

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

**THESE DE DOCTORAT**

SPECIALITE : Physique

OPTION : Physique des matériaux et composants

Présentée par :

**Samira KHADIR**

Sujet :

**Effets des résonances plasmon de surface localisé sur les performances optiques et électriques des diodes électroluminescentes organiques**

Soutenue le 30 Octobre 2016 devant le jury composé de :

M. Mouloud BENAKKI	Professeur	UMMTO	Président
M. Omar LAMROUS	Professeur	UMMTO	Rapporteur
M. Azzedine BOUDRIOUA	Professeur	Univ. Paris XIII	Co-Rapporteur
M. Nordin FELIDJ	Professeur	Univ. Paris VII	Examineur
M. Hamid BOUZAR	Professeur	UMMTO	Examineur
M. Mahmoud CHAKAROUN	Maitre de conférences	Univ. Paris XIII	Invité



*A ma mère*

*A la mémoire de mon père*



# Remerciements

---

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration scientifique entre le Laboratoire de Physique des Laser (LPL) de l'université Paris 13 et le laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Tout le travail expérimental de cette thèse a été réalisé au sein du LPL à l'université Paris 13 dans le cadre d'un déplacement de longue durée rendu possible grâce à la bourse qui m'a été attribuée par le gouvernement algérien dans le cadre du Programme National Exceptionnel.

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde reconnaissance à mes directeurs de thèse Messieurs les Professeurs Omar Lamrous et Azzedine Boudrioua.

M. Lamrous, chef de l'équipe Modélisation et Optimisation des Systèmes Electromagnétiques (MOSE) à l'UMMTO, m'a accordé toute sa confiance et m'a soutenu sans aucune hésitation sur tous les plans depuis le début de cette thèse. Grâce à lui j'ai pu me lancer dans une belle aventure qui a duré 3 ans.

M. Boudrioua, chef de l'équipe Photonique Organique et Nanostructure (PON) de l'université Paris 13, m'a accueilli chaleureusement au sein de son équipe, m'a confié un travail original, riche et complexe, m'a fait sentir que je suis toujours capable de faire plus et mieux, m'a soutenu et aidé tout au long de mon séjour tant sur le plan scientifique que personnel. Sa disponibilité, ses conseils et ses qualités scientifiques et humaines ont rendu ma mission plus facile.

Je remercie M. Mouloud Benakki, Professeur à l'UMMTO pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je voudrais aussi remercier M. Nordin Félidj et M. Hamid Bouzar, Professeur à l'université Paris 7 et Professeur à l'UMMTO, respectivement, d'avoir pris le temps de lire et examiner ce manuscrit de thèse.

Mes remerciements vont également à M. Mahmoud Chakaroun, Maître de conférences à l'université Paris 13 qui a su, grâce à ses compétences, encadrer et suivre tout le travail expérimental réalisé dans le cadre de cette thèse. Je le remercie aussi pour les longues discussions scientifiques constructives que nous avons eues et d'avoir accepté l'invitation pour faire partie de mon jury de thèse. Travailler avec lui est vraiment un plaisir riche en enseignement et en bonne humeur.

De la même manière, je voudrais remercier M. Belkhir, Professeur à l'UMMTO, qui m'a initié à la technique de modélisation FDTD. Ses compétences, sa disponibilité et surtout sa modestie sont d'autant de qualités qui m'ont permis de travailler avec lui dans les meilleures conditions possibles.

J'exprime ma reconnaissance à tout le personnel de la Centrale de Proximité en Nanotechnologie de Paris Nord (C(PN)2) à leur tête son responsable le Professeur Alexis Fischer ainsi que les ingénieurs Jeanne Solard et Brice Adelin pour toutes les facilités et l'aide qu'ils m'ont apportées pour le travail en salle blanche.

Un grand merci pour tous les membres de l'équipe PON, anciens et nouveaux. En particulier, je remercie Roberto Fernandèz Garcia, ancien post-doc au sein de l'équipe de m'avoir initié à la technique de lithographie électronique et l'ancien doctorant Lei Zeng de m'avoir initié à la technique de caractérisation de micro-OLED ainsi que l'arrivant Amadou Diallo pour son aide et tous les bons moments qu'on a passé ensemble. Je voudrais aussi remercier Rymond Gillibert, doctorant au laboratoire CSPBAT pour les mesures de spectroscopie UV-Visible.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres de l'équipe MOSE pour leur aide et leur soutien. Je remercie aussi l'ensemble des doctorants, collègues et amis avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au sein du LPCQ à l'UMMTO et du LPL de l'université Paris 13.

Je remercie bien sûr toute ma famille pour leur soutien tout au long de mes années d'étude. Particulièrement, ma maman qui a toujours été présente à mes côtés, qui a soutenu mes décisions et supporté mes longues absences. Une pensée particulière pour mon père qui nous a quitté depuis presque 1 an. Il a toujours été fier de moi et je suis sûre qu'il l'est encore de là où il est.

Enfin, un merci très particulier pour mon amie et ma copine de cœur *Samira*.

Merci à vous tous





# Table des matières

---

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 Les diodes électroluminescentes organiques .....</b>	<b>7</b>
1.1 Introduction .....	7
1.2 Les semi-conducteurs organiques.....	8
1.3 Fonctionnement d'une OLED .....	9
1.3.1 Structure d'une OLED .....	9
1.3.2 Injection de charges.....	10
1.3.3 Transport de charges .....	13
1.3.4 Recombinaison de charges .....	14
1.3.5 Transfert d'énergie .....	15
1.3.6 Extraction de la lumière .....	17
1.3.7 Rendement quantique d'une OLED .....	18
1.4 Procédé de fabrication et de caractérisation des OLED .....	19
1.4.1 Fabrication.....	19
1.4.2 Caractérisation.....	23
1.5 Vers les diodes lasers organiques sous pompage électrique.....	24
1.5.1 Position de la problématique .....	24
1.5.2 Axe de travail .....	26
1.6 Conclusion.....	26
<b>CHAPITRE 2 Théorie du plasmon de surface localisé .....</b>	<b>29</b>
2.1 Introduction .....	29
2.2 Réponse optique des métaux .....	29
2.2.1 Modèle de Drude .....	30
2.2.2 Modèle de Drude-Lorentz .....	32
2.2.3 Modèle de Drude à deux points critiques.....	32

2.3	Plasmon de Surface .....	34
2.3.1	Plasmon de surface délocalisé.....	34
2.3.2	Plasmon de surface localisé.....	35
2.3.3	Les matériaux plasmoniques et leurs propriétés .....	46
2.4	Propriétés optiques d'un émetteur au voisinage d'une NP métallique.....	50
2.4.1	Modification de l'absorption.....	51
2.4.2	Modification de l'électroluminescence .....	53
2.4.3	Modification de la photoluminescence .....	56
2.4.4	Analyse et discussion : amplification contre pertes .....	57
2.5	Conclusion.....	59

### **CHAPITRE 3 Etude de l'effet PLasmonique de NPs aléatoires sur les propriétés des OLED 61**

3.1	Introduction et état de l'art .....	61
3.2	Etude numérique.....	63
3.2.1	Plasmon de surface d'une NP individuelle .....	63
3.2.2	Plasmon de surface d'un ensemble de NPs aléatoires.....	67
3.3	Etude expérimentale des effets des NPs aléatoires d'argent sur les propriétés d'une OLED .....	68
3.3.1	La structure OLED étudiée .....	68
3.3.2	Effet de la taille des NPs (épaisseur de la couche d'argent déposée) .....	69
3.3.3	Effet de la position des NPs dans l'hétéro-structure OLED.....	74
3.3.4	Etude de l'OLED plasmonique en demi-cavité verticale.....	76
3.4	Conclusion.....	81

### **CHAPITRE 4 Etude de l'effet plasmonique de NPs périodiques sur les propriétés des OLED 85**

4.1	Introduction .....	85
4.1.1	Les réseaux à courte période - couplage en champ proche (LSPR).....	85
4.1.2	Les réseaux à longue période - couplage en champ lointain (PLR).....	85
4.1.3	Etat de l'art.....	86
4.2	Etude des structures PMN à courtes périodes (effet LSPR).....	88
4.2.1	Optimisation des paramètres des NPs .....	88
4.2.2	Etude des effets des structures PMN sur les propriétés des OLED .....	99
4.3	Etude de structures PMN à grandes périodes (effet PLR).....	122

4.3.1	Modélisation numérique.....	122
4.3.2	Etude expérimentale.....	124
4.4	Conclusion.....	125
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>127</b>



# Glossaire

---

NPs : Nanoparticules

SP : Surface Plasmon

LSP : Localized Surface Plasmon

LSPR : Localized Surface Plasmon Resonance

OLED: Organic Light-Emitting Diode

PLED: Polymer Light-Emitting Diode

RMN: Random Metallic Nanoparticles

PMN: Periodic Metallic Nanoparticles

FMN: Functionalized Metallic Nanoparticles

FDTD: Finite-Difference Time Domain

DBR: Distributed Bragg Reflector

ITO: Indium Tin Oxide

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

TCOs: Transparent Conducting Oxide

HIL: Hole Injection Layer

HTL: Hole Transport Layer

ETL: Electron Transport Layer

HBL: Hole Blocking Layer

EML: Emitting Layer

IQE: Internal Quantum Efficiency

EQE: External Quantum Efficiency

EL: Electroluminescence

PL: Photoluminescence

HOD: Hole Only Device

MEB: Microscope Electronique à Balayage



## Introduction générale

La plasmonique est la discipline qui étudie l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et un plasma d'électrons. Un quantum d'oscillation de ce dernier est dit plasmon et peut se coupler à un photon créant ainsi une autre quasi-particule appelée plasmon-polariton. Cette discipline intéresse les scientifiques depuis plus d'un siècle pour des raisons fondamentales, puisqu'elle permet d'expliquer, en s'appuyant sur une physique riche et complexe, des phénomènes tels que les anomalies de Wood [1]. Dans les années 1980, des expériences ont confirmé qu'en éclairant une interface métal/diélectrique on pouvait, sous certaines conditions, induire une interaction résonante entre les ondes et les électrons libres de la surface du métal. Au cours de ces deux dernières décennies, les résonances associées au plasmon de surface, et notamment celles engendrées au niveau de nanoparticules (NPs) métalliques, sont exploitées dans une grande variété de composants pour améliorer la résolution des microscopes, la sensibilité des détecteurs biologiques et chimiques, le transport de l'information, etc...C'est surtout le développement de techniques de nano-structuration de la matière qui est à l'origine de l'essor que connaît ce domaine.

Depuis des millénaires, les alchimistes et les verriers exploitaient sans le savoir des effets plasmoniques lorsqu'ils produisaient des vitraux ou des vases colorés, en y incrustant de petites particules métalliques d'or ou d'argent. L'exemple le plus connu est la coupe de Lycurgue, un verre à pied romain datant du IV<sup>e</sup> siècle de notre ère et conservée au British Museum. La coupe apparaît verte ou rouge selon les conditions d'éclairage [2]. Cependant, l'origine physique des propriétés optiques des NPs métalliques n'a été comprise qu'après les travaux de Gustav Mie au début des années 90. Il apporta une explication à ce phénomène par sa fameuse théorie décrivant la diffusion de la lumière par des particules sphérique, découlant des équations de Maxwell [3]. En effet, le plasmon-plariton (ou plasmon) de surface localisé (LSP pour Localized Surface Plasmon) est le résultat de l'oscillation collective des électrons au niveau de la particule en réponse à un champ électromagnétique excitateur. Il agit comme un puissant réservoir lumineux en concentrant et en amplifiant la lumière qu'il absorbe sur quelques nanomètres en périphérie directe de la nanoparticule. De plus, ces structures permettent aussi de manipuler la lumière à travers la modification de leur propriétés plasmoniques (la position spectrale de résonance, la durée de vie ...) en fonction des paramètres géométriques (forme et taille), de la nature des matériaux utilisés et du milieu environnant.

Depuis l'avènement des techniques de structuration nanométrique des matériaux, ce phénomène ne cesse d'attirer l'attention des chercheurs aussi bien dans le domaine fondamental qu'appliqué. De nombreux travaux portent sur l'interaction plasmon-émetteur et la possibilité d'exalter sa luminescence [4]. Lorsqu'un émetteur optique est placé près de nanostructures métalliques, les plasmons fournissent un nouveau canal de désexcitation et augmentent l'intensité de la luminescence. Ce phénomène se produit quand la longueur d'onde d'émission de l'émetteur correspond à la position de la résonance plasmonique. Cependant, deux phénomènes compétitifs peuvent se manifester : l'exaltation de l'émission radiative et l'inhibition de la lumière due à l'absorption par les nanostructures métalliques [5,6]. Cela dépend, principalement, de la distance séparant les NPs de l'émetteur.

L'un des domaines les plus récents exploitant les propriétés des plasmons de surface localisés est celui des diodes électroluminescentes organiques (OLED pour *Organic Light-Emitting Diode*) qui furent réalisées pour la première fois en 1987 par les chercheurs C. W. Tang et S. A. Van Slyke de la *Eastman Kodak company* [7]. Les OLED font actuellement l'objet de plusieurs applications dans différents domaines, tels que l'éclairage, l'affichage et les technologies plastiques. Cependant, malgré les avancées réalisées, la transformation d'une OLED en une diode laser organique (OLD pour *Organic Laser Diode*) est toujours un défi scientifique et technologique majeur de l'optoélectronique organique. Cela est dû, principalement, aux limitations imposées par la densité de courant obtenue dans les OLED à cause de la faible mobilité des charges et les différents mécanismes de pertes dans les matériaux organiques rendant ainsi cette quête difficile.

Dans cette optique, l'utilisation du LSP pourrait apporter des solutions pour s'affranchir de ces limitations et exalter l'électroluminescence des molécules organiques. Depuis 2009, le nombre de travaux traitant la question de l'exaltation des propriétés des OLED par l'effet LSP a augmenté de façon notable. Malgré les améliorations des propriétés électriques et optiques rapportés, les résultats restent très hétérogènes et controversés. Ceci est dû au manque de compréhension et de maîtrise du phénomène d'exaltation d'électroluminescence par effet plasmonique en comparaison au phénomène de photoluminescence. De plus, la plupart des travaux se sont concentrés sur l'utilisation de NPs métalliques fabriquées aléatoirement par les techniques les plus simples telles que les procédés chimiques et l'évaporation thermique où les paramètres des NPs ne sont pas complètement maîtrisés. Cela est dû principalement aux

contraintes technologiques limitant l'utilisation et l'insertion de NPs fabriquées par des techniques plus élaborées dans l'hétéro-structure organique.

Dans ce travail de thèse, il est proposé d'étudier la possibilité d'améliorer les performances optiques et électriques des diodes électroluminescentes organiques en utilisant le plasmon de surface localisé généré par des nanoparticules métalliques. Des techniques et procédés de fabrication en salle blanche seront utilisés pour développer différents types de NPs métalliques et les insérer à l'intérieur des hétéro-structures OLED. Ce travail entre dans le cadre du projet actuellement développé par l'équipe Photonique Organique et Nanostructures (PON) du Laboratoire de Physique des Lasers (LPL) ayant pour objectif la démonstration du laser organique sous pompage électrique. Il rejoint les travaux d'Antony Coens [8] et de François Gourdon [9] qui ont étudié les caractéristiques des cavités laser verticales et à cristaux photoniques, respectivement. Ce travail a été réalisé en collaboration entre l'équipe PON de l'université Paris 13 et l'équipe Modélisation et Optimisation des Système Electromagnétiques (MOSE) du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO). Il concerne principalement l'étude du milieu à gain constitué par l'OLED et son interaction avec l'effet LSPR de différents types de NPs métalliques.

D'une manière générale, il est possible d'utiliser trois approches selon la structure et l'arrangement des NPs utilisées: RMN (*Random Metallic Nanoparticules*), PMN (*Periodic Metallic Nanoparticules*) et FMN (*Functionnalized Metallic Nanoparticules*). Dans ce travail, nous avons étudié les deux premières approches avec une attention particulière à l'utilisation des réseaux périodiques de NPs métalliques qui présentent un intérêt, non seulement pour l'amélioration de l'efficacité d'émission des dipôles émetteurs due au LSP au niveau de la NP individuelle, mais aussi l'apparition d'un effet plasmonique collectif permettant d'améliorer la directivité, la polarisation et la cohérence spectrale de la lumière émise.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre est dédié aux rappels sur les diodes électroluminescentes organiques. Dans un premier temps, nous décrirons brièvement leur principe de fonctionnement ainsi que les techniques de fabrication et caractérisation utilisées. Dans un second temps, nous poserons la problématique des diodes lasers organiques sous pompage électrique et présenterons les stratégies proposées dans le cadre du projet englobant ce travail de thèse.

Nous rappellerons dans le second chapitre la physique et la théorie du plasmon de surface localisé. Nous nous intéresserons à la description des principes fondamentaux du plasmon de surface et les conditions nécessaires pour son apparition. Un bref aperçu sur les matériaux plasmoniques et leurs propriétés sera aussi donné. Le chapitre sera conclu par l'étude de l'effet du plasmon de surface localisé sur les propriétés d'un nano-objet actif placé au voisinage d'une NP métallique.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons à l'effet plasmonique des structures métalliques aléatoires (RMN), fabriquées par évaporation thermique, sur les propriétés d'une OLED. Pour cela, nous optimiserons tout d'abord les paramètres des structures plasmoniques en utilisant des simulations numériques basées sur la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) dans le but d'obtenir des résonances plasmon dans la gamme du visible. Par la suite, les NPs seront insérées dans des hétéro-structures OLED émettant dans le rouge. Nous nous intéresserons, en particulier, à l'étude de l'effet de la taille des NPs (l'épaisseur de la couche métallique déposée) et l'effet de leur position à l'intérieur de l'hétéro-structure organique. Enfin, dans le but de combiner l'effet LSPR des NPs avec l'effet d'une microcavité, nous étudierons la structure OLED plasmonique optimisée dans une microcavité verticale. Nous considérerons une microcavité formée par un substrat en verre recouvert avec un miroir DBR multicouche et se terminant avec l'anode d'ITO sur laquelle on évapore les couches organiques et la cathode qui sert de miroir supérieur.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de l'effet de réseaux périodiques de NPs métalliques sur les propriétés des OLED. Des simulations numériques des réseaux métalliques de NPs seront menées dans le but d'optimiser les différents paramètres afin d'avoir des résonances aux longueurs d'onde d'intérêt. En plus de l'optimisation par simulation, une étude expérimentale sur les propriétés plasmoniques de réseaux de NPs d'Al et d'Ag sera présentée afin de confirmer les résultats de simulations. Ces NPs seront fabriquées par lithographie électronique avec des paramètres bien contrôlés sur des zones micrométriques. Des micro-OLED basées sur différents types d'émetteurs (différentes couleurs) seront fabriquées sur les réseaux des NPs optimisées afin d'étudier leurs effets sur les performances optiques et électriques des OLED.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale pour résumer le travail réalisé et les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives qui apparaissent à l'issue de cette thèse.





# CHAPITRE 1 LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES

## 1.1 Introduction

Le phénomène de l'électroluminescence des molécules organiques est connu depuis le milieu du XXe siècle. Cependant, ce n'est qu'en 1987 que les diodes électroluminescentes organiques (OLED pour Organic Light-Emitting Diode en anglais) sont devenues prometteuses pour des applications pratiques suite à la démonstration par Tang et van Slyke [7] de la faisabilité du premier dispositif OLED à rendement élevé. Depuis cette découverte, les OLED sont passées d'une simple curiosité scientifique à une technologie commercialement viable utilisée dans plusieurs applications dans le domaine de l'affichage et de l'éclairage. La technologie des OLED a connu ensuite une évolution très rapide. Dans un intervalle d'un peu plus de 20 ans, le rendement des OLED a augmenté d'environ 20 fois, se rapprochant ainsi de la limite théorique du rendement quantique interne [10]. Ces nouvelles sources photoniques sont attrayantes, non seulement en raison de leurs performances optiques concurrentes aux LED inorganiques, mais aussi de la possibilité d'utiliser entièrement de nouvelles approches pour la conception de dispositifs d'éclairages et d'affichages. Cela est possible grâce aux propriétés des matériaux organiques, notamment de flexibilité et de production sur de grandes surfaces. Les avancées technologiques enregistrées ces dernières années ont orienté les travaux de recherche vers les matériaux organiques plus stables et les architectures OLED plus efficaces en vue de relever de nouveaux défis tels que la réalisation de sources lasers organiques pompées électriquement.

Le présent chapitre comprend quatre sections. Dans la première, nous rappellerons quelques propriétés des semi-conducteurs organiques électroluminescents ainsi que leurs intérêts. La deuxième détaillera le principe de fonctionnement des OLED et la troisième sera consacrée aux différentes étapes de fabrication et de caractérisation des OLED. Enfin, ce chapitre se terminera par la présentation de la problématique et la méthodologie à envisager pour la réalisation de diodes lasers organiques sous pompage électrique.

