à base des semi-conducteurs ont conduit à la réalisation d'un modèle mathématique. Ce modèle est capable d'opérer dans quasiment n'importe quel dispositif à base de semi-conducteurs. Il consiste en un ensemble fondamental d'équations qui rassemblent le potentiel électrostatique et les densités de porteurs de charge dans un domaine de simulation bien précis. Ces équations, qui sont résolues via des logiciels spécifiques de simulation des dispositifs à la base de semi-conducteurs, sont dérivées des équations de Maxwell. Elles sont principalement : L'équation de Poisson, les équations de continuité et les équations de transport. L'équation de Poisson lie les variations dans le potentiel électrostatique aux densités locales de charge. Les équations de continuité ou de transport décrivent le mode par lequel les densités d'électrons et des trous se comportent en fonction des processus de transport, de génération et de recombinaison.

III.5.1.1. Equation de Poisson

L'équation de Poisson s'exprime par :

$$\text{div}(\epsilon \nabla \psi) = -\rho. \quad \text{III.1}$$

Où ψ représente le potentiel électrostatique, ϵ la permittivité électrique ($\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$), ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r est la permittivité relative du matériau), ρ est la densité volumique nette de charges libres.

Le champ électrique est donné par la relation :

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

III.5.1.2 Equations de continuité

Les équations de continuité décrivent la vitesse de variation en fonction du temps des concentrations des porteurs. Les causes de la variation des concentrations des trous ou des électrons sont :

- les générations dues aux agents externes (qui sont souvent la création de paires électron-trou);
- les générations-recombinaisons internes;
- les phénomènes de transport (par la présence des courants de conduction ou diffusion).

Les équations de continuité s'expriment par :

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

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

G_n et G_p sont les taux de génération pour les électrons et les trous par des agents externes, 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.

III.5.1.3 Equations de transport

Dans le cas des hypothèses de base des équations de la physique des semi-conducteurs (le champ magnétique extérieur est nul, la température est uniforme dans toute la structure) les causes de l'apparition des courants électriques sont le champ électrique et le gradient des concentrations des porteurs de charge. Les courants déterminés par le champ électrique s'appellent courant du champ ou courant de drift, et les courants déterminés par le gradient de concentration des porteurs s'appellent courant de diffusion.

Dans le cas hors équilibre thermodynamique, nous définissons deux quasi-niveaux de Fermi, un pour les électrons et un pour les trous, Φ_n et Φ_p , qui expriment la modification de la probabilité d'occupation des états. Ainsi, les densités des courants des équations de continuité peuvent être approximées à l'aide de la théorie de transport de Boltzmann par le modèle de drift-diffusion.

Dans ce modèle, les densités de courants sont exprimées en fonction des quasi-niveaux de Fermi par les expressions :

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

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

Avec q est la charge électrique, μ_n et μ_p sont les mobilités des électrons et des trous. Les expressions pour les concentrations des électrons et des trous sont:

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

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

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.6 Simulation de l'OLED

III.6.1 Structure bande d'énergies :

D'après le diagramme des bandes d'énergie illustré par la figure.III.9, On observe quatre zones sur une bande qui prédéfinit les différentes couches du dispositif.

Pour expliquer plus en détail ci-dessus le phénomène EL, le diagramme des niveaux d'énergie du composant est affiché sur la Fig. III.9. On peut voir que, les électrons injectés à partir de la cathode dans la seconde couche NPB, rencontrent une barrière de 0,5 eV; la barrière d'énergie est relativement faible et un grand nombre d'électrons pourrait s'injecter facilement.

En revanche, la barrière d'énergie entre l'anode à la première couche NPB est 0,6 eV, qui est proche de la cathode.

Le transport de porteurs de charge a été affectée par le transporteur piégeage, tunnel, et sautillant dans le dispositif. les trous ont été injectés dans les couches émissives par sauts et le piégeage, tandis que les électrons sont injectés dans la couche émissive par sauts et tunnels.