## 1.2 Les semi-conducteurs organiques

Les matériaux organiques sont des composés riches en carbone et qui peuvent aussi contenir de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote et du soufre. Ils sont généralement désignés comme matériaux «mous» avec une température de fusion typiquement inférieure à 350 ° C [11,12]. Ils sont, par conséquent, compatibles avec des substrats flexibles, contrairement aux matériaux minéraux qui sont généralement des matériaux durs et cassables. Les composés organiques sont généralement liés par des interactions de Van der Waals entre les molécules discrètes. Selon le poids moléculaire et la complexité, on distingue principalement deux types de composés organiques : les polymères et les petites molécules. Les polymères se présentent sous forme de grandes chaînes moléculaires. Ils se déposent communément en utilisant la méthode de *spin coating*. De ce fait, les épaisseurs ne sont pas finement contrôlées et un empilement multicouche est difficilement envisageable. Les OLED basées sur ce type de composés sont appelées PLED (pour *Polymer Light-Emitting Diode*). Les petites molécules, quant à elles, ont un poids moléculaire inférieur à 1000 unités de masse atomique (uma), elles sont composées d'un nombre fixe d'atomes et ont une structure bien définie. Elles présentent plusieurs avantages dans le domaine des OLED. Elles sont généralement déposées par évaporation sous vide. Bien que plus coûteuse, cette méthode permet de contrôler les épaisseurs au nanomètre près et de créer des empilements de couches organiques.

Les semi-conducteurs organiques sont constitués de molécules  $\pi$ -conjuguées. La conjugaison provient de l'alternance de simples et de doubles liaisons carbone-carbone (Figure 1.1). Dans l'atome de carbone, les quatre électrons de valence se répartissent entre l'orbitale 2s et les trois orbitales 2p ( $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$ ). Une liaison  $\sigma$  carbone-carbone naît de la superposition d'une des trois orbitales atomiques hybrides  $sp^2$  de chaque carbone. Quant aux orbitales  $p_z$  des deux carbones, qui sont perpendiculaires aux autres orbitales hybrides  $sp^2$ , elles se chevauchent pour former une liaison  $\pi$ . Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire. Celle-ci peut avoir deux niveaux d'énergie. Dans le cas de la liaison  $\pi$ , l'orbitale de plus basse énergie est dite liante, et forme la HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Celle de plus haute énergie est dite anti-liante et est appelée la LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Ces orbitales HOMO et LUMO sont assimilées, respectivement, à la bande de valence et à la bande de conduction et la différence d'énergie entre ces deux orbitales confère le caractère semi-conducteur à la

molécule conjuguée. La conduction électrique est réalisée par l'alternance des liaisons simple et double à travers la chaîne moléculaire comme illustrée sur la Figure 1.1.

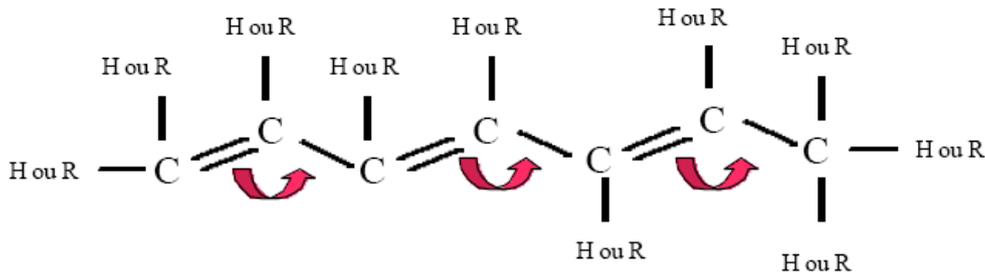


Figure 1.1 L'alternance des liaisons simple et double permet le transport de charges à travers la molécule

### 1.3 Fonctionnement d'une OLED

#### 1.3.1 Structure d'une OLED

Une OLED basique est constituée d'une couche organique luminescente introduite entre deux électrodes. Ces dernières servent à injecter les électrons et les trous pour se recombiner au niveau de la couche organique en émettant un photon. L'une des électrodes (généralement l'anode) est transparente afin de permettre la sortie de la lumière à l'extérieur du dispositif.

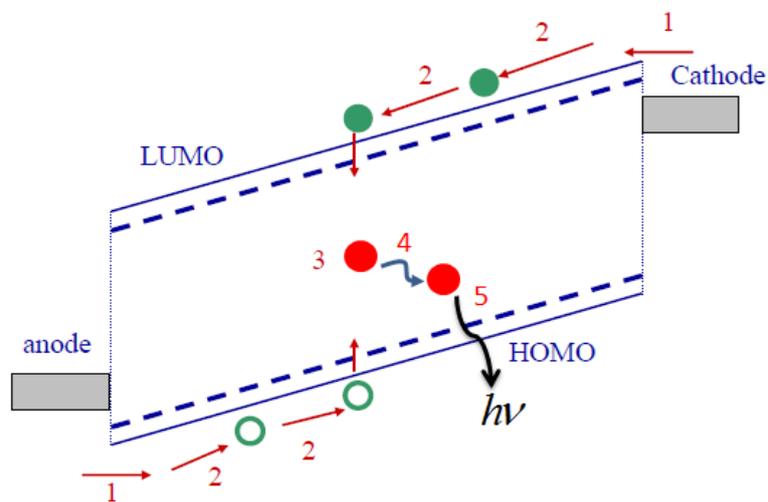


Figure 1.2 Les étapes de fonctionnement d'une OLED

Le principe de fonctionnement d'une OLED est résumé sur la Figure 1.2. Après l'application d'une différence de potentiel appropriée entre les deux électrodes, les charges positives sont injectées à partir de l'anode et les charges négatives à partir de la cathode vers les niveaux HOMO et LUMO respectifs de la couche organique (étape 1). Par la suite, ces

charges se déplacent à travers les couches organiques (étape 2) puis elles se recombinent pour former un exciton (étape 3). Ce dernier diffuse (étape 4) et se désexcite pour émettre un photon (étape 5).

La première OLED réalisée est basée sur une structure monocouche où le transport de charges et l'émission s'effectuent dans la même couche organique. Dans ce cas, le travail de sortie de l'anode doit être proche de la valeur limite maximale de la bande HOMO et celui de la cathode doit être proche de la valeur limite maximale de la bande LUMO du matériau organique. Aussi, l'équilibre entre les électrons et les trous n'est pas satisfait car les électrons et les trous ont des mobilités ( $\mu_e$ ,  $\mu_h$ ) différentes. Le porteur le plus mobile peut alors traverser l'ensemble de la structure sans rencontrer de porteurs de signe opposé. Cette situation gaspille de l'énergie et affecte l'efficacité de la conversion de l'énergie électrique en énergie optique. La recombinaison a lieu près d'une électrode (le plus souvent la cathode car dans la plupart des matériaux  $\mu_h > \mu_e$ ) et une extinction de lumière (*quenching*) par cette dernière peut être observée.

Ces contraintes sont surmontables en utilisant des structures multicouches pour optimiser l'injection, le transport et la recombinaison des charges. Ces différentes couches et leurs rôles seront détaillés dans les paragraphes suivants.

### 1.3.2 Injection de charges

La barrière d'injection  $\Phi_B$  est définie comme étant la différence d'énergie entre le travail de sortie de l'électrode et le niveau énergétique de l'orbitale de la molécule organique frontière concernée. Plus la barrière à franchir est grande, plus le champ extérieur appliqué doit être important pour permettre l'injection des électrons et des trous dans le matériau organique.

Les phénomènes physiques qui conditionnent l'injection des porteurs à partir des électrodes métalliques vers le matériau organique sont résumés sur la Figure 1.3. Trois types d'injection peuvent exister selon le champ électrique appliqué: l'injection par effet thermoélectrique, l'injection par effet de champ et l'injection par effet tunnel.

- L'injection par effet thermoélectronique est désignée par la voie 1 sur la Figure 1.3. Cet effet est dû à l'agitation thermique des molécules qui propulse les porteurs au-dessus de la barrière de potentiel d'interface dans les bandes LUMO et HOMO du matériau organique. L'expression de la densité de courant dans ce cas est donnée par [13] :

$$J_{therm} = AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_B}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

avec  $A$  représente la constante de Richardson,  $T$  est la température,  $\phi_B$  est la hauteur de la barrière à franchir et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Ce type d'injection est toujours présent, mais il n'est pas prépondérant et il ne tient pas compte du champ résultant de la différence de potentiel appliquée.

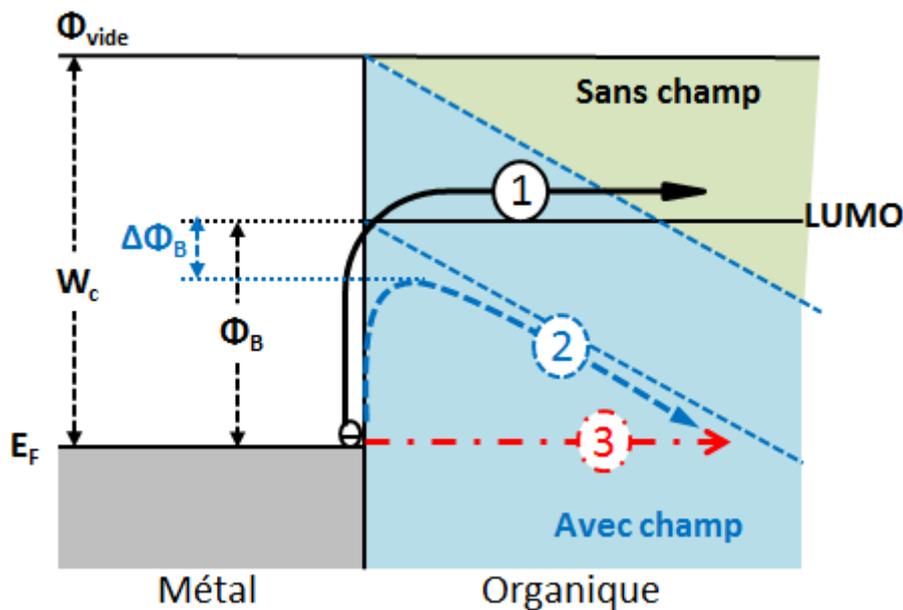


Figure 1.3 Représentation schématique des mécanismes d'injection des électrons d'un métal vers un semi-conducteur organique. (1) émission thermoïonique, (2) émission thermoïonique assistée par le champ électrique (injection Schottky), (3) injection tunnel.

- L'injection par effet de champ (émission Schottky) est décrite par le processus numéro 2 sur la Figure 1.3. Dans ce cas, le passage des porteurs dans les bandes LUMO et HOMO du matériau se fait par l'application d'un champ électrique [14] qui diminue la barrière de potentiel d'interface. L'expression (1.1) a été alors complétée par Schottky pour tenir compte du champ électrique  $\vec{E}$  comme suit :

$$J_{RS} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_B - \beta_{RS} \sqrt{E}}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

La diminution de la barrière de potentiel est donnée par :

$$\Delta\phi_B = \beta_{RS} \sqrt{E} \quad (1.3)$$

avec  $\beta_{RS} = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}}$  est le coefficient de Richardson-Schottky.

A noter que l'expression (1.2) est incomplète dans le cas de l'application de champ électrique important, typiquement supérieur à  $10^8$  V/m à cause de l'apparition d'un autre type d'injection dû à l'effet tunnel.

- Pour des champs importants, l'injection peut se faire par effet tunnel représenté par le processus numéro 3 de la Figure 1.3. Les porteurs de charge passent directement à travers la barrière de potentiel pour rejoindre des niveaux polaroniques. La densité de courant dans ce cas est donnée par [15] :

$$J_{tun} = BE^2 \exp\left(\frac{C}{E}\right) \quad (1.4)$$

avec  $B = \frac{Ae^2}{\phi_B c^2 k_B^2}$  et  $C = \frac{8\pi\phi_B \sqrt{2m\phi_B}}{3eh}$ , où  $e$  est la charge de l'électron,  $m$  sa masse,  $c$  et  $h$  sont la vitesse de la lumière et la constante de Plank, respectivement.

La stratégie la plus utilisée pour aligner les niveaux d'énergie des électrodes avec ceux des matériaux organiques est l'utilisation des couches d'injection de charges. Deux types de matériaux sont utilisés : les injecteurs de trous et les injecteurs d'électrons.

### **Injection de trous**

Les matériaux utilisés comme anode sont généralement des oxydes conducteurs transparents (TCOs pour *Transparent Conducting Oxide*) qui possèdent un travail de sortie inférieur à 5.3 eV. Ce dernier est difficile à aligner directement avec la couche d'émission. Cependant, l'injection de trous à partir de l'anode peut être améliorée en introduisant une couche intermédiaire appelée couche d'injection de trous (HIL pour *Hole Injection Layer*). La couche d'injection de trous permet un mécanisme d'injection de charges par étapes. Les petites molécules communément utilisées comme HIL sont le phtalocyanine de cuivre (CuPc) [16], le N,N-diphenyl-N,N-bis(3-methylphenyl)-1,1biphenyl-4,4-diamine (TPD), N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB), le tricarbizoletriamine (TCTA), et une famille de triphényl-amines, tels que le m-MTDATA et le 2-TNATA [17].

## Injection d'électrons

Des matériaux appropriés pour l'injection d'électrons sont un peu plus difficiles à trouver. Le niveau LUMO de la plupart des matériaux organiques se situe entre 2.5 eV et 3.5 eV. Par conséquent, le métal utilisé comme cathode doit avoir un faible travail de sortie. Bien que ces métaux existent tels que les alcalins et alcalino-terreux (Ca, Mg, Li et Na), mais ils sont très réactifs chimiquement et très sensible à l'oxygène. Pour cela, l'aluminium et l'argent sont généralement les métaux choisis comme cathode avec un travail de sortie d'environ 4.2 eV. Plusieurs travaux ont montré que l'insertion d'une fine couche (de 1 à 2 nm) de LiF [18], de CsF [19,20] ou de Li [21] entre la cathode et la couche organique réduit la barrière de potentiel franchi par les électrons.

### **1.3.3 Transport de charges**

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 considérée comme une quasi-particule, que l'on appelle «polaron». Par analogie aux semi-conducteurs inorganiques (les paires électrons/trous), on appelle un polaron négatif ou positif, les charges et les défauts qui les accompagnent, respectivement. Le transport électrique dans ce cas a lieu par le mécanisme de saut (*hopping*) de porteurs de charge d'un site à un autre. Le taux de sauts d'un porteur de charge entre deux sites dépend du recouvrement des fonctions d'onde électroniques de ces deux sites. Chaque fois qu'un porteur de charge « saute » à un site d'énergie plus élevée (plus faible) par rapport au site d'avant, la différence d'énergie est compensée par l'absorption (émission) d'un phonon. Le mécanisme de saut assisté par phonons a été proposé par Mott et Conwell pour expliquer quelques propriétés de conduction des semi-conducteurs inorganiques [22-24]. Aujourd'hui, ce mécanisme est également utilisé pour décrire la conductivité dans une grande variété de matériaux organiques [25].

Etant donné que la mobilité de charge est différente entre les trous et les électrons, un déséquilibre de charges se produit à l'intérieur de la couche organique, ce qui induit un gaspillage de l'énergie électrique. Afin d'établir un équilibre entre les charges de signes opposés, des matériaux transporteurs d'électrons et de trous sont insérés entre la couche émissive et les couches d'injection d'électrons et de trous, respectivement.

### **Transport de trous**

Les matériaux organiques typiques utilisés comme couche de transport de trous (HTL pour *Hole Transport Layer*) sont: le TPD (N,N-diphenyl-N,N-bis(3-methylphenyl)-1,1biphenyl-4,4-diamine) et le NPB(N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine)[26]. Ils sont utilisés à la fois pour diminuer la barrière de potentiel que doivent franchir les trous vers la couche d'émission et pour améliorer leur transport.

### **Transport d'électrons**

La couche de transport d'électrons (ETL pour *Electron Transport Layer*) doit répondre à plusieurs exigences qui sont : une bonne propriété d'injection d'électrons, une mobilité électrique élevée, et une excellente capacité de blocage de trous. Les matériaux communément utilisés sont: Alq3 (tris(8-hydroxyquinoline) aluminium), Bphen (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline), PBD (2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole), TPBI (1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzène) et BCP (bathocuprene) [27]. Ce dernier matériau est généralement utilisé comme couche de blocage de trous (HBL pour *Hole Blocking Layer*).

#### **1.3.4 Recombinaison de charges**

En arrivant à la couche d'émission, les polarons de signes opposés sont attirés grâce à leur champ électrique si la distance entre eux est inférieure au rayon de coulomb  $r_c$ . Ces deux charges se recombinent pour former un exciton. L'état de ce dernier dépend du spin des charges qui le forme. Deux états peuvent se former ayant un spin total de 0 ou 1 correspondant à l'état singulet ou triplet, respectivement. D'après la règle d'or de Fermi, la désexcitation radiative de l'état triplet vers l'état fondamental est interdite [10]. Par conséquent seuls les états singulets sont radiatifs. Due à la triple dégénérescence des états triplets, la population des états singulets ne représentent que 25 % de la population globale [28]. Par conséquent, dans le cas d'un matériau fluorescent, le rendement théorique interne maximal qui peut être atteint est de 25%. Cependant, d'autres phénomènes induisant des interactions non-radiatives des excitons peuvent exister et réduire le rendement interne du matériau organique. Parmi les sources de pertes dans les OLED, on trouve celles dues aux interactions entre les excitons et les charges électriques, et celles dues aux dissociations des excitons. Dans le premier cas, une charge électrique voisine peut entraîner une désactivation non-radiative de l'exciton. Dans le deuxième cas, un exciton peut simplement se séparer en un électron et un trou, surtout à fort champ électrique.

### 1.3.5 Transfert d'énergie

Le transfert d'énergie radiatif est un processus de réabsorption de photons entre deux ou plusieurs molécules. Il peut se produire sur une large gamme spectrale à condition que le spectre d'émission de la molécule donneuse se chevauche avec le spectre d'absorption de la molécule accepteuse. Ce phénomène est largement exploité dans le cas des OLED à base de système « guest-host ». Ces systèmes constitués d'une matrice de molécules donneuses dopées avec des molécules accepteuses sont utilisés comme couche émissive dans les OLED. Ils sont, notamment, utilisés dans le cas des colorants souffrant du problème de "quenching" dû à l'annihilation exciton-exciton lorsque les molécules sont très proches.

Deux types de transfert d'énergie peuvent avoir lieu selon la distance entre la molécule donneuse et accepteuse : le transfert de Förster et le transfert de Dexter.

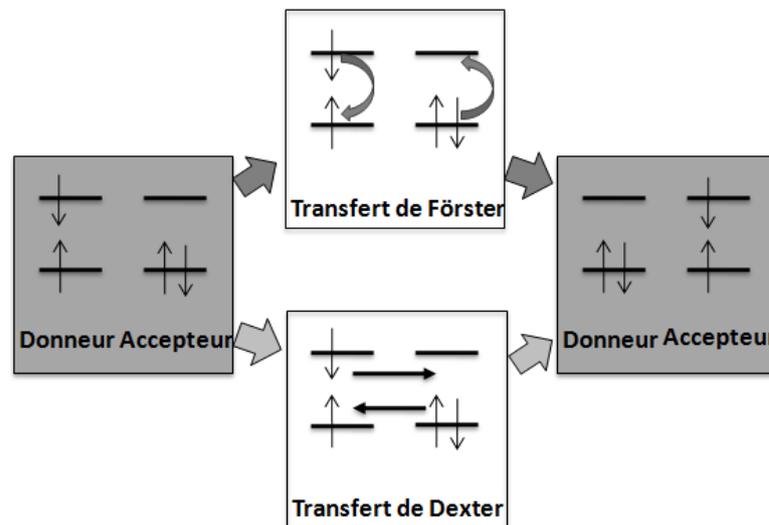


Figure 1.4 Schéma représentatif des deux types de transfert d'énergie entre deux molécules : transfert de Förster (en haut) et transfert de Dexter (en bas)

#### 1.3.5.1 Transfert de Förster

Le transfert de Förster [29] est un mécanisme de transfert d'énergie résonant qui se produit par l'intermédiaire d'un couplage dipôle-dipôle entre les molécules. Dans un premier temps, le donneur est dans un état excité et l'accepteur est dans l'état fondamental. La transition de l'énergie d'un photon du donneur vers l'accepteur se produit lorsque leurs fonctions d'onde oscillent à la même fréquence. Après le transfert, la molécule donneuse reste dans l'état fondamental et la molécule accepteuse passe à l'état excité (Figure 1.4 en haut). Le transfert d'énergie de Förster peut être considéré comme un transfert radiatif mais sans

transfert de photons apparent. Le taux de transfert  $\Gamma_{Förster}$  du donneur vers l'accepteur peut être obtenu, en intégrant sur toutes les orientations possibles des dipôles du donneur et de l'accepteur, comme suit [12] :

$$\Gamma_{Förster} = \frac{1}{\tau_D} \frac{1}{R^6} \left( \frac{3}{4\pi} \int \frac{c^4}{\omega^4 n^4} F_D(\omega) \sigma_A(\omega) d\omega \right) \quad (1.5)$$

où  $\tau_D$  est la durée de vie du donneur,  $R$  est la distance entre le donneur et l'accepteur,  $c$ ,  $\omega$  et  $n$  sont, respectivement, la vitesse de la lumière dans le vide, la fréquence et l'indice de réfraction du milieu.  $F_D$  représente le spectre d'émission normalisé du donneur et  $\sigma_A$  est la section efficace d'absorption de l'accepteur.

Cette expression peut être exprimée d'une manière simplifiée par

$$\Gamma_{D \rightarrow A} = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (1.6)$$

$R_0$  est le rayon de Förster ; il représente la distance critique entre les deux molécules qui permet d'avoir le transfert d'énergie. Il est du même ordre de grandeur que l'interaction dipôle-dipôle qui est de quelques nanomètres [30].

### 1.3.5.2 Transfert d'énergie de Dexter

Le transfert de Dexter [31] est le résultat d'un transfert d'électrons de l'état excité du donneur vers l'état excité de l'accepteur. Simultanément, un électron de l'état fondamental de la molécule accepteuse se déplace vers la molécule donneuse (Figure 1.4 en bas). Ce transfert d'électrons peut avoir lieu lorsque la distance entre les molécules est inférieure au rayon de Förster (soit des distances de 2 nm maximum). Le taux de transfert de Dexter  $\Gamma_{Dexter}$  est donné par :

$$\Gamma_{Dexter} = \frac{2\pi}{\hbar} |\beta_{ex}|^2 \int F_D(E) F_A(E) dE \quad (1.7)$$

où  $\beta_{ex}$  est le facteur d'échange entre le donneur et l'accepteur,  $E$  est l'énergie,  $F_D(E)$  et  $F_A(E)$  sont, respectivement, les spectres normalisés d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur.

En considérant que le facteur d'échange décroît exponentiellement en augmentant la distance entre les deux molécules, le taux de transfert de Dexter s'écrit alors [32]:

$$\Gamma_{Dexter} = J \exp(-2R_{DA} / L) \quad (1.8)$$

$J$  représente l'intégrale de la superposition spectrale,  $R_{DA}$  est la distance entre le donneur et l'accepteur et  $L$  est le rayon de Van der Waals. Dans le cas des OLED, le transfert de Dexter est beaucoup moins probable en comparaison au transfert de Förster. Cela est dû au fait que, généralement, le taux de dopage utilisé dans les OLED est faible. Par conséquent, la distance entre les molécules est assez importante et ne permet pas à l'échange d'électrons d'avoir lieu.

### 1.3.6 Extraction de la lumière

L'extraction de la lumière à l'extérieur du dispositif est l'une des étapes les plus importantes qui détermine le rendement global de l'OLED. La Figure 1.5 représente les différentes possibilités de la propagation de la lumière générée à l'intérieur de l'OLED.

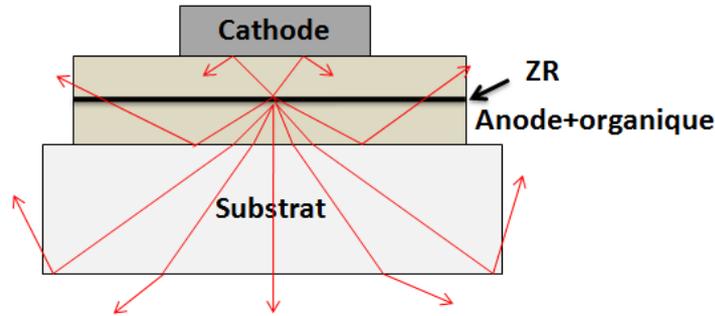


Figure 1.5 Schéma représentatif des modes guidés et des modes extraits dans une OLED

D'après les lois de Snell-Descartes, la lumière produite dans une couche à fort indice de réfraction a tendance à rester emprisonnée dans la couche à cause de la réflexion totale interne [33,34]. En effet, quel que soit le rendement quantique interne, l'efficacité d'extraction de la lumière de l'OLED constituée d'une structure multicouches planes, est généralement d'environ 20% du rendement quantique interne [35,36]. Dans une OLED, la lumière émise doit se déplacer à partir de la couche émissive ou la zone de recombinaison (ZR) ( $n_{organique} = 1,6 \sim 1,7$ ) puis traverser l'anode d'ITO ( $n_{ITO} = 1,8 \sim 2$ ) et le substrat du verre ( $n_{substrat} \sim 1,5$ ) pour enfin arriver dans l'air ( $n_{air} = 1$ ). En utilisant l'optique géométrique, la quantité de la lumière extraite  $\eta$  peut être estimée par la relation suivante [37].

$$\eta = \frac{1}{2n^2} \quad (1.9)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction de la couche émissive. Ceci donne un taux d'extraction d'environ  $\sim 17\%$  dans le cas d'une OLED basée sur l'Alq3 comme couche émissive. En effet, presque 80% de la lumière reste piégée à l'intérieur du dispositif. Des efforts non négligeables ont été consentis pour résoudre cette problématique en créant par exemple des rugosités sur la surface du substrat afin d'améliorer la diffusion de la lumière vers l'extérieur [38], l'utilisation des microlentilles [39] ou des miroirs de Bragg de type DBR (*Distributed Bragg Reflector*) [40], ainsi que l'insertion de matériaux à faible indice de réfraction [36].

### 1.3.7 Rendement quantique d'une OLED

#### 1.3.7.1 Rendement quantique interne

Le rendement quantique interne (IQE pour *Internal Quantum Efficiency*) d'une OLED fluorescente est défini comme étant le rapport entre le nombre de photons produits dans le dispositif et le nombre d'électrons injectés. Il est donné par:

$$IQE = \gamma \times \eta_s \times \phi_f \quad (1.10)$$

où  $\gamma$  est la fraction de charges injectées qui produisent des excitons, appelé le facteur d'équilibre de charges,  $\eta_s$  est la fraction des excitons singulets appelée efficacité d'exciton singulet ( $\eta_s = 25\%$ ) et  $\phi_f$  est le taux de la lumière émise du matériau ; c'est un facteur intrinsèque au matériau appelé le rendement quantique de la fluorescence. Comme, nous l'avons évoqué précédemment, le IQE d'une OLED fluorescente ne dépasse pas 25 %.

#### 1.3.7.2 Rendement quantique externe

En pratique, le rendement le plus accessible à mesurer est le rendement quantique externe (EQE pour *External Quantum Efficiency*) et il représente la quantité de la lumière utile dans un dispositif OLED. Il est donné par :

$$EQE = R_e \times IQE \quad (1.11)$$

où  $R_e$  est le facteur d'extraction ou l'efficacité de couplage qui représente le nombre de photons récupérés à l'extérieur du composant par rapport au nombre de photons générés à l'intérieur. En d'autres termes, le EQE est le nombre de photons émis à l'extérieur du dispositif ( $P_{ext}$ ) par le nombre d'électrons injectés ( $n_e$ ). Il peut également être exprimé par :

$$EQE = \frac{P_{ext}}{n_e} \quad (1.12)$$

Pour résumer, on montre sur la Figure 1.6 un organigramme récapitulatif des différents processus physiques responsables du fonctionnement d'une OLED.

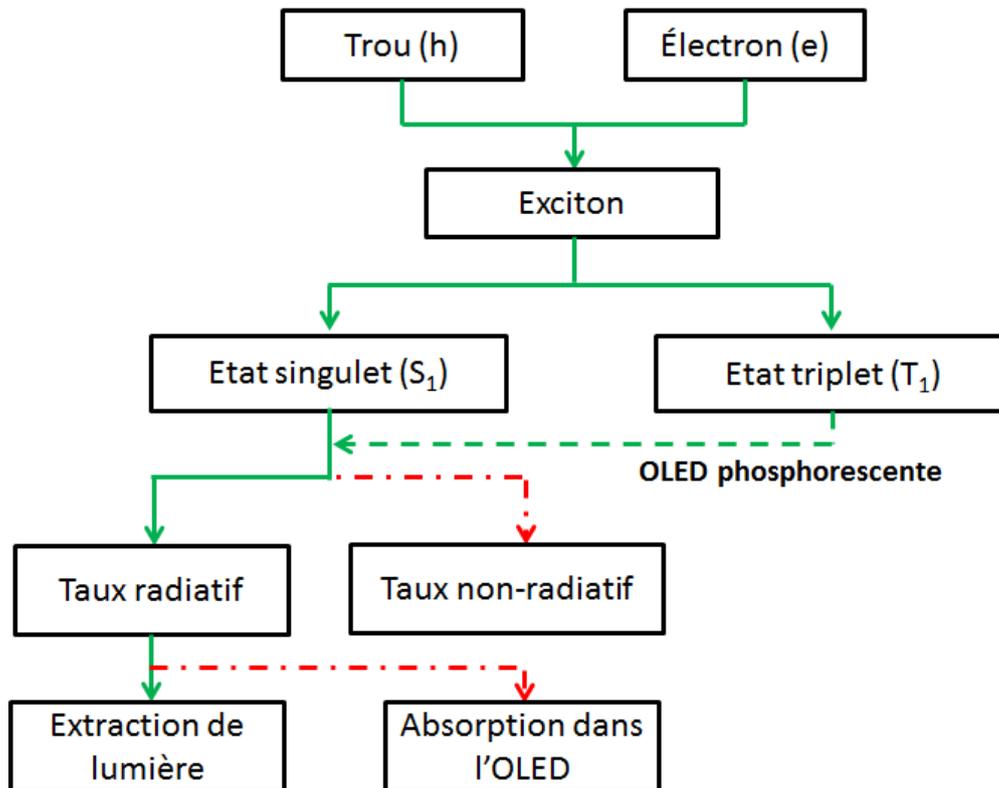


Figure 1.6 Les processus physiques qui se produisent dans une OLED

## 1.4 Procédé de fabrication et de caractérisation des OLED

### 1.4.1 Fabrication

Il existe une littérature abondante qui décrit les différentes techniques utilisées pour la fabrication des OLED. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé la technique d'évaporation thermique dont on décrira le principe dans cette partie. Aussi, nous nous contenterons de donner quelques principes généraux de méthodes usuelles.

Généralement, les couches de matériaux organiques sont réalisées par deux techniques différentes : l'évaporation thermique ou le spin coating.

Le choix de la méthode dépend principalement du type des molécules organiques utilisées. Le dépôt par spin coating est utilisé dans le cas de grandes molécules (polymère). Ces dernières, généralement, disponibles en solution sont étalées sur le substrat à l'aide d'une tournette. La vitesse de rotation ainsi que le temps de dépôt détermine l'épaisseur de la couche déposée. L'évaporation thermique, quant à elle, est utilisée pour le dépôt de petites molécules avec des épaisseurs finement contrôlées. Elle permet aussi le dépôt des matériaux métalliques, ce qui permet de fabriquer l'OLED en un seul procédé et sans remise à l'air avec une grande pureté. Cette technique a été adoptée pour la fabrication des dispositifs étudiés dans le cadre de cette thèse.

#### **1.4.1.1 Préparation des substrats**

Les OLED sont réalisées sur des substrats de verre de 25 mm de longueur, 17 mm de largeur et 1,1 mm d'épaisseur recouverts avec une couche d'ITO de 150 nm d'épaisseur ayant une résistance de surface de 15  $\Omega$ /sq. Ces substrats sont fournis par la société taïwanaise LUMTEC.

L'ITO joue un rôle primordial dans le fonctionnement et le vieillissement des dispositifs OLED. Il est donc crucial d'avoir des états de surface aussi propres que possible. En effet, ces substrats sont tout d'abord nettoyés chimiquement en salle blanche en utilisant les solvants de nettoyage habituels qui sont :

- acétone sous ultrasons pendant 5 minutes ;
- éthanol sous ultrasons pendant 10 minutes ;
- eau désionisée sous ultrasons pendant 10 minutes ;
- isopropanol pendant 5 minutes.

Les substrats propres sont, par la suite, soumis à un traitement UV-Ozone pendant une quinzaine de minutes. Cette étape a pour but d'augmenter le travail de sortie de l'ITO afin de diminuer la barrière de potentiel à franchir par les trous.

#### **1.4.1.2 Dépôt des matériaux organiques et de la cathode**

Après le procédé de nettoyage, les substrats (Verre/ITO) sont transférés dans un bâti d'évaporation illustré sur la Figure 1.7. Les matériaux organiques et la cathode métallique sont déposés en phase vapeur sous un vide poussé ( $\approx 10^{-7}$  mbar). Les différents matériaux à déposer (organique et métallique) sont chargés sous forme de poudre dans des nacelles

métalliques. Ces dernières sont chauffées par effet joule via l'application d'un courant continu à travers le filament entourant les nacelles. Après évaporation, les molécules se condensent sur les parties les plus froides du bâti et en particulier sur le substrat formant ainsi un film homogène. Un schéma du principe du dépôt est montré sur la Figure 1.8.

L'épaisseur du film et la vitesse du dépôt sont contrôlées in-situ grâce à une balance à quartz dont le principe de mesure est basé sur la modification de la fréquence d'un cristal piézoélectrique par une surcharge en masse  $\Delta M$  du cristal.



Figure 1.7 Image du bâti d'évaporation d'OLED (avant sa connexion à la boîte à gants) de la Centrale de Proximité en Nanotechnologies de l'Université Paris Nord C(PN)2.

Le système de dépôt est composé de 4 plateaux rotatifs autour d'un axe au milieu du bâti. Ces différents plateaux, commençant du haut du bâti jusqu'à sa base, sont :

- Un plateau comportant deux porte-substrats situés de part et d'autre de l'axe de rotation. Un porte-substrat permet de fabriquer 8 échantillons simultanément ;
- Un plateau porte masque composé de 8 jeux de masques permettant de déposer les différents matériaux selon les formes désirées ;
- Un plateau cache sélectif permettant le dépôt sur le substrat désiré ;
- Un plateau dit multi-creuset situé à la base du bâti. Il est composé de huit creusets, six pour l'évaporation des matériaux organiques et deux pour l'évaporation des métaux.

Le jeu de masques mobiles associé au jeu de caches mobiles permet de déposer un matériau organique sur un ou plusieurs échantillons simultanément, ce qui apporte un gain de temps non négligeable.

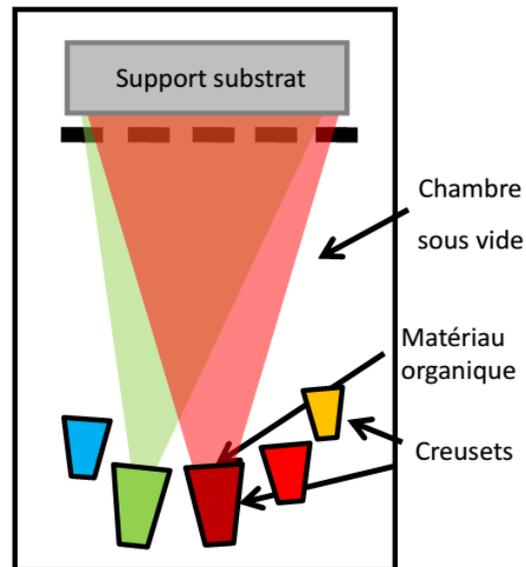


Figure 1.8 *Principe d'évaporation des différents matériaux à l'intérieur du bâti.*

Pour éviter toute contamination, les couches organiques sont réalisées successivement sans remise à l'air. Afin d'avoir des dépôts extrêmement stables et reproductibles, l'évaporation des matériaux organiques nécessite une rampe de montée en température très longue. Nous imposons des vitesses de dépôts comprises entre 2 et 3 Å/s selon le matériau. Tout comme pour les autres matériaux déposés par évaporation, une vitesse trop faible provoque l'inclusion d'impuretés dans le film et une vitesse trop rapide induit des défauts structuraux.

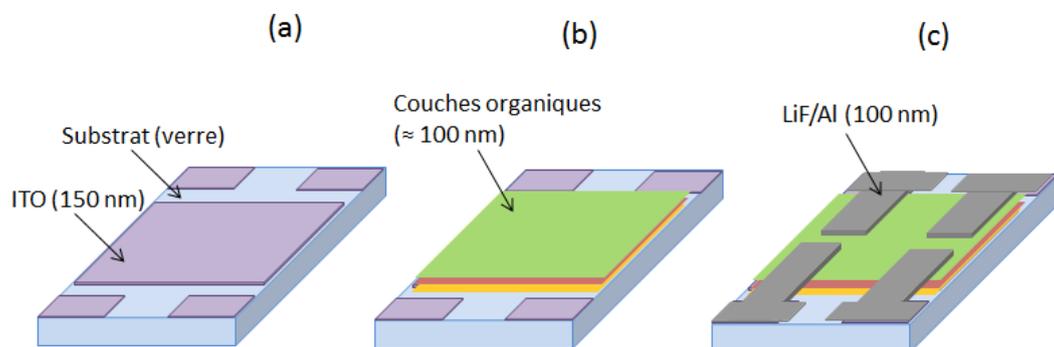


Figure 1.9 (a) *Substrat verre/ITO gravé.* (b) *Dépôt des différentes couches organiques.* (c) *Structure finale de l'échantillon après le dépôt de la cathode (quatre OLED sur le même échantillon)*

Les différentes étapes de fabrication des OLED sont résumées sur la Figure 1.9. Elle montre le substrat en verre sur lequel est déposée une couche d'ITO. Cette dernière est gravée de manière à assurer les contacts métalliques et éviter le court-circuit entre l'anode d'ITO et la cathode d'Al (a). Ensuite, le dépôt des couches organiques couvrant presque toute la surface de l'échantillon (b). Enfin, la dernière étape consiste en le dépôt de la cathode métallique (généralement l'Al). Cette dernière est déposée à travers un masque permettant d'obtenir quatre bandes métalliques formant ainsi quatre OLED sur le même échantillon (c).

#### **1.4.2 Caractérisation**

Les caractérisations optoélectroniques des OLED sont effectuées à l'air ambiant en utilisant le banc montré sur la Figure 1.10. Il est constitué d'une sphère intégrante (ou boîte noire) où l'on introduit l'OLED pour s'affranchir du bruit extérieur et récolter le maximum de luminance. Celle-ci est connectée à un source-mètre « Keithley Modèle 2635-A » afin d'alimenter l'OLED et mesurer le courant injecté. Une photodiode connectée à un puissance-mètre « Newport 2935-C » est utilisée pour mesurer la puissance émise par l'OLED et ainsi calculer sa luminance pour différentes tensions appliquées. Les différentes parties du banc sont pilotées à l'aide d'un logiciel développé sous Labview permettant d'enregistrer les différentes grandeurs mesurées telles que la densité de courant et la luminance en fonction de la tension. La mesure du spectre des OLED est effectuée à l'aide d'un spectromètre « Ocean Optics USB 2000® ».

A partir de ces différentes mesures, on peut calculer l'efficacité lumineuse des OLED définie par le rapport entre la luminance et la densité de courant. Cette grandeur permet d'évaluer le nombre de photons émis pour une certaine densité de courant. Elle peut être représentée directement en traçant la luminance en fonction de la densité de courant.

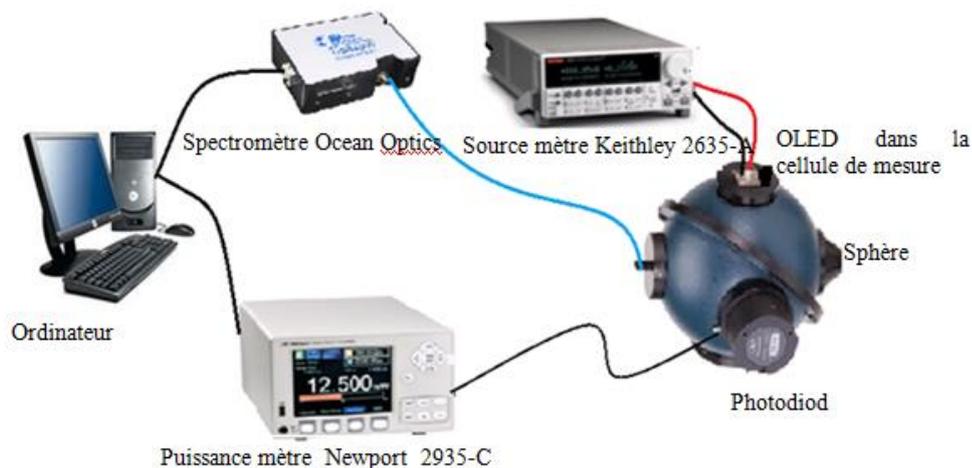


Figure 1.10 *Banc de caractérisation optique et électrique d’OLED*

## 1.5 Vers les diodes lasers organiques sous pompage électrique

### 1.5.1 Position de la problématique

Quelques temps après la démonstration du laser organique solide sous pompage optique en 1996 [41], le laser organique sous pompage électrique ou « diode laser organique » (OLD pour *Organic Laser Diode*) est devenu un challenge qui a attiré et attire toujours l’attention des physiciens, optoélectroniciens et même des chimistes. Cela est dû au fait que ce dispositif peut ouvrir la voie à une nouvelle classe de laser compact, accordable, pas cher, moins encombrant et peut être même flexible. Cependant, malgré les avancés réalisées dans le domaine des OLED et des cavités laser, le pompage électrique du laser organique n’a toujours pas été démontré. En 2000, Schön et *al.* [42] ont rapporté une réalisation d’un tel laser dans un cristal de tétracène, mais cet article (et d’autres du même auteur) a été plus tard rétracté en raison de la fraude scientifique [43]. Un évènement qui est entré, malheureusement, dans l’histoire de la fraude scientifique et l’histoire des sciences d’une manière générale. D’autres travaux ont, par la suite, rapporté des émissions stimulées sous pompage électrique. Yokoyama et *al.* [44] ont observé un rétrécissement spectral de l’émission du dispositif organique sous excitation électrique, qui a été attribuée à la présence d’une émission stimulée. Tian et *al.* [45] et Nakanotani et *al.* [46] ont observé les mêmes caractéristiques, mais suggèrent que l’effet observé peut être attribué à un mauvais alignement du banc optique. Cependant, dans les deux cas, les auteurs ne pouvaient pas démontrer un seuil laser en fonction de la densité de courant d’excitation et le rétrécissement spectral peut être bien représenté par un mode guidé de résonance à la fréquence de coupure [44]. Une autre revendication intrigante de l’effet laser sous pompage électrique dans une OLED en

microcavité a été signalée par Liu et *al.* [47] avec un seuil très faible. Cependant, les résultats rapportés ne sont probablement pas de l'effet laser, comme montré et discuté par Samuel et *al.* [48].