Le procédé d'émission dans l' OLEDs blanche est le suivant : lorsque les trous sont injectés de la première couche NPB dans les couches émissives, la barrière d'énergie n'existe pas (figure III.9) . Malgré que la couche du rubrène est une couche ultramince avec une bonne propriété de piégeage des trous , elle ne pouvait pas piéger tous les trous injectés, par conséquent, certains trous pourrait sauter dans la deuxième couche NPB, mais ils ne pouvaient pas atteindre la cathode en raison d'une barrière de haute énergie 1.3 eV (HBL).

D'autre part, la barrière d'énergie est 0,8 eV lorsque les électrons sont injectés dans la deuxième couche NPB., l'injection d'électrons pourrait se produire même si elle est difficile par processus de saut. En cours de tunnel, les électrons ont été accumulés à l'interface de NPB/BCP couches qui ne pouvait pas sauter dans la couche émissive.

En raison des trous piégés dans le rubrène et les électrons accumulés dans la couche BCP, le champ électrique dans la deuxième couche N PB est élevé, ce qui est favorable pour les électrons à tunnel dans cette couche N PB et de combiner avec des trous. Donc le rubrène joue le rôle d'une couche émettrice de lumière jaune, et la seconde couche N PB est responsable de l'émission de la lumière bleu.

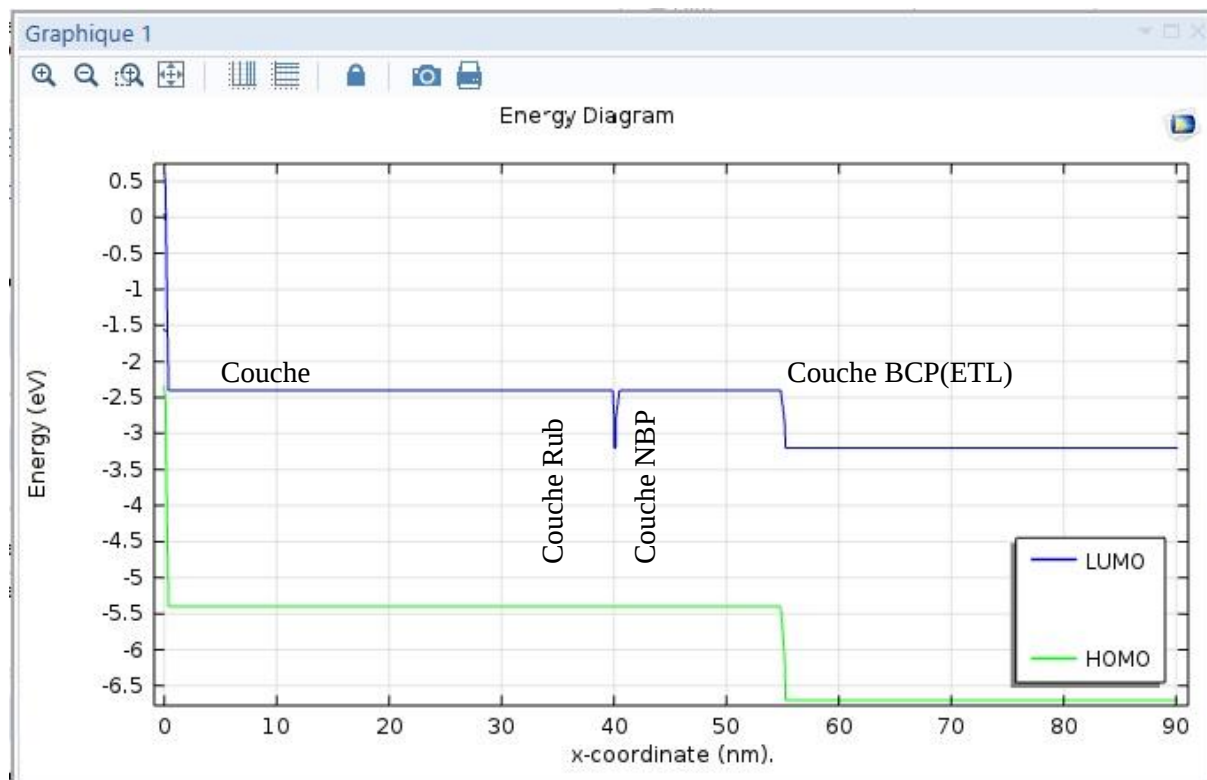


Figure III.9 : Structure des bandes d'énergie

II.6.2 Caractéristique courant tension :

La diode électroluminescente organique (OLED) est polarisée en directe, le courant circule de l'anode vers la cathode.

La caractéristique I-V nous indique qu'il est nécessaire d'alimenter une OLED avec une tension minimale pour que celle-ci émette de la lumière appelée tension seuil V_D . On observe une augmentation brusque du courant lorsque la tension V_D est atteinte, cette tension dépend essentiellement de l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur formant l'OLED.

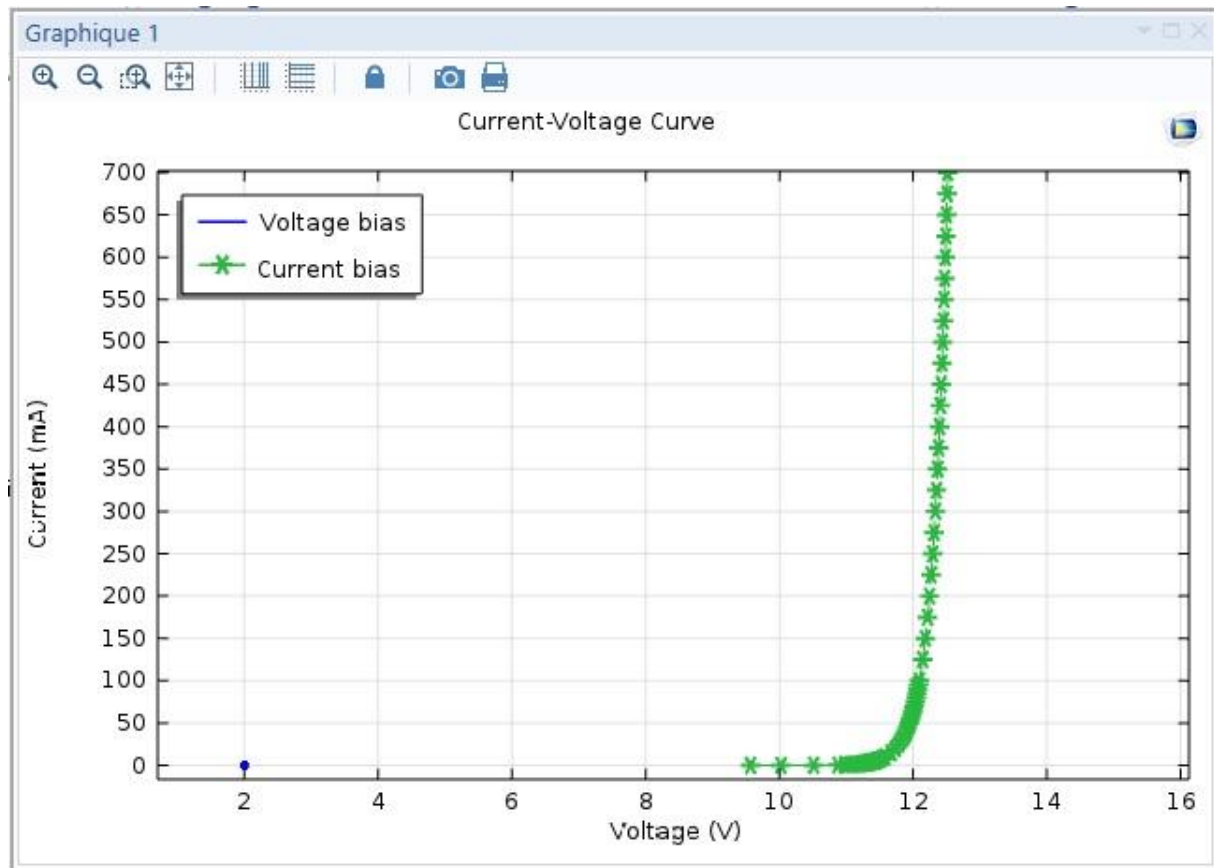


Figure III.10 : Caractéristique courant- tension

III.6.3 Caractéristique luminance -courant (L-I):