La première problématique posée dans la quête de la diode laser organique concerne les propriétés intrinsèques des semi-conducteurs organiques. Ces derniers présentent un rendement quantique interne limité par le nombre plus important des états triplet non-radiatifs et souffrent, surtout, de faibles performances électriques causées par la faible mobilité des charges. L'utilisation des matériaux organiques phosphorescents ayant un rendement interne proche de 100 % a permis d'apporter une solution pour la première problématique [49]. Cependant, la phosphorescence ne permet pas de générer un effet laser à cause de la durée de vie élevée des états triplets. De plus, malgré la démonstration d'OLED fonctionnant avec des densités de courant de l'ordre de  $1 \text{ kA/cm}^2$  en régime impulsif [50] (qui est du même ordre de grandeur du seuil laser estimé), l'effet laser n'a pas été atteint. Cela est dû aux divers processus de pertes à l'intérieur du dispositif OLED. À noter, les pertes associées à l'annihilation par les différentes interactions singulet-singulet, singulet-triplet, la présence des polarons qui absorbent les excitons, les pertes par absorption aux niveaux des électrodes ainsi que les modes guidés aux différentes interfaces et enfin le problème le plus important est la présence des états triplet qui fait chuter énormément le rendement interne des OLED.

À ce stade de la quête de la diode laser organique, la question du milieu à gain reste entièrement posée. En effet, en utilisant des densités de courant au niveau de l'état de l'art pour une OLED, serait-on capable d'améliorer son rendement quantique interne et de produire suffisamment de photons pour atteindre le seuil laser sans détériorer l'hétéro-structure organique ? Comment le faire, avec quel milieu à gain ? Serait-il possible d'améliorer ses performances électriques ? Serait-il possible de diminuer la durée de vie des excitons et tirer profit des états triplet ? Autrement dit, les matériaux organiques à fort gain laser constituent la dernière pièce manquante non encore explorée du puzzle visant à démontrer la faisabilité de fabrication du premier laser organique sous pompage électrique.

Ces travaux de thèse font partie d'un projet dans lequel nous proposons d'apporter des réponses à cette problématique en utilisant une approche originale visant à augmenter l'émission des matériaux organiques disponibles en utilisant la plasmonique. En effet, les plasmons de surface localisés générés par des particules métalliques de taille nanométrique placées au voisinage d'un émetteur, ont été largement utilisées pour exalter l'émission de

l'émetteur [51,52]. L'insertion de telles structures à l'intérieur de l'hétéro-structure OLED peut apporter des modifications drastiques de ses propriétés optiques et électriques.

### **1.5.2 Axe de travail**

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes concentrés sur l'étude du milieu à gain (l'OLED) et sur la possibilité d'améliorer ses performances via la résonance plasmon de surface localisé. Nous nous sommes intéressés en particulier à la conception et à la fabrication de nanoparticules métalliques et ensuite à leur insertion dans différentes hétéro-structures OLED. Notre but est de démontrer la faisabilité physique et technologique de ces nouvelles structures hybrides organométalliques. Deux approches seront utilisées pour le développement de ces dispositifs et cela en fonction du type de nanoparticules utilisées. Dans un premier temps, on étudiera des OLED standards incorporant des nanoparticules aléatoires fabriquées par évaporation thermique. Ce type de structures facile à développer nous permettra de valider le concept et d'avoir une première compréhension des phénomènes physiques avant de passer à l'étude de structures plus élaborées. Dans un second temps, nous nous concentrerons sur la conception et la fabrication de structures périodiques en utilisant la technique de lithographie électronique. Ces dernières seront insérées dans des micro-OLED. Ces structures permettent de supporter des densités de courant élevées. Une étude plus approfondie en utilisant différents milieux organiques émissifs sera menée.

## **1.6 Conclusion**

Ce premier chapitre est consacré à la description des diodes électroluminescentes organiques. Il rappelle leur principe de fonctionnement, leurs procédés de fabrication et de caractérisation. Nous avons, entre autres, cité les matériaux organiques utilisés dans les OLED ainsi que leurs propriétés. L'accent a été mis sur les matériaux organiques à base de petites molécules, matériaux qui seront utilisés par la suite. Les différents mécanismes derrière le fonctionnement d'une OLED ont été détaillés allant de l'injection de charge jusqu'à l'extraction de la lumière. Nous avons, par la suite, donné le procédé de fabrication et de caractérisation d'OLED utilisé dans le cadre de cette thèse. En fin de chapitre, nous avons exposé la problématique du laser organique sous pompage électrique lié essentiellement au milieu à gain constitué par l'OLED et l'approche proposée qui consiste en l'utilisation de l'effet plasmonique via des nanoparticules métalliques en vue de renforcer l'efficacité des OLED. Ce phénomène sera décrit et détaillé dans le chapitre suivant.





# CHAPITRE 2 THEORIE DU PLASMON DE SURFACE LOCALISE

## 2.1 Introduction

Le plasmon de surface localisé (LSP pour *Localized Surface Plasmon* en anglais) est l'une des propriétés optiques les plus intéressantes des nanostructures métalliques. Il résulte de l'oscillation collective du nuage électronique à la surface d'une nanoparticule (NP) métallique. Ainsi, le champ électromagnétique produit au voisinage immédiat de la NP peut dépasser le champ d'excitation de plusieurs ordres de grandeurs. Cette propriété de transmission extraordinaire est utilisée pour diverses applications, en particulier, pour l'exaltation de la fluorescence d'émetteur (MEF pour *Metal Enhanced Fluorescence*).

Dans ce chapitre, nous introduirons les principes fondamentaux du plasmon de surface. Nous décrirons, en premier, la réponse optique des métaux tout en présentant les différents modèles décrivant leurs constantes diélectriques. Ensuite, nous rappellerons la définition et la théorie, ainsi que les conditions d'apparition du plasmon de surface localisé. L'effet du plasmon sur les propriétés d'un nano-objet actif placé à proximité d'une NP métallique fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

## 2.2 Réponse optique des métaux

L'interaction d'un champ électromagnétique avec un métal peut être traitée dans le cadre classique basé sur les équations de Maxwell. Même à des échelles sub-longueur d'onde (à condition de ne pas atteindre l'ordre de l'angström), les équations de Maxwell restent valables sans avoir recours à la mécanique quantique [53]. Elles s'écrivent comme suit (dans un milieu non magnétique) :

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho_{\text{libre}} \quad (2.1)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\overrightarrow{rot}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\overrightarrow{rot}\vec{H} = \vec{J}_{libre} + \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} \quad (2.4)$$

Ces équations relient entre eux les vecteurs champs électrique  $\vec{E}$ , magnétique  $\vec{H}$  ainsi que les vecteurs inductions magnétique  $\vec{B}$  et électrique  $\vec{D}$ . Elles font aussi intervenir la densité de courant des charges libres  $\vec{J}_{libre}$  ainsi que la densité de charges libres  $\rho_{libre}$ .

Les vecteurs champs électrique et magnétique sont reliés aux vectrices inductions électrique et magnétique par les équations constitutives du milieu données par :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (2.5)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (2.6)$$

où  $\varepsilon_0$  et  $\mu_0$  sont, respectivement, la permittivité électrique et la perméabilité magnétique dans le vide.  $\varepsilon_r$  représente la permittivité électrique relative et  $\mu_r$  est la perméabilité magnétique relative. Elles représentent, respectivement, la réponse en polarisation du milieu soumis au champ électrique  $\vec{E}$  et la réponse en aimantation de ce même milieu soumis au champ magnétique  $\vec{H}$ . Dans le cas d'un matériau non-magnétique  $\mu_r = 1$ . Par conséquent, le paramètre crucial permettant de déterminer la réponse d'un matériau à une onde électromagnétique est sa fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ . Dans le cas des matériaux dispersifs tels que les métaux, la fonction diélectrique s'écrit sous une forme complexe avec une partie réelle notée  $\varepsilon'$ , représentant l'intensité de la polarisation induite par le champ électrique appliqué et une partie imaginaire  $\varepsilon''$ , caractérisant les pertes par absorption dans le métal. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la fonction diélectrique des métaux. Le choix du modèle dépend de la nature et des propriétés du métal à considérer.

### 2.2.1 Modèle de Drude

Le comportement des électrons de conduction dans un métal a été étudié depuis longtemps. Le premier modèle est celui de P. Drude (1900) [54] où le métal est supposé être constitué d'un gaz d'électrons libres ignorant ainsi le réseau (concept du plasma) en première approximation. Dans ce modèle, la fonction diélectrique s'écrit :

$$\varepsilon_D = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (2.7)$$

Sa forme complexe peut être écrite comme suit :

$$\varepsilon_{\text{métal}} = \varepsilon_{\text{réel}} + i\varepsilon_{\text{imaginaire}} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 - \gamma^2)} \quad (2.8)$$

où  $\gamma$  représente un coefficient d'amortissement dû aux collisions des électrons entre eux, avec les phonons et d'autres impuretés et défauts.  $\omega_p$  est la fréquence plasma du métal donnée par la relation suivante :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (2.9)$$

avec  $n$  représente la densité d'électrons,  $e$  et  $m$  sont la charge et la masse de l'électron respectivement.

Le modèle de Drude ne prend en considération que les transitions électroniques intrabandes. En effet, il ne décrit pas correctement la fonction diélectrique des métaux nobles dans la gamme du spectre visible et proche UV. Ceci est étayé par la Figure 2.1 qui montre les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'or calculées par le modèle de Drude et comparées aux mesures expérimentales données par Johnson et Christy [55]

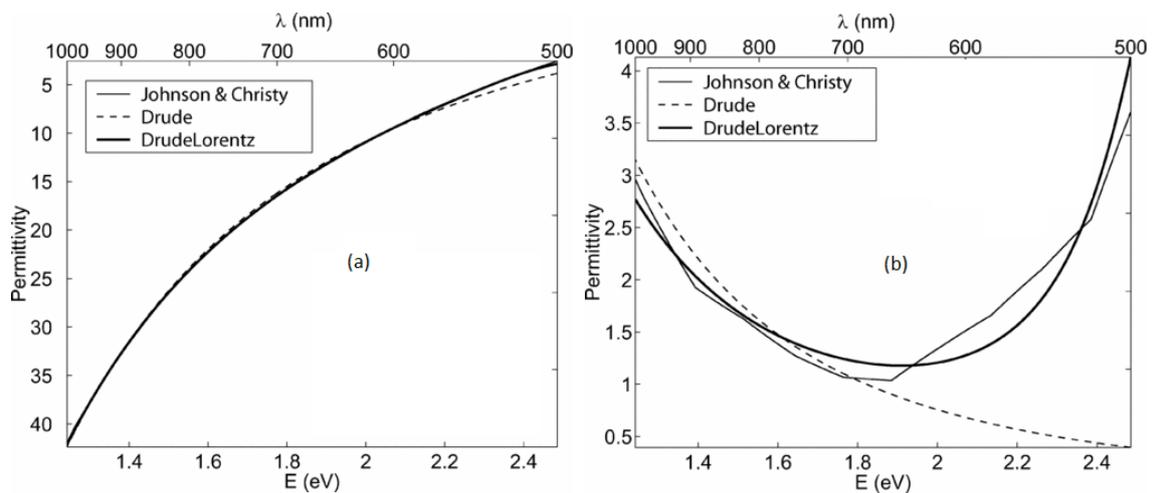


Figure 2.1 *Fonction diélectrique de l'or mesurée expérimentalement par Johnson et Christy [55] et ajustée par les modèles de Drude et Drude-Lorentz. (a) partie réelle, (b) partie imaginaire. Extrait de [56]*

## 2.2.2 Modèle de Drude-Lorentz

Les transitions des électrons de la bande pleine de valence vers la bande de conduction peuvent modifier considérablement les propriétés optiques des métaux. Dans le cas des alcalins, ces transitions n'apparaissent qu'à des fréquences élevées et n'apportent qu'une faible correction à la fonction diélectrique dans le domaine optique. Ils sont donc bien décrits par le modèle de Drude. Par contre, dans le cas des métaux nobles, une correction doit être apportée afin de prendre en compte les transitions inter-bandes qui ont lieu entre la bande de valence  $d$  et la bande de conduction  $s-p$ .

Le modèle de Drude-Lorentz consiste donc à rajouter un terme (une lorentzienne) au modèle de Drude. Dans ce cas, la fonction diélectrique s'écrit sous la forme suivante :

$$\varepsilon_{DL}(\omega) = \varepsilon_D(\omega) + \varepsilon_L(\omega) \quad (2.10)$$

L'estimation de  $\varepsilon_{DL}$  considère que les électrons de valence sont des oscillateurs harmoniques amortis et forcés. Dans le cas d'un seul oscillateur,  $\varepsilon_{DL}(\omega)$  s'écrit :

$$\varepsilon_{DL}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} - \frac{\Delta\varepsilon \cdot \omega_L^2}{(\omega^2 - \Omega_L^2) + i\Gamma_L\omega} \quad (2.11)$$

avec  $\Omega_L$  et  $\Gamma_L$  représentent, respectivement, la force de l'oscillateur et la largeur spectrale des oscillateurs de Lorentz.  $\Delta\varepsilon$  peut être interprété comme un facteur de pondération. Les parties réelle et imaginaire de cette fonction sont tracées sur la Figure 2.1. On note sur l'ensemble des courbes, un meilleur accord avec les résultats expérimentaux de Johnson et Christy [55].

## 2.2.3 Modèle de Drude à deux points critiques

Le modèle de Drude-Lorentz décrit correctement les propriétés optiques de quelques métaux nobles comme l'argent. Dans le cas de l'or, en raison de ses propriétés optiques compliquées à représenter analytiquement dans la gamme spectrale du visible (les transitions inter-bandes sont importantes dans cette gamme), ce modèle ne donne pas de bons résultats même en rajoutant plusieurs lorentziennes [57]. En effet, il faut passer à un modèle où ces transitions inter-bandes sont prises en compte d'une façon plus complète essentiellement dans la gamme optique. Dans ce contexte, Etchegoin *et al.* [58,59] ont proposé un modèle dont la formule analytique de la fonction diélectrique s'écrit :

$$\varepsilon_{D2CP}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\gamma} + \sum_{p=1}^{p=2} G_p(\omega) \quad (2.12)$$

avec :

$$G_p(\omega) = A_p \Omega_p \left( \frac{e^{i\varnothing_p}}{\Omega_p - \omega - i\Gamma_p} + \frac{e^{-i\varnothing_p}}{\Omega_p + \omega + i\Gamma_p} \right) \quad (2.13)$$

Les deux premiers termes de l'équation (2.12) représentent la contribution classique de Drude. La somme représente la contribution des transitions inter-bandes avec l'amplitude  $A_p$ , l'énergie du gap  $\Omega_p$ , la phase  $\varnothing_p$  et l'élargissement  $\Gamma_p$ .

La comparaison de l'ajustement de cette fonction avec le modèle de Drude-Lorentz à 4 lorentziennes [60] est montrée sur la Figure 2.2. Elle montre la précision du modèle de Drude à deux points critiques dans la description des fonctions diélectriques de l'or et de l'argent, avec moins de paramètres à déterminer.

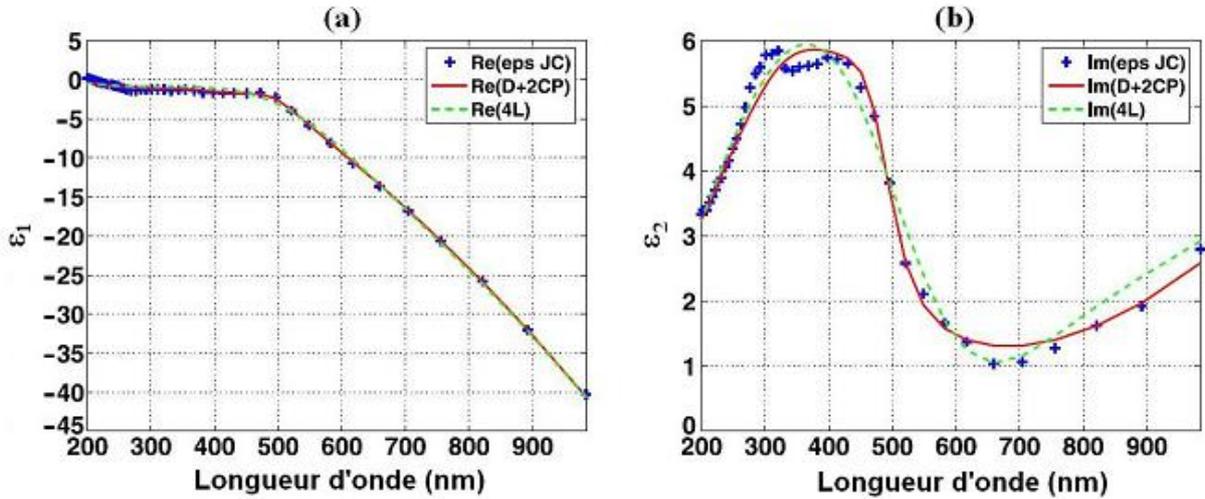


Figure 2.2 *Fonction diélectrique mesurée expérimentalement par Johnson et Christy comparée aux modèles de Drude-Lorentz à 4 Lorentziens et Drude à 2 points critiques.*

(a) *Partie réelle, (b) partie imaginaire. Extrait de [61]*

## 2.3 Plasmon de Surface

### 2.3.1 Plasmon de surface délocalisé

L'élément essentiel pour la génération de plasmons de surface (SP) est la présence d'électrons libres à l'interface entre deux matériaux. En pratique, ceci implique que l'un de ces matériaux soit un métal où les électrons libres sont abondants. Cette condition découle de l'analyse d'une interface métal-diélectrique par les équations de Maxwell. Cette analyse montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface entre le métal et le diélectrique. Ces ondes sont associées à des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal (Figure 2.3 (a)) appelées "plasmons de surface délocalisés". Le maximum d'intensité du champ associé à cette onde se trouve à l'interface métal-diélectrique. L'intensité du champ électromagnétique décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant les directions perpendiculaires à l'interface (Figure 2.3 (b)).

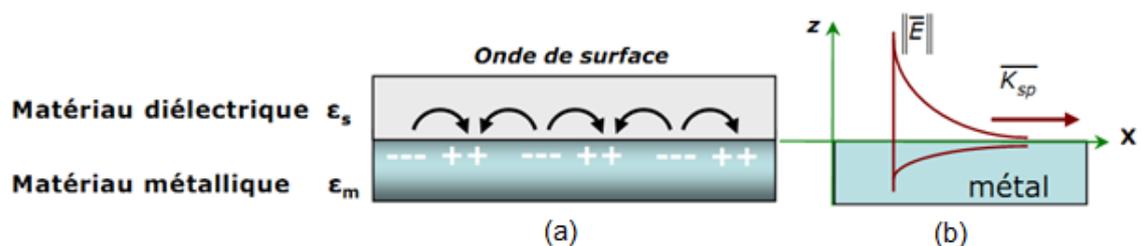


Figure 2.3 (a) Représentation schématique de l'oscillation des charges à l'interface métal/diélectrique, (b) Décroissance exponentielle du champ électromagnétique de part et d'autre de l'interface.

La résolution des équations de Maxwell en appliquant les conditions de continuité à l'interface métal/diélectrique conduit à la relation de dispersion suivante:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

avec  $\epsilon_m$  et  $\epsilon_d$  sont les constantes diélectriques du métal et du diélectrique, respectivement.