A partir de la courbe courante tension (I-V) nous pouvons tracer la caractéristique luminance - courant (L-I). On observe sur la figure une augmentation linéaire de la luminance en fonction du courant. Néanmoins, plusieurs travaux ont montré que l'augmentation du courant n'est souvent pas la meilleure solution pour augmenter l'efficacité de l'OLED, du fait de la non linéarité de la relation entre le flux lumineux et le courant. Elle entraîne une baisse de l'efficacité lumineuse d'une OLED lorsque le courant qui la parcourt est très grand, à cause de la grande chaleur dégagée qui n'est pas toujours contrôlable.

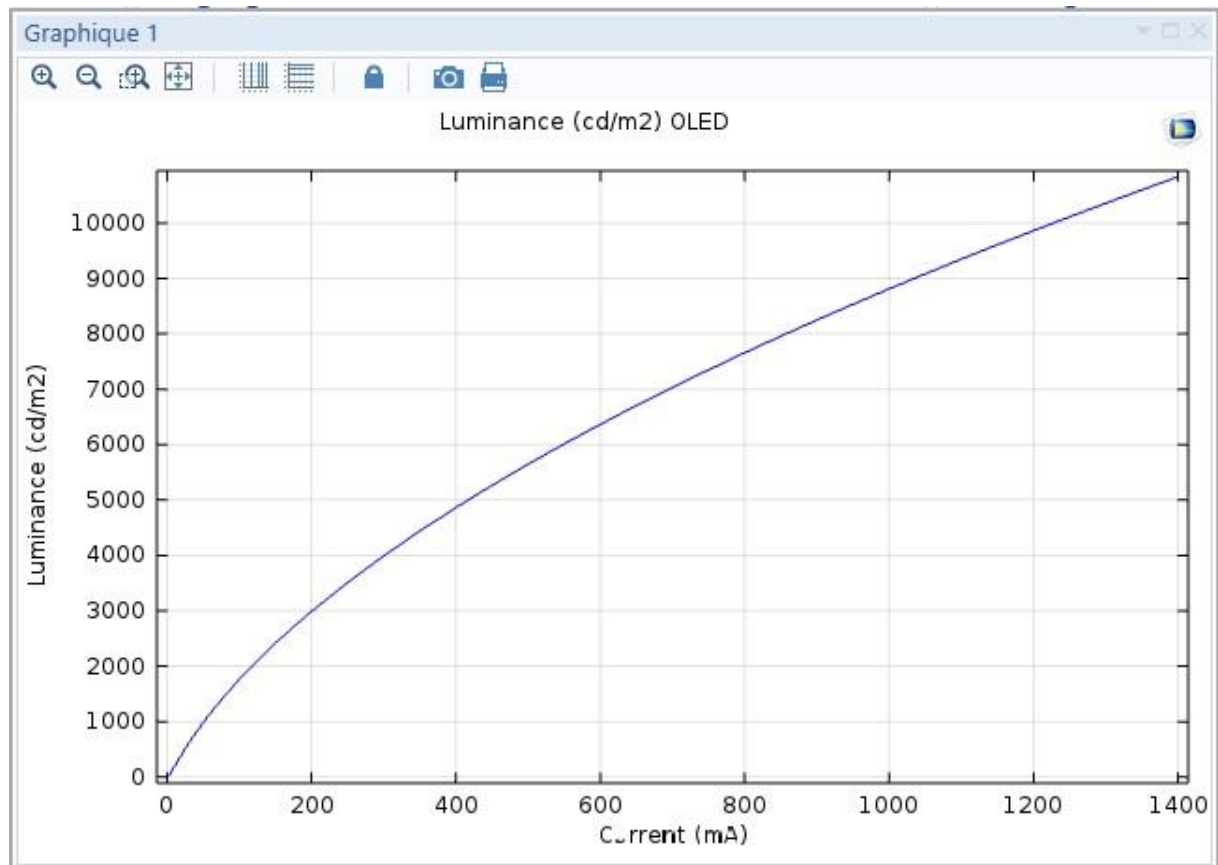