La courbe de dispersion du plasmon de surface est toujours située sous la ligne de la lumière (Figure 2.4). Cela signifie qu'en éclairant directement le métal par une source lumineuse, le couplage entre la lumière radiative et le plasmon de surface est irréalisable. On dit alors que le plasmon de surface est une onde non radiative. Pour rendre ce couplage

possible, plusieurs techniques peuvent être utilisées comme le couplage par réseau ou le couplage par prisme [62].

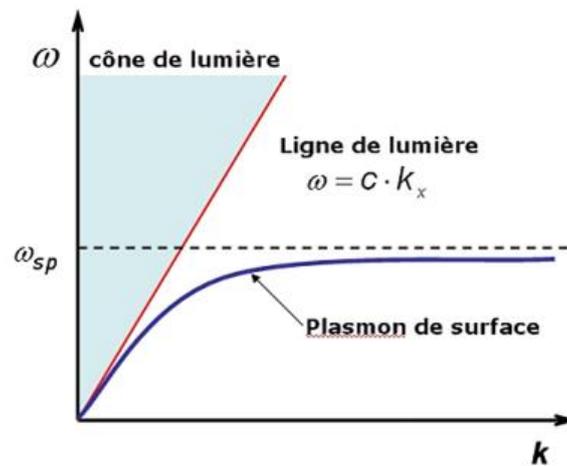


Figure 2.4 Courbe de dispersion de plasmon de surface et la droite de lumière dans le vide

## 2.3.2 Plasmon de surface localisé

### 2.3.2.1 Description qualitative

Pour de petites particules métalliques, contrairement au cas des métaux massifs, le champ électromagnétique extérieur peut pénétrer à l'intérieur de la nanoparticule et provoquer le déplacement des électrons de conduction par rapport aux ions métalliques ce qui induit un champ local opposé au champ d'excitation (voir Figure 2.5). Le mouvement cohérent des électrons ainsi que le champ induit forment un oscillateur, dont le comportement est défini par la masse et la charge effective des électrons, la densité électronique et la géométrie de la particule. Les résonances générées par cet oscillateur sont appelées « plasmons de surface localisés » (LSP pour *Localized Surface Plasmon* en anglais).

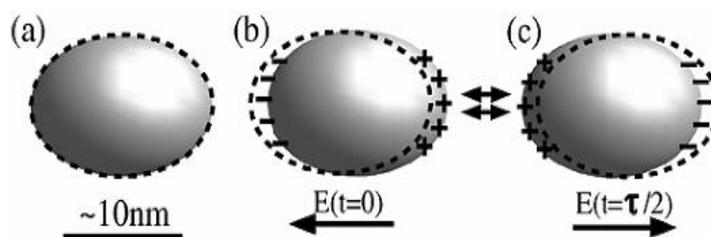


Figure 2.5 Schéma représentatif de l'oscillation de charges dans une nanoparticule métallique en réponse à un champ électromagnétique extérieur.

La plupart des effets physiques associés au plasmon de surface localisé peuvent être qualitativement représentés par le modèle basique de l'oscillateur. Les résonances LSP sont situées dans le domaine spectral du visible jusqu'au proche infrarouge et dépendent fortement de la nature du métal, la forme, la taille et l'environnement des particules. Lorsque la NP est excitée à la longueur d'onde de résonance, l'amplitude du champ électromagnétique généré au voisinage de la NP peut être plus grande que le champ d'excitation de plusieurs ordres de grandeur (exaltation du champ proche optique). Par analogie à un oscillateur classique, le coefficient d'amortissement des électrons limite l'amplitude maximale de la résonance et détermine sa largeur spectrale. En outre, les nanoparticules métalliques ont généralement plus d'un mode d'oscillation. Ces modes ont des distributions de charges et de champ différentes. Pour le mode le plus bas, les distributions sont dominées par un caractère dipolaire. Les modes énergétiques plus élevés peuvent être associés à des distributions de charges multipolaires d'ordre supérieur.

### 2.3.2.2 Calculs analytiques

#### **Modèle dipolaire ou approximation quasi statique**

L'interaction d'une particule de taille  $d$  avec le champ électromagnétique peut être analysée en utilisant simplement l'approximation quasi-statique, à condition que la taille de la particule soit petite devant la longueur d'onde de la lumière ( $\lambda \gg d$ ) (Figure 2.6 (a)). Dans ce cas, la phase du champ électromagnétique est pratiquement constante sur tout le volume de la particule, de sorte que l'on puisse calculer la répartition spatiale de champ en considérant le problème simplifié d'une particule dans un champ électrostatique. Cette approximation décrit correctement les propriétés optiques des nanoparticules de dimensions inférieures à 100 nm. En se basant sur cette approximation, nous présentons le traitement analytique pour le cas d'une géométrie sphérique. On considère une sphère homogène et isotrope de rayon  $a$  caractérisée par sa fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  placée dans un milieu diélectrique de constante  $\varepsilon_D$ . Le champ électrostatique extérieur est parallèle à l'axe  $z$  ( $\vec{E} = E_0 \vec{z}$ ). Ce problème peut être traité en résolvant l'équation de Laplace  $\Delta\Phi = 0$  pour déterminer le potentiel électrique à partir duquel on pourra déterminer le champ électrique en utilisant la relation  $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$ . En considérant la symétrie azimutale du problème, la solution générale est donnée par [63] :

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (2.15)$$

où  $P_l(\cos\theta)$  est le polynôme de Legendre,  $\theta$  représente l'angle entre le vecteur position  $\vec{r}$  et l'axe z.

En tenant en compte des conditions aux bords de la sphère et le fait que le potentiel doit être fini à l'origine, le potentiel est exprimé à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère comme suit :

$$\begin{cases} \Phi_{\text{int}} = -\frac{3\varepsilon_D}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_D} E_0 r \cos\theta \\ \Phi_{\text{ext}} = -E_0 r \cos\theta + \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_D}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_D} E_0 a^3 \frac{\cos\theta}{r^2} \end{cases} \quad (2.16)$$

Notons que, nous n'avons pas tenu compte des modes multipolaires. Dans ce cas, le champ électrique à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère s'écrit alors [63] :

$$\begin{cases} \vec{E}_{\text{int}} = \frac{3\varepsilon_D}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_D} \vec{E}_0 \\ \vec{E}_{\text{ext}} = E_0 \left( \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_D}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_D} \right) \frac{a^3}{r^3} [2 \cos\theta \vec{u}_r - \sin\theta \vec{u}_\theta] \end{cases} \quad (2.17)$$

$\vec{E}_{\text{ext}}$  est le champ créé par un dipôle de moment dipolaire  $\vec{p}$  s'écrivant comme suit :

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_D a^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_D}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_D} \vec{E}_0 \quad (2.18)$$

La polarisabilité définie à partir de l'équation  $\vec{p} = \varepsilon_0\varepsilon_D\alpha\vec{E}_0$  s'écrit :

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_D}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_D} \quad (2.19)$$

Cette dernière équation représente le paramètre le plus important déterminé dans le cadre de cette approximation. La fréquence de résonance est obtenue pour une polarisabilité maximal *i.e.*  $\varepsilon_m + 2\varepsilon_D = 0$ . En assumant que la fonction diélectrique du métal est donnée par le modèle de Drude et que sa partie imaginaire est faible, cette condition de résonance s'écrit :

$$\text{Re}[\varepsilon_m(\omega)] = -2\varepsilon_D \quad (2.20)$$

Cette condition est appelée condition de Fröhlich qui donne le mode dipolaire de plasmon de surface dans le cas d'une NP métallique sphérique.

Dans le traitement ci-dessus, le champ extérieur est considéré comme un champ électrostatique indépendant du temps afin de simplifier les calculs. Cependant, une petite nanoparticule ( $a \ll \lambda$ ), excitée à la résonance plasmonique, peut toujours être représentée par un dipôle idéal dans le régime quasi-statique où les champs sont variables dans le temps en négligeant les effets de retard sur le volume de la particule (Figure 2.6 (a)). Cela permettra de déterminer les champs électrique et magnétique ainsi que les sections efficaces d'absorption et de diffusion de la NP en utilisant le vecteur de Poynting [64]. Ce calcul ne sera pas effectué dans le cadre de cette thèse. Cependant on donne les expressions des sections efficaces d'absorption et de diffusion :

$$\sigma_{ext} = \frac{18V\pi\varepsilon_D^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon' + 2\varepsilon_D)^2 + \varepsilon''^2} \quad (2.21)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{144V^2\pi^4\varepsilon_D^2}{\lambda^4} \frac{(\varepsilon' - \varepsilon_D)^2 + \varepsilon''^2}{(\varepsilon' + 2\varepsilon_D)^2 + \varepsilon''^2} \quad (2.22)$$

Pour un même environnement, le rapport des deux sections efficaces est proportionnel au volume des nanoparticules :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3} \quad (2.23)$$

Pour les nanoparticules de petites dimensions, la diffusion est donc négligeable et l'extinction est largement dominée par l'absorption.

Lorsque la taille des NPs augmente, cette approximation trouve ses limites puisque le champ à l'intérieur de la NP ne peut plus être considéré comme uniforme (Figure 2.6 (b)). Dans ce cas, des modes multipolaires apparaissent et leurs contributions sont prises en compte dans le cadre de la théorie de Mie.

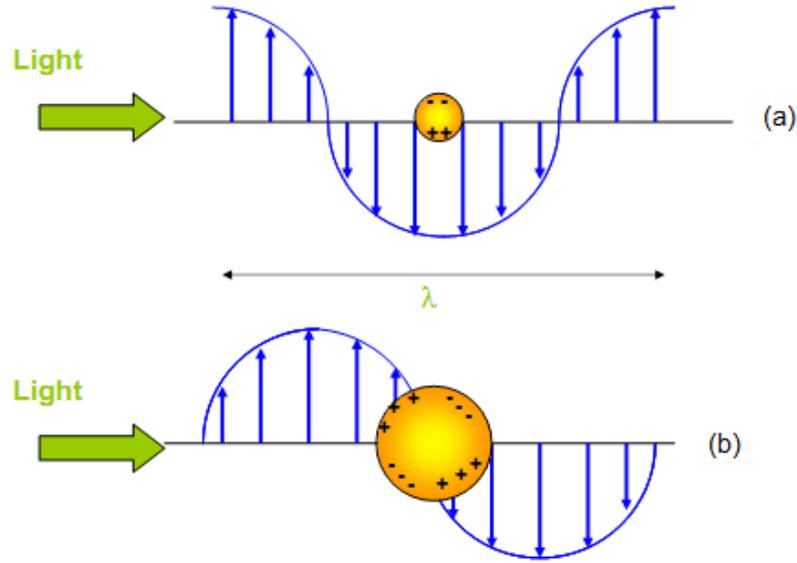


Figure 2.6 Représentation de la distribution des charges dans la NP sphérique sous l'effet d'un champ électromagnétique. (a) Cas d'une NP de taille très petite devant la longueur d'onde LSPR (b) Cas d'une NP de taille comparable à la longueur d'onde LSPR.

### Théorie de Mie

Un calcul exact du LSP nécessite la résolution des équations de Maxwell au niveau des NPs en utilisant les conditions aux limites appropriées. La solution analytique ne peut être obtenue que pour certaines géométries. Gustav Mie (1908) a développé une théorie qui fournit la solution exacte pour le cas des NPs sphériques à condition qu'elles soient suffisamment éloignées (pas d'interaction entre elles) [3]. Dans ce cas, la section efficace d'extinction est donnée par :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}[a_L + b_L] \quad (2.24)$$

avec :

$$a_L(x) = \frac{m\psi_L(mx)\psi_L'(x) - \psi_L(x)\psi_L'(mx)}{m\psi_L(mx)\eta_L'(x) - \psi_L'(mx)\eta_L(x)} \quad (2.25)$$

$$b_L(x) = \frac{\psi_L(mx)\psi_L'(x) - m\psi_L(x)\psi_L'(mx)}{\psi_L(mx)\eta_L'(x) - m\psi_L'(mx)\eta_L(x)} \quad (2.26)$$

$x = k.R$ , avec  $k$  est le vecteur d'onde de l'onde électromagnétique dans la matrice transparente et  $R$  le paramètre de taille de la nanoparticule.  $m = \frac{n_m}{n}$  où  $n_m$  et  $n$  représentent, respectivement, les indices de réfraction du métal et de la matrice diélectrique environnante.  $\psi_L$  et  $\eta_L$  sont les fonctions de Bessel-Riccatti. Ces équations sont difficiles à résoudre analytiquement et nécessitent un calcul numérique.

### 2.3.2.3 Calcul numérique

Dans le cas des géométries non-symétriques, le traitement analytique des équations de Maxwell devient compliqué, voire impossible dans certains cas. Au cours des dernières années, des méthodes numériques spécifiques ont été alors développées en vue d'apporter des solutions adéquates aux problèmes posés. L'une des méthodes les plus utilisées dans le domaine de l'optique est celle des différences finies dans le domaine temporel (FDTD pour *Finite-Difference Time-Domain*) proposée par K. Yee en 1966 [65]. Cette méthode est basée sur le principe de discrétisation aux différences centrées des dérivées partielles des équations de Maxwell. Dans l'espace et suivant l'une des directions principales ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ), chaque point de calcul est séparé de son premier voisin par une distance  $\Delta$  appelée pas de discrétisation spatiale. Le volume de calcul est donc un parallélépipède découpé en  $(N_x \times N_y \times N_z)$  cellules élémentaires de volume  $(\Delta x \times \Delta y \times \Delta z)$ ;  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$  sont, respectivement, les pas de discrétisation spatiale dans les directions  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$ . A titre d'exemple, la Figure 2.7 illustre une des faces de ce parallélépipède.

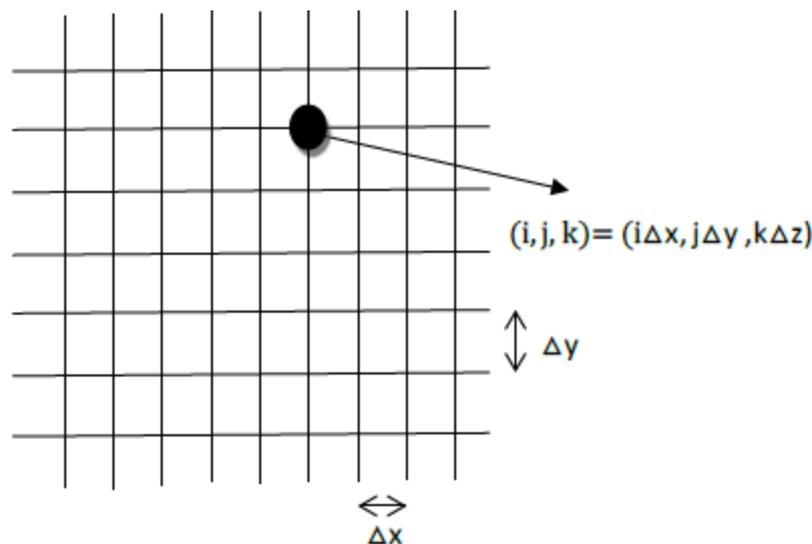


Figure 2.7 Face ( $xy$ ) du parallélépipède représentant la zone de calcul

Le temps  $t$  est aussi discrétisé en  $n$  (entier) intervalles de pas constant  $\Delta t$ , soit :

$$t = n.\Delta t \quad (2.27)$$

Pour exprimer une des composantes du champ  $U$  ( $\vec{E}$  ou  $\vec{H}$ ) à un instant  $t$  et au nœud  $(x_i, y_j, z_k)$ , on adoptera la notation suivante :

$$U(x_i, y_j, z_k, t) = U_{i,j,k}^n \quad (2.28)$$

La dérivée temporelle de  $U$  s'exprime alors :

$$\left[ \frac{\partial U}{\partial t} \right]_{i,j,k} = \frac{U_{i,j,k}^{n+\frac{1}{2}} - U_{i,j,k}^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta t} \quad (2.29)$$

De la même façon, les dérivées spatiales de  $U$  s'écrivent:

$$\left[ \frac{\partial U}{\partial x} \right]_{j,k,n} = \frac{U_{i+\frac{1}{2},j,k}^n - U_{i-\frac{1}{2},j,k}^n}{\Delta x} \quad (2.30)$$

$$\left[ \frac{\partial U}{\partial y} \right]_{i,k,n} = \frac{U_{i,j+\frac{1}{2},k}^n - U_{i,j-\frac{1}{2},k}^n}{\Delta y} \quad (2.31)$$

$$\left[ \frac{\partial U}{\partial z} \right]_{i,j,n} = \frac{U_{i,j,k+\frac{1}{2}}^n - U_{i,j,k-\frac{1}{2}}^n}{\Delta z} \quad (2.32)$$

La détermination spatiale des composantes des champs se fait en adoptant le schéma de Yee [65] qui consiste à calculer les composantes du champ électromagnétique en des points différents dans une maille élémentaire. Les composantes du champ électrique  $\vec{E}$  sont calculées au milieu des arêtes tandis que celles du champ magnétique  $\vec{H}$  sont déterminées au centre des faces de la maille, telles que montrées sur la Figure 2.8.

L'incrémentation temporelle dans le schéma de Yee s'effectue selon la formulation « saute-mouton » ou « *leap-frog* ». Comme indiqué sur la Figure 2.9, les composantes du champ  $\vec{H}$  sont calculées aux instants multiples impairs du demi pas temporel  $\Delta t/2$ , alors que celles du champ  $\vec{E}$  sont mises à jour aux instants multiples pairs ou vice versa.

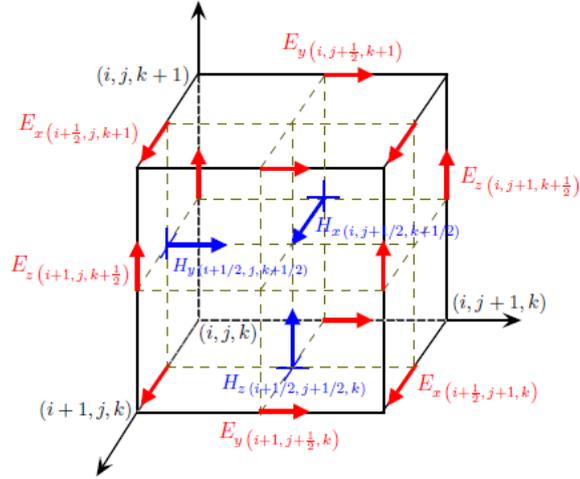


Figure 2.8 Maille élémentaire de Yee (points de calcul des composantes de  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$ )

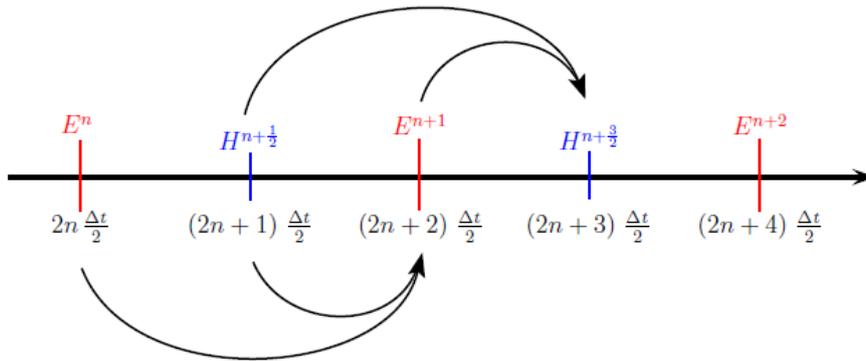


Figure 2.9 Discrétisation temporelle dans le schéma de Yee.

La réduction du pas de discrétisation notamment pour mieux décrire les objets fins dans la grille FDTD, engendre une augmentation du nombre de points de calcul nécessitant plus de temps de calcul et un espace mémoire plus important. Dans notre cas, nous choisirons un maillage adaptatif (non uniforme) en fonction de la forme des objets à modéliser, en évitant toutefois d'alourdir l'implémentation de notre méthode de calcul. Quant aux conditions aux limites, elles sont de deux types:

- Les couches parfaitement absorbantes de Bérenger [66] (PML pour *Perfectly Matched Layer*) pour décrire l'espace libre : cette condition permet d'éviter les réflexions non physiques du champ à l'intérieur de la zone de calcul et elle repose sur la condition d'adaptation d'impédance à l'interface entre deux milieux de même indice mais dont l'un est absorbant ;

- Les conditions aux limites de Floquet-Bloch [67] pour simuler les réseaux infinis et périodiques suivant une ou plusieurs directions. Elles permettent de calculer les champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  sur les parois du volume sans avoir à faire référence directement à des champs à l'extérieur de celui-ci.

Pour assurer la stabilité de la méthode FDTD, les pas de discrétisation spatio-temporels doivent satisfaire le critère suivant [36] :

$$\Delta t \leq \left[ c \cdot \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}} \right]^{-1} \quad (2.33)$$

#### 2.3.2.4 Paramètres influençant le plasmon de surface localisé

L'un des aspects les plus attrayants du plasmon de surface localisé dans les différentes applications est la sensibilité de sa résonance à plusieurs paramètres tels que la nature du métal, l'environnement de la NP ainsi que sa géométrie et sa taille. Contrôler ces facteurs permet de manipuler la lumière à l'échelle nanométrique ouvrant ainsi la voie à des applications technologiques diverses et variées.

##### Influence de la taille des NP

La taille des nanoparticules métalliques a un effet considérable sur la position et l'intensité du pic de résonance du plasmon de surface. Dans le cas de petites nanoparticules ( $R \sim 50$  nm), la taille affecte principalement l'intensité et la largeur du pic de résonance, tandis que son effet sur la position du pic est réduit. Concernant les grandes nanoparticules ( $R > 50$  nm), l'effet de la taille apparaît de façon prononcée aussi bien sur l'intensité que sur la position du pic de résonance [69].

A titre d'exemple, on montre sur la Figure 2.10 les spectres d'extinction calculés dans le cas des NPs d'Ag ayant une forme rectangulaires pour différents rapports d'aspect : 2 (courbe noire), 3 (courbe rouge) et 4 (courbe bleue). La largeur et la hauteur des rectangles sont maintenues constantes. On constate la formation de trois pics de résonance attribués aux trois polarisations différentes selon la largeur, la hauteur et la longueur du rectangle. En augmentant le rapport d'aspect, les deux premiers pics restent inchangés puisque la largeur et la hauteur n'ont pas été modifiées. Le troisième pic quant à lui est décalé de 600 nm vers 1000 nm en passant d'un rapport d'aspect de 2 à 4.

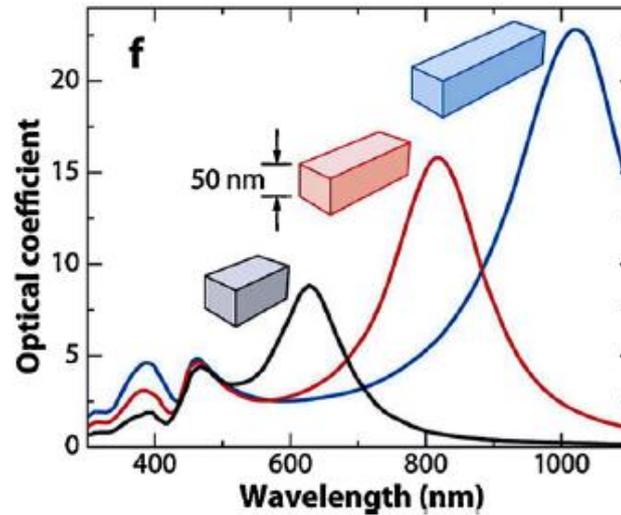


Figure 2.10 Spectres d'extinction calculés pour des NPs de forme rectangulaire ayant différent rapports d'aspect. Extrait de [70].

### Influence de la forme des NP

La forme de la NP est un autre paramètre important influençant sa réponse optique. Une légère déviation morphologique par rapport à la forme sphérique a un impact considérable sur la LSPR. Ceci est illustré sur la Figure 2.11 montrant les spectres d'extinction mesurés dans le cas d'une NPs d'Ag ayant trois formes différentes (sphère, pentagone et triangle) [71].

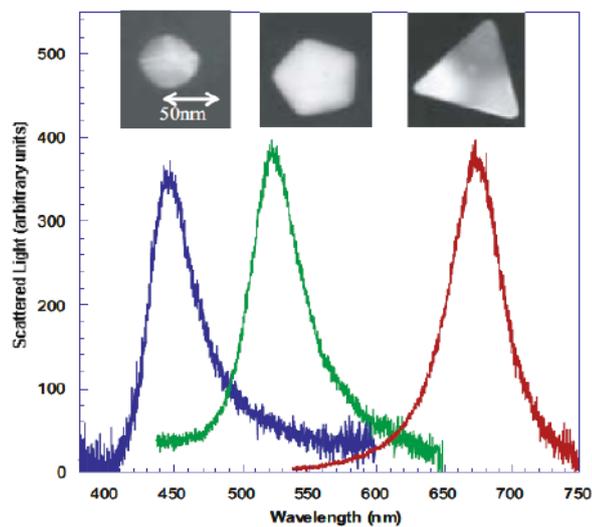


Figure 2.11 Spectres d'extinction mesurés pour des NPs d'Ag ayant différentes formes. Extrait de [71].

### Influence du choix du métal des NP

La Figure 2.12 illustre les sections efficaces d'extinction de particules sphériques de cuivre, d'or et d'argent de même taille, calculée dans le cadre de l'approximation quasi statique. De cette figure, on peut déduire que le choix du métal est un point important car le changement de constantes diélectriques du métal induit des modifications des conditions de résonance pour une même forme et une même taille de la NP. L'amplitude du pic de résonance, est plus marquée et sa largeur est plus étroite pour l'argent que pour l'or et le cuivre. Il s'en suit, donc, un effet sur la durée de vie du plasmon de surface  $\tau_{pl}$  (inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur du pic  $\Delta\omega \cdot \tau_{pl} = 1$ ) qui est plus importante dans le cas d'argent.

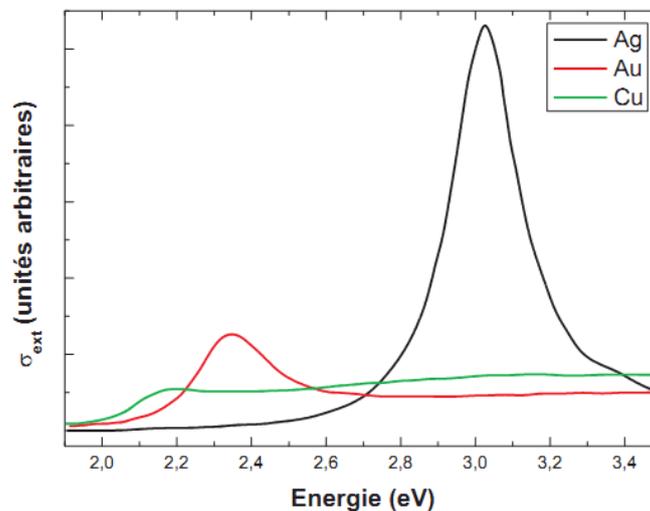


Figure 2.12 *Section efficace d'extinction de nanoparticules sphériques, de métaux nobles de même volume dans une matrice de silice, calculée dans l'approximation quasi-statique. Extrait de [72].*

### Effet de l'environnement

L'environnement immédiat de la nanoparticule métallique influence la LSPR d'une manière significative. La Figure 2.13 représente la section efficace d'extinction d'une nanoparticule sphérique d'or au sein de différentes matrices diélectriques. On note un décalage de la LSPR vers le rouge accompagné d'une augmentation de son amplitude et d'un rétrécissement de sa largeur spectrale (donc une augmentation de la durée de vie du plasmon de surface) lorsque l'indice du milieu diélectrique augmente.

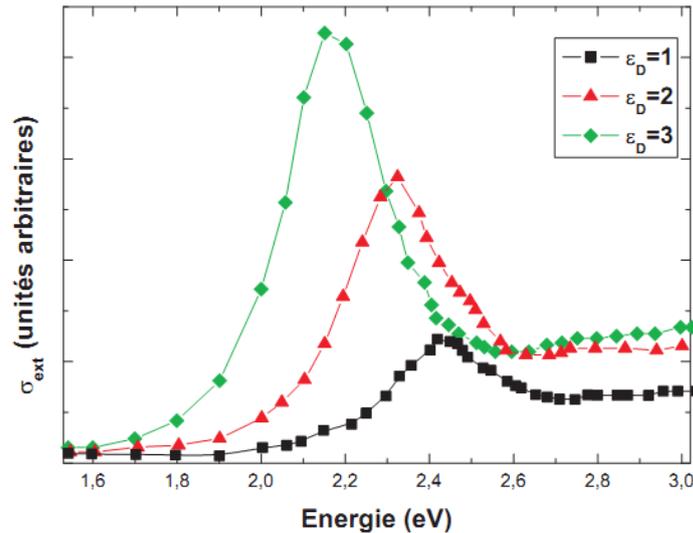


Figure 2.13 *Sections efficaces d'extinction pour des nanoparticules d'or, de diamètre de 10 nm pour différentes matrices hôtes, calculées dans le cadre de l'approximation quasi-statique. Extrait de [69].*

### 2.3.3 Les matériaux plasmoniques et leurs propriétés

La condition nécessaire pour générer l'effet plasmonique est la présence d'une forte densité de charges libres qui est traduit par une constante diélectrique négative. Cependant, l'oscillation de ces charges libres entraîne aussi une dissipation de l'énergie par absorption, ce qui peut affecter le bilan énergétique global. Par conséquent, un compromis entre ces deux effets doit être trouvé en choisissant essentiellement le matériau à utiliser.

#### 2.3.3.1 Les métaux

Due à leur forte conductivité, les métaux sont les premiers candidats pour les applications en plasmonique. Toutefois, l'argent et l'or sont les plus utilisés grâce à leur absorption relativement faible dans la gamme du visible et proche IR (voir Figure 2.14 (b)) [73]. L'argent est le meilleur conducteur présentant la plus basse absorption. Cependant, il est chimiquement instable en comparaison à l'or. Ce dernier est le meilleur matériau, après l'argent, en termes de pertes, mais présente un coût plus élevé. Le cuivre, beaucoup moins cher, présente des propriétés similaires à celles de l'or dans la gamme du visible, ce qui le rend un bon candidat pour remplacer l'or et l'argent. Cependant, à cause de son instabilité chimique, la fabrication de dispositif à base de cuivre est très difficile. Aussi, l'aluminium, malgré sa forte absorption dans le domaine proche IR, a récemment suscité plusieurs études pour des applications en plasmonique. La partie réelle de sa fonction diélectrique est négative

dans l'UV jusqu'à des longueurs d'onde inférieures à 200 nm tout en gardant une partie imaginaire plus faible que celles de l'or et l'argent comme indiqué sur la Figure 2.14. Bien que d'autres métaux aient été étudiés, leur utilisation est limitée par leurs pertes assez élevées dans le domaine du visible. Par exemple, le platine et le palladium ont été utilisés comme matériaux plasmoniques dans les systèmes où l'activité catalytique du matériau est importante pour le fonctionnement du dispositif global [74].

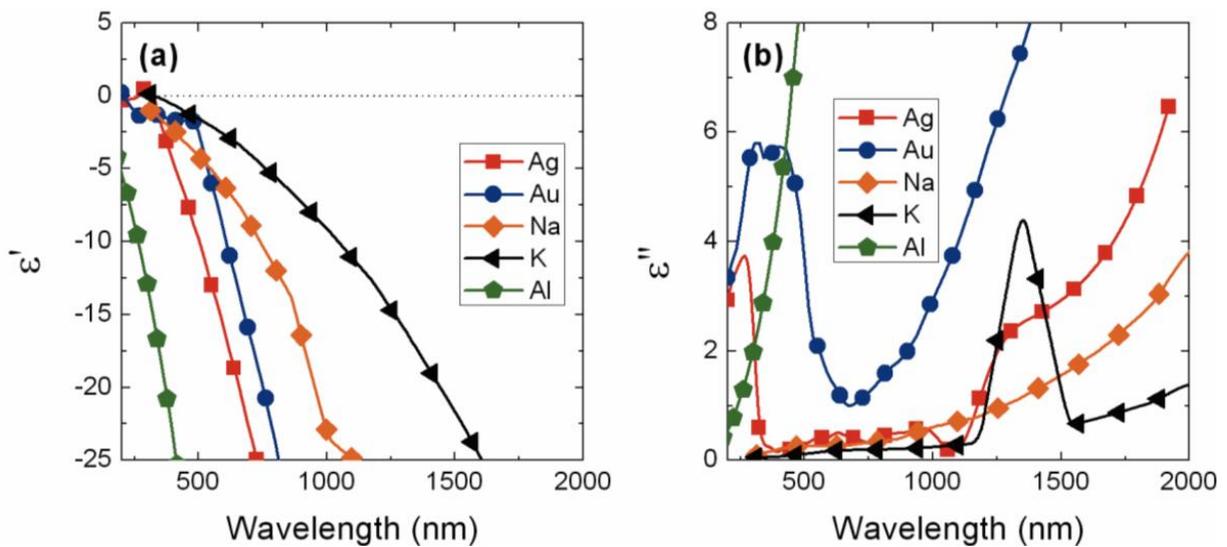


Figure 2.14 *Partie réelle (a) et partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique de quelques métaux. Extrait de [73].*

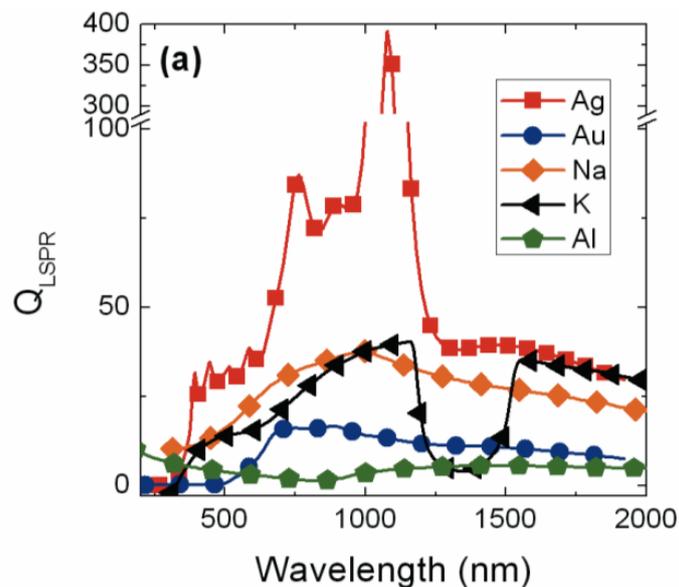


Figure 2.15 *Facteur de qualité du plasmon de surface localisé de quelques métaux. Extrait de [73].*

La Figure 2.15 montre le facteur de qualité de plasmon de surface localisé calculé dans le cas d'une NP sphéroïdale pour quelques métaux [73]. Ce facteur est proportionnel au rapport entre la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique ( $Q \propto \frac{\epsilon'}{\epsilon''}$ ). Cette figure montre clairement pourquoi l'argent est le matériau plasmonique de choix pour plusieurs applications.

### **2.3.3.2 Les alliages métalliques**

L'une des approches adoptées pour améliorer les performances plasmoniques des métaux, surtout en termes de diminution de pertes, est l'utilisation des alliages. Malgré que les métaux nobles aient démontré des propriétés plasmoniques intéressantes, pour certaines applications il convient de décaler la position des transitions inter-bandes à un autre domaine spectrale. Pour cela, l'utilisation d'alliages, métaux nobles-métaux de transitions par exemple, permet de contrôler la structure de bande en ajustant la proportion de chaque métal de l'alliage. Dans une expérience rapportée dans [75], il a été démontré que l'alliage or-cadmium forme une structure de bande unique et décale le pic d'absorption vers une gamme spectrale bien déterminée. Les pertes sont ainsi réduites sur le reste du spectre. Cela est dû aux modifications de niveau de Fermi induites par le dopage d'un pourcentage bien précis (<10 %) de cadmium dans l'or.

### **2.3.3.3 Les semi-conducteurs**

Les semi-conducteurs sont classiquement considérés comme des matériaux diélectriques pour des fréquences supérieures à plusieurs centaines de THz. Cependant, la partie réelle de leur fonction diélectrique peut être négative sous certaines conditions [76-79]. En raison de la facilité de fabrication et de contrôle de leurs propriétés telles que la concentration de porteurs, les semi-conducteurs sont considérés comme des candidats potentiels pour la plasmonique. Pour que ceux-ci soient qualifiés comme matériaux plasmoniques à faibles pertes, l'énergie de la bande interdite et la fréquence plasma (densité de charge) du semi-conducteur doivent être plus grandes que la gamme de fréquences d'intérêt. Une fréquence plasma élevée assure une permittivité réelle négative, alors qu'une large bande interdite minimise les pertes par les transitions inter-bandes. Un fort dopage des semi-conducteurs est nécessaire pour avoir des fréquences de coupure proches du domaine du visible. L'oxyde d'étain et d'indium (ITO pour Indium-Tin-Oxide) et l'oxyde de Zinc (ZnO) dopés présentent des propriétés plasmoniques intéressantes dans le domaine proche IR.

Cependant, l'utilisation des semi-conducteurs dans la gamme du visible est un défi qui reste posé.

### 2.3.3.4 Le graphène

Le graphène a récemment attiré beaucoup d'attention grâce à sa structure de bande unique et sa mobilité de charges élevée. C'est un matériau bidimensionnel avec une densité de charge de l'ordre de  $10^{11} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  qui peut être contrôlée électriquement par l'application d'une différence de potentiel [80]. Le graphène peut générer un effet plasmonique similaire au plasmon de surface engendré sur une interface métal/diélectrique avec une relation de dispersion différente [81,82]. Ses performances plasmoniques dans la gamme de THz ont été déjà rapportées dans la littérature [83,84]. Cependant, à des fréquences proches IR, les pertes dans le graphène peuvent être comparables à celles des métaux nobles. Cela le rend moins attractif comme matériau plasmonique aux fréquences de télécommunications et du visible.

La Figure 2.16 résume les différents types de matériaux plasmoniques et leurs propriétés représentées par les trois axes : la densité et la mobilité de charges qui doivent être assez élevées pour assurer une permittivité réelle négative, le troisième axe représente les transitions inter-bandes qui doivent être assez faibles pour minimiser les pertes par absorption. Le matériau plasmonique idéal doit se positionner sur le côté gauche du plan horizontal de la Figure 2.16.

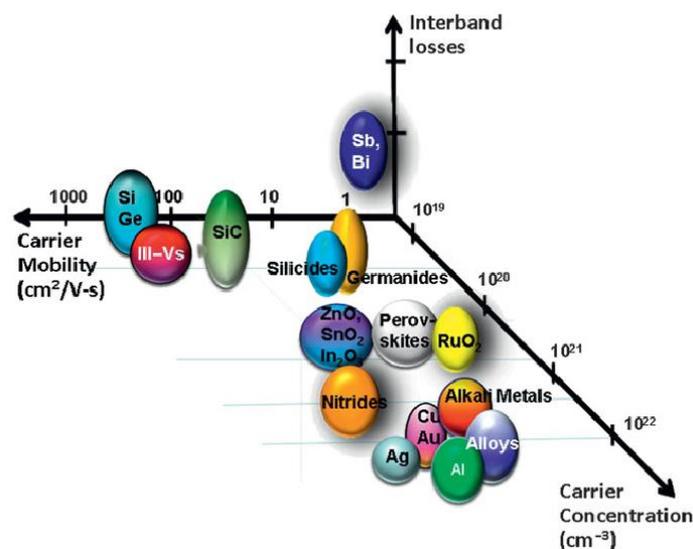


Figure 2.16 Comparaison entre les matériaux plasmoniques et leurs propriétés en terme de la densité et la mobilité de charges ainsi que les pertes par transitions interbandes.

Extrait de [85]

## 2.4 Propriétés optiques d'un émetteur au voisinage d'une NP métallique

La présence de nanostructures métalliques au voisinage de nano-objets actifs tels que les atomes, les molécules et les boîtes quantiques entraîne des modifications de leurs propriétés optiques. Cela est dû, comme souligné précédemment, au fait que ces NPs supportent des modes plasmon engendrant à leur voisinage un champ électromagnétique intense qui peut être supérieur au champ d'excitation. Ce phénomène a été largement utilisé pour différentes applications telles que la spectroscopie Raman exaltée ou SERS (pour *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*), la détection de biomolécules, l'exaltation de la fluorescence et l'amélioration des performances des dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires et les diodes électroluminescentes. On s'intéressera, dans cette section, à la compréhension du processus d'interaction entre une NP et un objet actif via le modèle théorique développé par G. Sun *et al.* [86]. On parlera notamment des processus responsables des modifications de l'absorption, la photoluminescence et l'électroluminescence.

Ce modèle est basé sur l'approximation quasi-statique présentée dans la section précédente ainsi que la théorie du volume effectif [87]. On considère le cas d'une NP métallique de forme sphérique et de rayon  $a$  placé dans un milieu diélectrique ayant une constante  $\epsilon_D$ , tel que décrit précédemment. Cette NP peut supporter des modes de résonance multipolaires où seul le mode dipolaire (ordre 1) est radiatif et peut se coupler avec le champ extérieur. Par contre, les modes d'ordres supérieurs sont des oscillations non radiatives considérées comme une source de pertes par absorption. En utilisant l'expression du moment dipolaire (qu'on notera ici  $p_I$ ) obtenue dans la section précédente dans le cadre de l'approximation quasi-statique, la puissance radiative de ce dipôle s'écrit :

$$P_{rad} = \frac{n^3 \omega_1^4}{12\pi \epsilon_0 \epsilon_D c^3} p_I^2 \quad (2.34)$$

A partir de cette expression, on peut déduire le taux de décroissance radiatif du mode dipolaire [86] :

$$\gamma_{rad} = \frac{2\omega_1}{3\epsilon_D} \left( \frac{2\pi a}{\lambda_1} \right)^3 = \frac{2\omega_1}{3\epsilon_D} \chi^3 \quad (2.35)$$

avec  $\omega_1$  représente la fréquence de résonance du mode dipolaire,  $\lambda_1$  est la longueur d'onde correspondante et  $\chi = 2\pi a/\lambda_1$ .