Figure III.11 Caractéristique luminance -courant

III.6.4 Spectre de la lumière émise

Le rayonnement émis par une diode électroluminescente n'est pas monochromatique mais il possède une distribution spectrale centrée sur la longueur d'onde la plus probable fixée par la largeur de la bande interdite E_g .

On observe sur la figure III.12 deux spectres lumineux correspondant aux longueurs d'ondes 430 nm et 560 nm de la lumière émise par les deux couches rubrene et NBP qui possède un gap de valeur respectivement 2.2 eV et 2.88 eV.

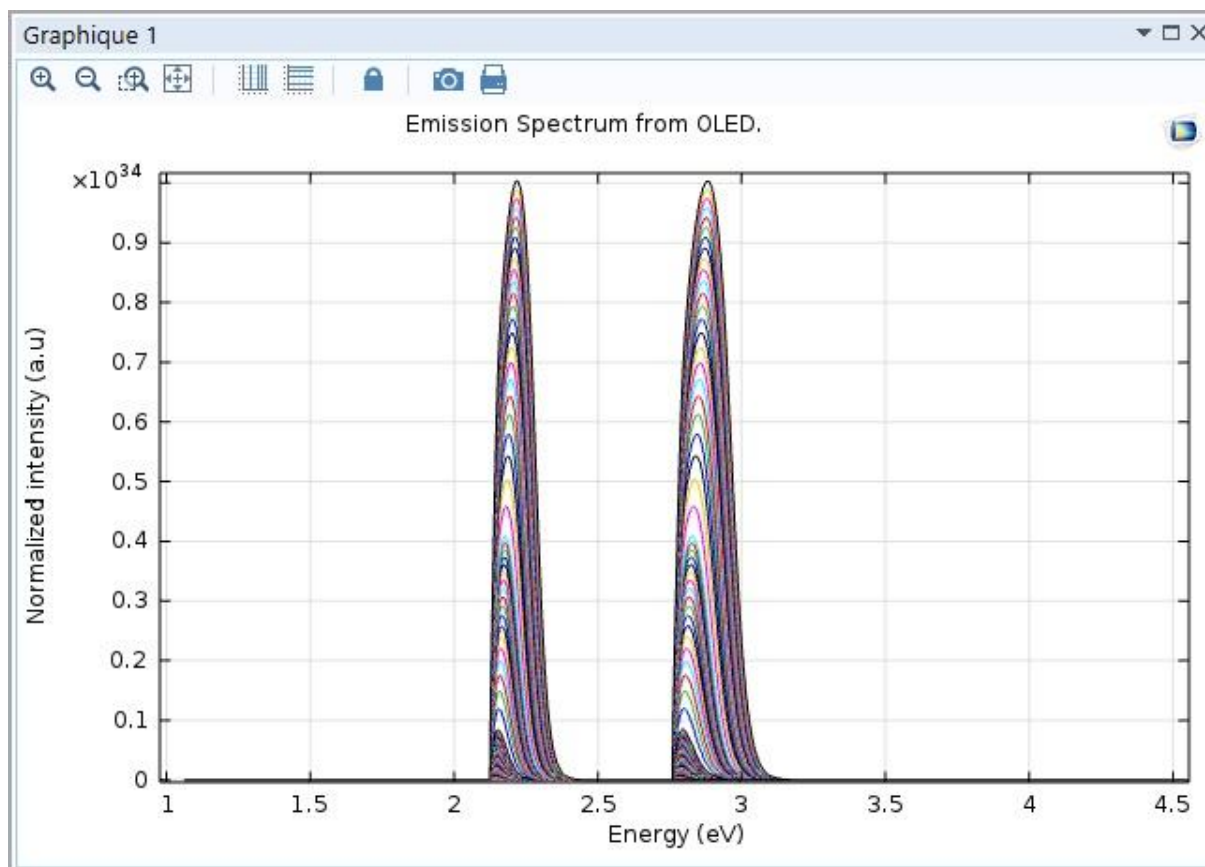


Figure III.12 Le spectre lumineux

III.6.5 Le rendement quantique :