Ce mode présente aussi un taux de décroissance non radiatif  $\gamma_{nrad}$  dû à la partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal. Ce taux est comparable au coefficient d'amortissement des électrons dans le modèle de Drude  $\gamma$ . Le taux de décroissance total est donc donné par :

$$\gamma_l = \begin{cases} \gamma_{rad} + \gamma, & l = 1 \\ \gamma, & l \geq 2. \end{cases} \quad (2.36)$$

Ainsi, seul le mode dipolaire sera à l'origine de l'efficacité de couplage radiatif donné par :

$$\eta_{dp} = \frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad} + \gamma} = \frac{2Q\chi^3}{3\epsilon_D + 2Q\chi^3} \quad (2.37)$$

avec le facteur  $Q = \frac{\omega_1}{\gamma}$ .

Ce modèle sera appliqué pour étudier les différentes propriétés optiques d'un objet actif placé à proximité de la NP comme nous allons le détailler dans ce qui suit.

#### 2.4.1 Modification de l'absorption

L'exaltation de l'absorption par l'effet plasmonique d'une NP métallique est un phénomène important pour deux raisons : la première concerne son utilisation pour améliorer l'efficacité d'absorption dans certaines application telles que les cellules solaires [88,89] et les photo-détecteurs [90,91] et la deuxième est le fait que ce phénomène fait partie du processus d'exaltation d'émetteurs photoluminescents. Une exaltation de l'absorption de l'émetteur induit une amélioration de son émission. Pour étudier ce phénomène, on considère une molécule dans un milieu diélectrique à proximité d'une NP métallique supportant des modes plasmon comme expliqué plus haut. En excitant ce système par une onde électromagnétique en présence de la NP, seul le mode dipolaire peut être couplé à l'onde incidente et le phénomène d'absorption dans ce cas peut être décrit par deux étapes : la première consiste en un couplage de la lumière incidente avec le mode dipolaire du plasmon de surface et la seconde est que l'énergie du mode dipolaire sera absorbée avec une section efficace d'absorption  $\sigma_a$  par la molécule située à une distance  $d$  par rapport à la surface métallique. Le taux de décroissance du mode dipolaire dû à l'absorption par la molécule est donné par [86] :

$$\gamma_{abs} = \frac{c N_a \sigma_a}{n V_{eff}} \left( \frac{a}{a+d} \right)^6 \quad (2.38)$$

avec  $n$  représente l'indice de réfraction du milieu,  $N_a$  est le nombre de molécules entourant une NP et  $V_{eff}$  représente le volume effectif du mode plasmonique.

Le facteur total d'exaltation  $F_A$  de l'absorption de la molécule par la présence de la NP est donné par le rapport entre les champs électrique en présence de la NP et en absence de celle-ci [86] et il est donné par :

$$F_A = \left| \frac{E_{max}}{E_0} \right|^2 \left( \frac{a}{a+d} \right)^6 \quad (2.39)$$

$$F_A = \left( \frac{\omega_1}{\omega_{ex}} \right)^2 \frac{2}{\left[ Q^{-1} + Q_a^{-1} + 2\chi^3 / 3\epsilon_D \right]^2 + \delta_{ex}^2} \left( \frac{\chi}{\chi + \chi_D} \right)^6 \quad (2.40)$$

avec le facteur d'absorption  $Q_a = \frac{\omega_1}{\gamma_{abs}}$  et  $\delta_{ex} = 2 \left( 1 - \frac{\omega_{ex}}{\omega_1} \right)$ .

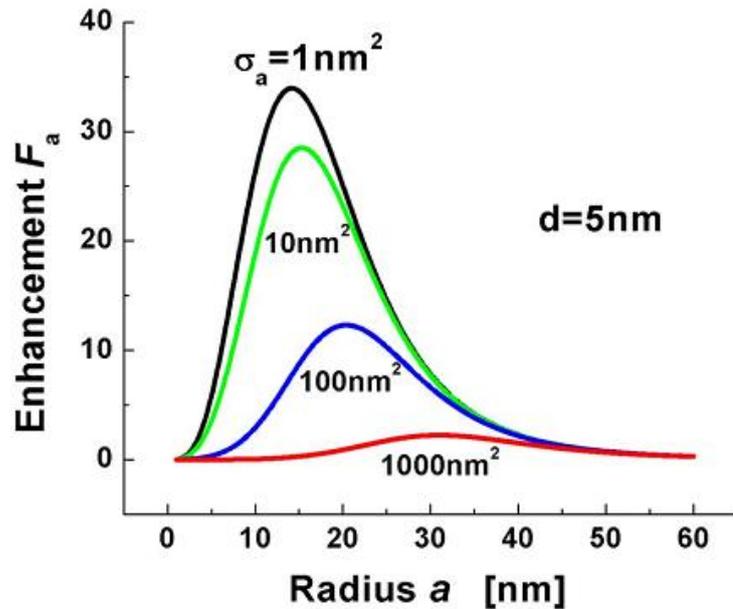


Figure 2.17 Facteur d'exaltation de l'absorption en fonction des dimensions de la NPs ainsi que la section efficace d'absorption. Extrait de [86]

Le facteur d'exaltation de l'absorption a été calculé pour le cas d'une nano-sphère d'or placée à une distance  $d = 5$  nm d'une molécule absorbante ayant différentes section efficace d'absorption  $N_a \sigma_a$ . Le résultat en fonction du rayon de la sphère est montré sur la Figure 2.17. L'exaltation est maximale pour de faibles sections efficaces d'absorption, autrement dit, les bons absorbeurs à l'origine ne peuvent pas être améliorés par la présence de la NP.

#### 2.4.2 Modification de l'électroluminescence

Le phénomène d'exaltation de l'électroluminescence en présence de NPs métalliques a fait l'objet de plusieurs études expérimentales dont le but principal est de démontrer des améliorations des performances des diodes électroluminescentes [92-94]. Cette partie a pour objectif la compréhension du phénomène d'exaltation de l'électroluminescence d'une molécule au voisinage d'une NP métallique d'un point de vue théorique.

En absence du métal, la molécule possède un taux de décroissance radiatif  $1/\tau_{rad}$  et un taux de décroissance non radiatif  $1/\tau_{nrad}$ , et son efficacité radiative (ou rendement quantique) est donnée par :

$$\eta_{rad} = \frac{\tau_{rad}^{-1}}{\tau_{rad}^{-1} + \tau_{nrad}^{-1}} \quad (2.41)$$

D'après la règle d'or de Fermi [95] l'énergie rayonnée par cette molécule à une fréquence  $\omega_{EL}$  (une longueur d'onde  $\lambda_{EL}$ ) est proportionnelle à la densité d'état électromagnétique (DOS) de l'espace libre donnée par [86] :

$$\rho_{rad}(\omega_{EL}) = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2\pi}{\lambda_{EL}} \right)^3 \frac{1}{\omega_{EL}} \quad (2.42)$$

La présence de la NP modifie la DOS et forme un autre canal de désexcitation pour la molécule. Comme la NP supporte des modes plasmon sur un faible volume effectif, la DOS augmente par rapport à celle de l'espace libre par un facteur connu sous le nom de facteur de Purcell [96]. La DOS pour le  $l$ -ième mode à une distance  $d$  par rapport à la NP est donnée, dans ce cas, par [86] :

$$\rho_l(\omega, d) = \frac{L_l(\omega)}{V_{eff,l}} \left( 1 + \frac{d}{a} \right)^{-2l-4} \quad (2.43)$$

avec  $L_l(\omega)$  et  $V_{eff,l}$  sont la distribution lorentzienne normalisée et le volume effectif du  $l$ -ième mode, respectivement.

Le facteur de Purcell est donné donc par le rapport entre les deux DOS :

$$F_{p,l}(\omega) = \frac{\rho_l(\omega, d)}{\rho_{rad}(\omega)} = \frac{3\pi\epsilon_D (l+1)^2 \omega L_l(\omega)}{4\chi^3} \left( \frac{\chi}{\chi + \chi_d} \right)^{2l+4} \quad (2.44)$$

Le phénomène d'exaltation de l'électroluminescence par la présence de la NP peut être décrit comme un processus à deux étapes comme le montre le schéma de la Figure 2.18: dans un premier temps, la molécule excitée électriquement se désexcite avec un taux de décroissance radiatif  $\tau_{rad}^{-1}$ , augmenté par le facteur de Purcell  $F_{p,l}$ . Cette désexcitation, comme souligné précédemment, est accompagnée par un taux de décroissance non radiatif  $\tau_{nrad}^{-1}$  intrinsèque à la molécule. La seconde étape consiste en un couplage des modes plasmon de la NP avec le mode propagatif de la molécule. Notons que seul le mode d'ordre 1 se couple à l'extérieur de la NP d'une manière radiative avec une efficacité de couplage  $\eta_{dp}$ , les modes d'ordres supérieurs ( $l > 1$ ) sont des modes non radiatifs. A partir de cette description, l'efficacité radiative ou le rendement quantique de la molécule en présence de la NP peut s'écrire :

$$\eta_{sp} = \frac{\tau_{rad}^{-1} + F_{p,1}\tau_{rad}^{-1}\eta_{dp}}{\tau_{nrad}^{-1} + \tau_{rad}^{-1} + \sum_{l=1}^{\infty} F_{p,l}\tau_{rad}^{-1}} \quad (2.45)$$

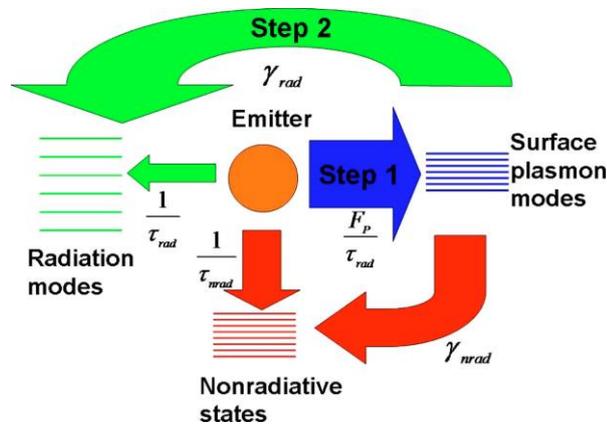


Figure 2.18 Schéma descriptif du phénomène d'exaltation de l'électroluminescence par effet plasmonique. Extrait de [97]

Le facteur d'exaltation défini par le rapport entre l'efficacité radiative en présence de la NP et celle en absence de la NP est égale à :

$$F = \frac{\eta_{sp}}{\eta_{rad}} = \frac{1 + F_{p,1}\eta_{dp}}{1 + F_{p,1}\eta_{rad}} \quad (2.46)$$

La première conclusion qu'on peut tirer de cette description est que l'efficacité de couplage  $\eta_{dp}$  du mode dipolaire doit être supérieure à l'efficacité radiative originale de la molécule pour pouvoir exalter la luminance de cette dernière. Autrement dit, l'exaltation de l'électroluminescence n'est possible que pour les molécules ayant un faible rendement quantique à l'origine. La Figure 2.19 montre la dépendance de ce facteur d'exaltation du rayon de la NP et de sa distance par rapport à la molécule ayant un rendement quantique de 0.01 placée au voisinage d'une NP d'or. Le facteur d'exaltation dépend à la fois de la taille de la NP et de sa distance par rapport la molécule. La taille optimale de la NP doit être assez petite pour avoir une forte résonance et donc un faible volume effectif, mais assez grande pour favoriser le couplage radiatif du mode dipolaire vers l'extérieur (effet antenne). De la même manière, le facteur d'exaltation présente un maximum pour une distance de séparation  $d$  optimale qui n'est pas très grande pour tirer avantage du facteur de Purcell du mode dipolaire, mais qui n'est pas très petite aussi pour éviter le couplage de l'énergie de la molécule avec les modes supérieurs de résonance de la NP (pertes par absorption).

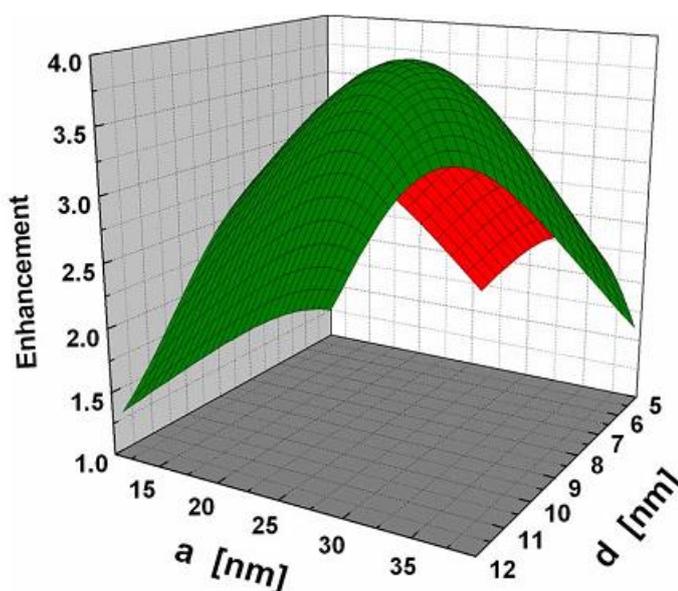


Figure 2.19 Facteur d'exaltation de l'électroluminescence en fonction du rayon de la NP et sa distance par rapport à la molécule. Extrait de [98]

### 2.4.3 Modification de la photoluminescence

Deux mécanismes d'exaltation doivent être considérés dans ce cas : l'exaltation de l'absorption de la molécule et l'exaltation de son émission. En présence d'une NP métallique, l'énergie de la source peut exciter les modes plasmon de la NP, ce qui amplifie l'énergie au voisinage de la molécule et ainsi exalter l'absorption de cette dernière. Ces modes plasmon peuvent aussi exalter l'émission de la molécule via l'effet Purcell. Il est important de noter que ce phénomène dépend fortement des fréquences d'excitation et d'émission de la molécule ainsi que de celles de la résonance plasmon. Autrement dit, la photoluminescence est maximale dans le cas où la fréquence de résonance plasmon  $\omega$  est située entre la fréquence de la source d'excitation  $\omega_{ex}$  et celle de l'émission  $\omega_{PL}$ . L'exaltation de la photoluminescence peut être traitée en combinant les deux mécanismes rapportés plus haut et peut être expliquée de la manière suivante : la lumière de la source arrivant sur le système molécule-NP excite à la fois la molécule et les modes plasmon de la NP. Une partie de l'énergie du mode dipolaire sera absorbée par la molécule avec un taux d'absorption  $\gamma_{abs}$ . Ensuite, la molécule se désexcite avec un taux de décroissance radiatif original  $1/\tau_{rad}$  qui sera augmenté par le facteur de Purcell  $F_p$  dû à la présence de la NP. A cette émission se rajoute une partie de l'énergie du mode dipolaire (le seul mode radiatif) avec une efficacité de couplage  $\eta_{dp}$ . Le facteur d'exaltation de la photoluminescence sera donc donné par le produit des deux facteurs d'exaltation d'absorption  $F_A(\omega_{ex})$  et d'émission  $F_L(\omega_{PL})$  comme suit [99] :

$$F_{PL}(\omega_{ex}, \omega_{ex}) = F_A(\omega_{ex}) F_L(\omega_{PL}) \quad (2.47)$$

Comme il a été souligné dans les sections précédentes, la taille de la NP est un facteur très déterminant dans le bilan global. Un compromis entre l'effet antenne favorisé dans le cas d'un large dipôle (taille de la NP assez importante) et l'effet résonateur, donc un bon confinement de l'énergie, favorisé dans le cas de petite NP doit être trouvé. Les ordres supérieurs des modes plasmon ont aussi un impact négatif sur le phénomène d'exaltation. Cela peut être minimisé en optimisant la distance molécule-NP.

Le facteur d'exaltation de la photoluminescence a été évalué dans les conditions qui favorisent l'exaltation de l'absorption et la luminescence, i. e. pour le cas de molécules ayant une faible section efficace d'absorption et une faible efficacité radiative en considérant  $\omega_{ex}, \omega_{ex} \sim \omega$ . Il peut être donné par :

$$F_{PL} = 2Q_1^2(1 + 2Q_1^2) \approx 42Q_1^4 \quad (2.48)$$

où  $Q_1 = \frac{\omega_1}{\gamma_1} = \frac{\omega_1}{\gamma_{rad} + \gamma}$ .

La Figure 2.20 montre la dépendance de ce facteur en fonction du rayon d'une nanoparticule d'or. Il existe un maximum pour une valeur optimale de la taille de la NP. De plus, le point important à noter est que la contribution des deux facteurs d'exaltation (absorption et luminescence) est comparable, ce qui donne un facteur d'exaltation globale assez important.

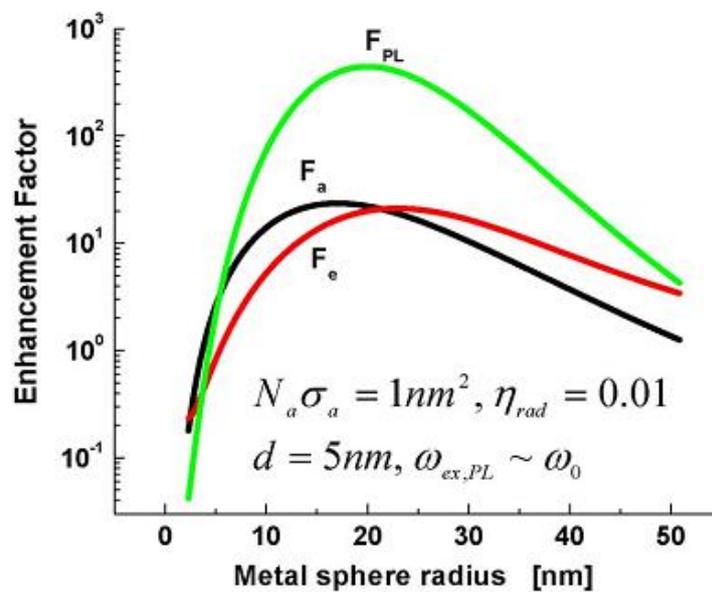


Figure 2.20 Facteur d'exaltation de la photoluminescence en fonction du rayon de la NP. Extrait de [99]

#### 2.4.4 Analyse et discussion : amplification contre pertes

Bien que, plusieurs travaux ont montré que les nanoparticules et les antennes plasmoniques peuvent mener à une amplification significative de la luminescence des émetteurs adjacents, les mécanismes d'exaltation ne sont pas encore complètement étudiés et compris. Un problème majeur des métaux sont les pertes dues à la dissipation de l'énergie par les différentes collisions. Par conséquent, plusieurs questions ont été, récemment, soulevées sur l'amplification plasmonique et la compensation des pertes. Un grand nombre de travaux ont indiqué que la capacité des résonances LSP à améliorer la fluorescence des émetteurs placés à proximité d'une NP dépend fortement du rendement quantique de l'émetteur et son emplacement par rapport à la surface du métal. En

particulier, le groupe de Khurgin [86,97-99] défend, via son modèle décrit plus haut, l'idée qu'un facteur d'exaltation élevé ne serait possible que pour des émetteurs ayant un faible rendement quantique à l'origine. D'après eux, les pertes dans le métal sont intrinsèques au métal lui-même et elles sont du même ordre de grandeur que le taux d'amortissement des électrons dans le métal. En effet, les pertes ne peuvent pas être compensées par la variation des facteurs extérieurs tels que les paramètres géométriques des NPs métalliques et leur environnement.

Contrairement à cela, plusieurs travaux expérimentaux ont démontré l'exaltation de l'émission des émetteurs efficaces à l'origine au-delà de la limite imposée par les pertes métalliques. Par exemple, G. Lozano et *al.* [102] ont rapporté des améliorations substantielles d'émetteurs ayant des rendements quantiques proches de 1 en utilisant des réseaux de NPs d'Al. Les auteurs soulignent que l'exaltation totale est due à la fois au renforcement de l'efficacité d'absorption du colorant à la fréquence d'excitation lorsque le système est pompé optiquement et à l'amplification de son émission due à la modification de la densité d'état par les modes plasmoniques. Une amélioration de la cohérence spatiale et une émission très directionnelle ont été aussi observées. Ce qui contredit donc l'idée de la limitation de l'amplification plasmonique comme mentionné précédemment. En outre, dans un travail théorique mené par S. Kéna-Cohen et *al.* [103], il a été démontré qu'il était possible de réduire la densité des états triplets qui ne sont pas radiatifs et présentent des durées de vie élevées, en gardant la portion des états singulets moins affectés. Ils ont utilisé une chaîne de NPs sphériques constituées d'un noyau de silice enrobé par une coquille d'or. Par conséquent, ces NPs peuvent être utilisés pour inhiber les transitions indésirables et réduire la durée de vie des états triplet ce qui peut conduire à une augmentation du taux de répétition du pompage du laser organique.