La figure III.13 Montre le rendement quantique en fonction de la densité de courant. Il ya un pic dans la courbe du rendement pour les premières valeurs de la densité du courant (à 30 A cm^{-2}) et pour des densités supérieures à $\sim 100 \text{ A cm}^{-2}$ on observe une diminution rapide. Le rendement maximal est obtenu avec des courants appliqués dans l'intervalle de 10 à 30 mA.

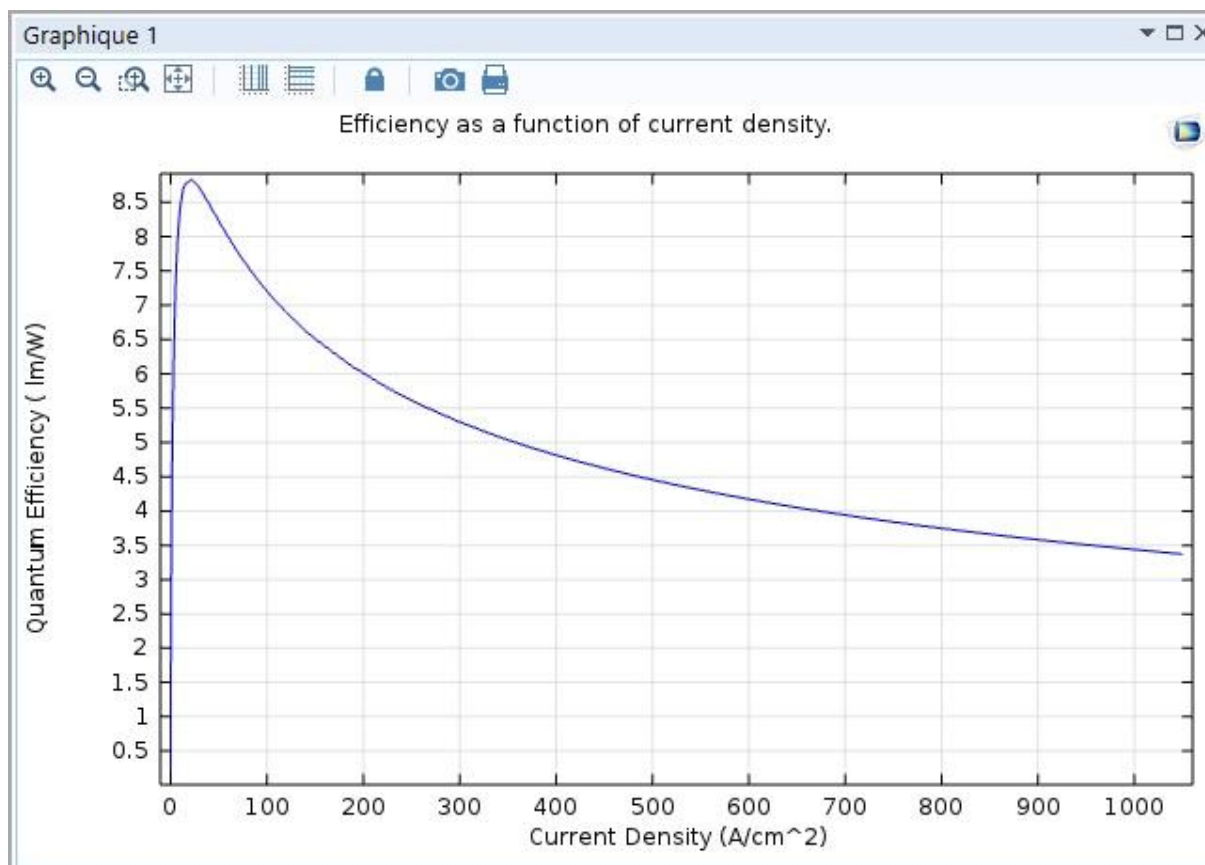


Figure III.13 Rendement quantique en fonction de la densité de courant

III.7 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l'utilisation du logiciel COMSOL et les différentes étapes de simulation, les équations utilisées par le logiciel. La simulation électrique de la diode électroluminescente organique en utilisant le l'outil de simulation COMSOL Multiphysics nous a permis d'extraire les caractéristique électriques (I-V, L-I) de la LED organique ainsi que d'autres caractéristiques comme l'intensité de spectre électroluminescent émis et le rendement lumineux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. Fekiri -master mepp -rapport de stage « Transferts de chaleur dans des éléments micro et nano structurés : Simulation et expérimentation par thermographie infrarouge et microscopie SThM », université de Lorraine.
- [2]M. Mesrouk - thèse magistère « Etude d'une électrode tri-couches à base de TCO/métal/TCO pour une cellule solaire organique», Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou 2013
- [3] <https://www.comsol.com/>
- [4] Introduction to COMSOL multiphysics 2015
- [5] Cours de Modélisation Numérique «Tutoriel COMSOL Multiphysics », École Polytechnique de Montréal.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le domaine de l'électronique organique connaît depuis quelques années un essor considérable grâce notamment à la possibilité de réaliser des dispositifs grande surface et sur substrats flexibles.

Les diodes électroluminescentes organiques représentent une grande importance pour la lumière du futur, elles sont devenues en très peu de temps des produits incontournables pour la création de la lumière blanche et une économie d'énergie conséquente comparativement aux composants utilisés jusqu'à présent, ceci tout en offrant de nouvelles possibilités de design pour des applications dans le domaine de l'éclairage.

Aujourd'hui, un des défis majeurs en électronique organique est de concevoir et élaborer des OLEDs avec une durée de vie importante avec des caractéristiques fiables.

Dans le cadre de notre travail nous avons commencé par une étude des matériaux organiques utilisés et/ou susceptibles de l'être, et montrer 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 où nous avons représenté les points importants de cette technologie à savoir : le principe de fonctionnement des différents types de OLED ainsi que leurs caractéristiques, la problématique de l'extraction de lumière et les méthodes d'obtention de la lumière blanche. Nous avons également étudié différentes techniques de fabrication des OLEDs avec les étapes correspondantes pour chacune de ces techniques.

En nous appuyant sur une étude bibliographique portant sur différentes structures des diodes électroluminescentes blanches, nous avons opté pour l'étude et la simulation dans le cadre des OLEDs blanches à base de la technique de deux couleurs complémentaires pour aboutir à la lumière blanche par un choix judicieux de matériaux permettant d'aboutir à cet objectif : le Rubrène qui permet l'émission de la lumière jaune, et le NBP pour la lumière bleue.

Conclusion générale

Ainsi la structure que nous avons simulée est une diode électroluminescente organique blanche à base de Rubrène et NBP comme couches émettrices du jaune et du bleu respectivement (couleur complémentaires) avec des épaisseurs 0.15 nm et 15 nm. Par ailleurs, un élément important à préciser est l'utilisation d'une deuxième couche de NBP pour le transport de trous (HTL) d'épaisseur 40 nm, ainsi qu'une couche BCP de 35nm pour le transport des électrons (ETL).

La simulation électrique de cette diode électroluminescente organique en utilisant l'outil de simulation COMSOL multiphysics 5.0 nous a permis d'extraire les caractéristiques électriques courant-tension et luminescence-courant de l'OLED ainsi que le rendement quantique et le spectre de la lumière émise.

En terme de perspectives, il nous paraît important de développer une manipulation expérimentale pour étudier le comportement de l'OLED simulée préalablement avec le simulateur COMSOL en faisant varier plusieurs paramètres tels que : l'épaisseur de la couche active, explorer la possibilité d'utiliser d'autres TCO, et étudier l'effet de la température sur les caractéristiques de cette OLED.