Notons que les travaux mentionnés plus haut, ont été réalisés sur des molécules pompées optiquement. Le facteur d'exaltation est donc assez important contrairement au phénomène d'électroluminescence où l'excitation se fait électriquement.

## 2.5 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude de l'effet plasmonique, en particulier, du phénomène de plasmon de surface localisé (LSP) généré par des nanoparticules métalliques. Nous avons, tout d'abord, décrit brièvement la réponse des métaux soumis à un champ électromagnétique en considérant les différents modèles décrivant les fonctions diélectriques. Ensuite, nous avons expliqué l'origine physique du plasmon de surface localisé, phénomène qui sera exploité dans le cadre de cette thèse en vue d'améliorer l'efficacité optique et électrique des OLED. Nous avons également montré que la taille, la forme, la nature et l'environnement des NPs métalliques ont des effets importants sur leurs propriétés optiques. Des modèles théoriques décrivant les résonances LSP dans le cas de géométrie simple telle la sphère ont été présentés. Nous avons rapporté que pour des géométries de NPs complexes, une résolution numérique des équations de Maxwell s'impose. Nous avons donc opté dans le cadre de ce travail pour la méthode FDTD, l'une des méthodes numériques la plus adaptée au calcul électromagnétique. Une présentation succincte de cette méthode a été rapportée. Enfin, une étude de l'effet de LSPR généré par une NP sur les propriétés optiques de nano-objets actifs placés à son voisinage a permis de conclure ce chapitre.



# CHAPITRE 3 ETUDE DE L'EFFET PLASMONIQUE DE NPS ALEATOIRES SUR LES PROPRIETES DES OLED

## 3.1 Introduction et état de l'art

L'utilisation de l'effet plasmonique de NPs métalliques est l'une des voies les plus prometteuses pour améliorer les performances optiques et électriques des OLED. Le choix du métal, la taille et la position des NPs sont liés aux propriétés physiques recherchées mais aussi aux approches et aux techniques permettant leur fabrication. La technique d'évaporation thermique est largement utilisée pour la fabrication de NPs aléatoires (RMN pour *Random Metallic Nanoparticles*) en raison des avantages technologiques liés à la facilité de sa mise en œuvre et son adaptation pour la fabrication de dispositifs sur de grandes surfaces. Elle permet de déposer dans l'hétéro-structure OLED des NPs dans n'importe quelle position et de contrôler leur distance par rapport à la couche émissive. La taille des NPs peut être contrôlée en variant l'épaisseur de la couche déposée qui s'agglomère sous forme d'agrégats pour des épaisseurs inférieures à quelques nanomètres. Par contre, cette technique ne permet pas de contrôler la périodicité et la taille des nano-objets. Cependant, la distribution aléatoire des NPs peut être exploitée pour amplifier les propriétés optiques des entités situées dans l'environnement proche des NPs. En effet, les NPs de petites tailles se comportent comme de bons résonateurs permettant un fort confinement du champ électromagnétique et celles de grandes tailles se comportent comme des antennes qui couplent les modes plasmon à l'extérieur des NPs. Cette situation peut induire la formation de points chauds (hot-spots) entre les NPs [102].

En raison des avantages cités précédemment, on trouve dans la littérature, plusieurs travaux récents dédiés à l'amélioration du rendement des OLED par l'utilisation des structures RMN. K. Y. Yang *et al.* [92] ont proposé une cathode incorporant des NPs d'argent (LiF/ clusters de Ag/ LiF) fabriquées par évaporation thermique pour résoudre le problème de l'injection de charges entre la cathode et les couches organiques. Ces auteurs ont démontré une exaltation de 1.75 de la photoluminescence de la couche d'Alq3. Dans un autre travail, les mêmes auteurs ont étudié l'effet des NPs sur le phénomène du transfert d'énergie de type Förster dans une OLED ayant comme couche d'émission un système *guest-host* de type

Alq3 : DCM [92]. Ils ont abouti à une exaltation de l'émission de l'OLED d'un facteur de 3.5 par des NPs de taille moyenne de 10 nm présentant une LSPR autour de 492 nm. Ce résultat est attribué, par les auteurs, à l'amélioration du transfert d'énergie de type Förster entre les molécules d'Alq3 et celles du DCM. Une autre étude a été menée par A. Fujiki *et al.* [94] en insérant, cette fois ci, des NPs d'or sur l'anode d'ITO. Les NPs ont été fabriquées chimiquement par absorption électrostatique et présentent une LSPR aux environs de 525 nm. Dans cette étude, l'accent a été mis sur l'importance de la taille des NPs ainsi que leur distance par rapport à la couche émissive. Une exaltation de l'électroluminescence de l'OLED ainsi qu'une augmentation du rendement quantique interne d'un facteur 20 ont été démontrées. En outre, l'étude de la position de nanostructures RMN dans l'hétéro-structure organique a été rapportée dans plusieurs travaux. Par exemple, Y. Xiao *et al.* [103] ont démontré une exaltation de 25 % de l'électroluminescence d'OLED incorporant des NPs d'or (taille moyenne 40 nm) dans la couche de transport de trous. Ces OLED ont comme couches d'émission Alq3 et Alq3 : DCJTB qui émettent, respectivement, à 525 nm et 600 nm. Une augmentation de la densité de courant ainsi qu'une diminution de la durée de vie des excitons ont été aussi démontrées. F. Yan *et al.* [104] ont étudié une OLED en tandem émettant dans le vert (Alq3 comme couche émissive) incorporant des NPs d'argent dans la couche de transport d'électrons (Bphen) fabriquée par évaporation thermique. La taille moyenne des NPs est de 20 nm ayant une LSPR aux environs de 525 nm. Ils ont rapporté une amélioration de la génération de charges induisant une augmentation de la densité de courant d'un facteur 2 ainsi qu'une diminution de la tension de fonctionnement de l'OLED avec NPs. Une diminution de la durée de vie des excitons a été aussi démontrée.

Cet état de l'art montre que la LSPR des NPs aléatoires peut mener à un renforcement global des performances de l'OLED via l'amélioration de l'injection et le transport de charges, l'amélioration du transfert d'énergie dans les systèmes *guest-host* et la diminution de la durée de vie des excitons entraînant une augmentation de l'électroluminescence et de l'efficacité du dispositif.

Par ailleurs, les performances des OLED peuvent également être améliorées en utilisant des microcavités, surtout en termes de cohérence et de directivité de l'émission. Plusieurs groupes de recherche ont rapporté un rétrécissement spectral et une augmentation de l'intensité de l'émission des OLED en microcavité (MOLED) [105-107]. En plus de ces caractéristiques, la directivité de l'émission est extrêmement modifiée par rapport au profil lambertien. Par conséquent, l'insertion d'un système émetteur-NPs métalliques dans une

microcavité peut donner lieu à une amélioration supplémentaire de l'émission, si la longueur d'onde du LSPR et le mode de cavité coïncident. Dans ce cas, à notre connaissance, l'unique étude qui a combiné l'effet plasmonique et l'effet d'une demi-cavité est celle rapportée récemment par H. Zhang *et al.* [108]. Ils ont étudié une OLED plasmonique en demi-cavité en utilisant des NPs d'or déposées par évaporation thermique sur un miroir DBR (*Distributed Bragg Reflector*). La microcavité est formée par le miroir DBR /Au-NPs et la cathode d'Al de l'OLED. Leurs résultats montrent que le rendement de l'OLED déposée sur le miroir DRB / Au-NP est augmenté de 72% par rapport à celle déposée sur l'ITO. Aussi, les auteurs ont montré une pureté de couleur élevée de l'OLED attribuée à une combinaison de l'effet du miroir DBR et l'effet LSPR des NPs d'or.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude des effets du LSPR des structures RMN fabriquées *in situ* par évaporation thermique sur les propriétés des OLED. Nous avons choisi d'organiser ce chapitre en trois sections. La première est consacrée à l'étude numérique par la méthode FDTD, de l'effet plasmonique de NPs métalliques et les paramètres influençant sa position de résonance. Nous étudierons tout d'abord la LSPR d'une NP individuelle, ensuite, nous explorerons le cas d'un ensemble de NPs dispersées aléatoirement. Nous définirons ainsi le matériau plasmonique privilégié dans l'étude expérimentale qui commencera par l'étude de l'effet des structures RMN d'argent sur une OLED émettant dans le rouge. Nous nous focalisons, en particulier, sur l'influence de la taille des NPs (l'épaisseur de la couche métallique déposée) ainsi que sur leurs positions à l'intérieur de l'hétéro-structure organique. Enfin, dans la troisième et dernière section, en vue de combiner l'effet LSPR avec l'effet d'une microcavité, nous étudierons la structure OLED plasmonique optimisée dans une microcavité verticale. Nous considérerons une microcavité formée par un substrat en verre recouvert par un miroir DBR multicouche et se terminant par une anode en ITO constituant le miroir inférieur. Ce dernier servira de substrat sur lequel on évapora les couches organiques et l'électrode qui servira de miroir supérieur.

## **3.2 Etude numérique**

### **3.2.1 Plasmon de surface d'une NP individuelle**

Dans cette partie, nous étudierons à l'aide de simulations numériques à l'aide d'un code FDTD développé par l'équipe MOSE de l'Université de Tizi Ouzou (Algérie), les paramètres importants qui influencent la LSPR d'une NP métallique. Nous chercherons ensuite leurs valeurs optimales pour l'obtention d'une résonance plasmonique dans le spectre visible,

gamme d'émission des matériaux organiques utilisés dans les OLED. Pour ce faire, nous considérons une NP métallique dans l'air ou dans un matériau organique déposé sur un substrat d'ITO pour étudier l'effet du milieu environnant, la nature du métal et la forme de la NP. Cette structure est éclairée par une onde plane à une incidence normale par rapport au substrat avec une polarisation suivant le grand axe de la NP. Le modèle de Drude à deux points critiques [109] a été utilisé pour décrire la fonction diélectrique du métal dont les différents paramètres ont été déterminés à partir des données expérimentales des références [55,110].

### **3.2.1.1 Effet de la nature du métal et du milieu diélectrique environnant**

Nous examinons d'abord l'effet du milieu environnant et la composition de la NP sur la longueur d'onde de la LSPR.

La Figure 3.1 montre une comparaison des spectres d'extinction d'une NP d'argent de forme sphéroïdale de 70 nm de grand axe et de 40 nm de petit axe, entourée d'air (courbe noire) et par un matériau organique, d'indice de réfraction égal à 1,75 (courbe bleue). Un décalage important de la LSPR vers le rouge est observé lorsque la NP est entourée par le milieu organique qui présente un indice de réfraction plus élevé. Ce résultat est conforme à ceux trouvés dans la littérature [111,112], à savoir la LSPR est progressivement décalée vers les grandes longueurs d'onde en augmentant l'indice de réfraction du milieu environnant. Ceci montre la nécessité de considérer l'indice de réfraction de la matrice entourant les NPs (matériau organique dans notre cas) pour optimiser les autres paramètres tels que la composition et la forme de la NP.

L'effet de la nature de la NP a été ensuite étudié, en considérant trois types de matériaux (aluminium, argent et or). La NP sphéroïdale est insérée dans une matrice organique puis déposée sur un substrat d'ITO. La Figure 3.2 montre les spectres d'extinction calculés pour chaque type de métal. Sur cette figure, on constate que la NP d'Al présente une LSPR dans la gamme allant de l'UV jusqu'au bleu, tandis que celle d'Ag a une résonance dans le domaine visible aux longueurs d'onde plus courtes que la NP d'Au qui présente une LSPR décalée vers la région proche infrarouge.

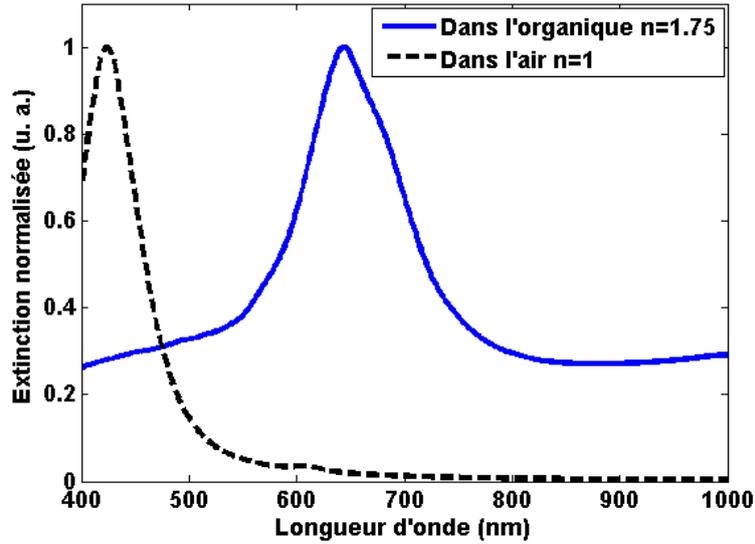


Figure 3.1 Spectres d'extinction d'un nanosphéroïde d'argent de 70 nm de grand axe de 40 nm de petit axe déposé sur un substrat d'ITO avec et sans une couche organique.

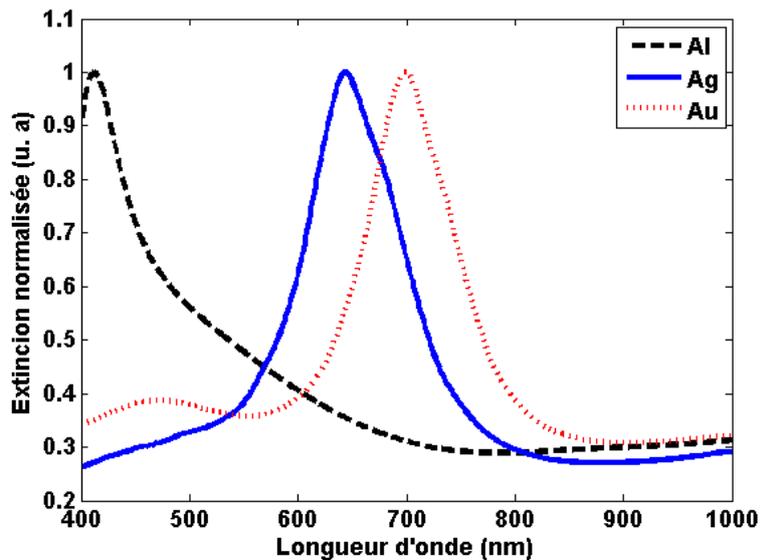


Figure 3.2 Spectres d'extinction d'un nanosphéroïde d'Al, Ag ou Au inséré dans un matériau organique déposé sur un substrat d'ITO.

### 3.2.1.2 Effet de la forme et de la taille de la NP

Afin de montrer l'effet de la forme de la NP sur la LSPR, nous avons considéré une NP d'argent avec une forme sphérique de 40 nm de diamètre et nous avons varié le rapport d'aspect  $r$  de 1 à 2 pour obtenir un nano-sphéroïde prolata en augmentant la taille de la NP dans la direction  $x$  (Figure 3.3 (a)) et un nano-sphéroïde oblate en augmentant la taille de la NP dans les directions  $xy$  (Figure 3.3 (b)).

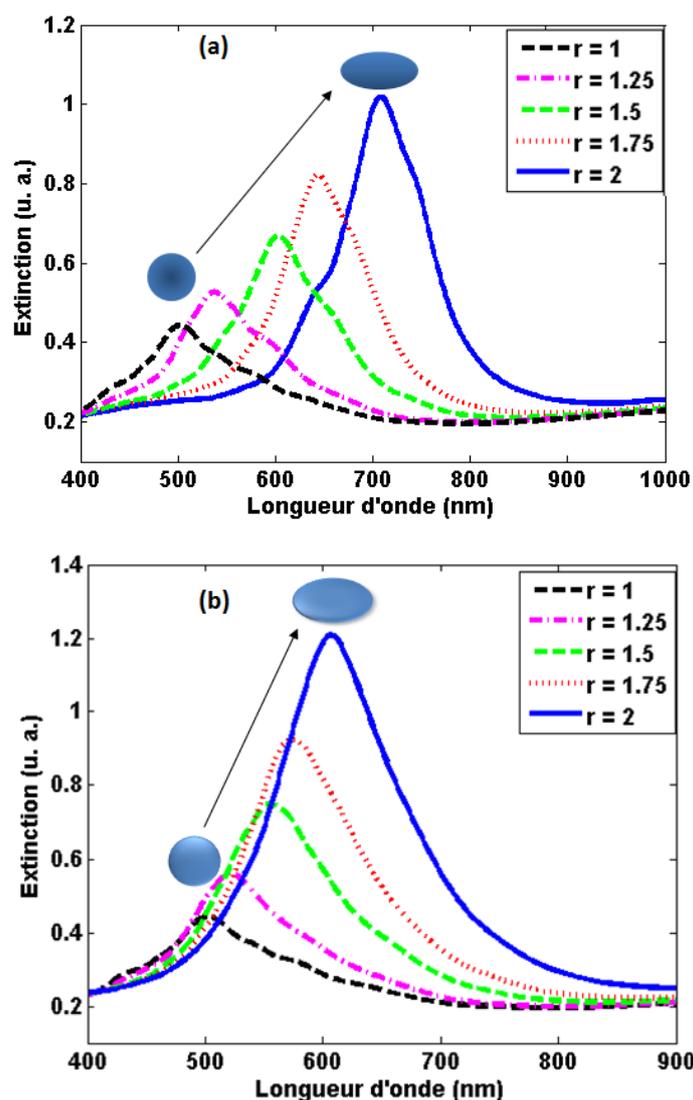


Figure 3.3 Spectres d'extinction d'une NP d'argent insérée dans un matériau organique déposée sur un substrat d'ITode forme sphéroïdale prolata (a) et oblate (b) pour différents rapports d'aspect

Nous remarquons que lorsque le rapport d'aspect augmente, en augmentant la taille de la NP dans le sens de la polarisation, la résonance plasmonique est décalée vers les grandes longueurs d'onde. Nous notons également que la LSPR des NPs d'Ag couvre toute la gamme du spectre visible. Ajouté à cela, l'argent est connu pour avoir un facteur de qualité plasmonique élevé dans tout le domaine du spectre visible [72,113]. Ces résultats mettent donc en exergue une préférence pour l'argent comme matériau plasmonique à utiliser dans les OLED.

### 3.2.2 Plasmon de surface d'un ensemble de NPs aléatoires

Dans les sections précédentes, nous avons considéré le cas d'une NP individuelle où nous avons étudié l'effet des différents paramètres sur la LSPR. En effet, les résultats ont montré que l'argent est un matériau très intéressant dans le domaine optique, en raison de sa résonance plasmonique dans tout le domaine visible. Cette large gamme de fréquences accessibles permet d'exploiter les propriétés optiques des nanoparticules d'argent dans les OLED. Cependant, notre approche expérimentale consiste à considérer un ensemble de NPs d'Ag de tailles et de positions aléatoires. Nous nous sommes donc intéressés à la modélisation de ce type de structures dispersées sur un substrat verre/ITO et recouvertes par une couche organique en utilisant notre code de calcul FDTD. Pour ce faire, nous avons utilisé un générateur de nombres aléatoires pour créer des NPs de forme sphérique de diamètre variant entre 5 nm et 50 nm et réparties aléatoirement dans la grille de calcul FDTD. La densité de NPs peut être choisie en limitant le nombre de NPs dans l'espace de calcul. Des conditions de périodicité selon le plan horizontal ( $xy$ ) ont été utilisées pour répéter la structure à l'infini, ce qui donne une structure plutôt quasi-aléatoire comme le montre la Figure 3.4.

Le spectre d'extinction de ces NPs est montré sur la Figure 3.5. On obtient un spectre de résonance LSP assez large couvrant une grande partie du spectre du visible (450 nm à 650 nm). Ceci est dû à la dispersion de la taille et donc à la contribution de la LSPR de chaque NP.

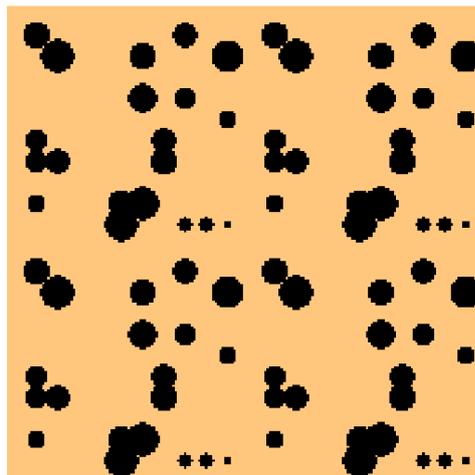


Figure 3.4 Fenêtre de calcul FDTD. La distribution de NPs quasi-aléatoires simulées (diamètres allant de 5 à 50 nm)

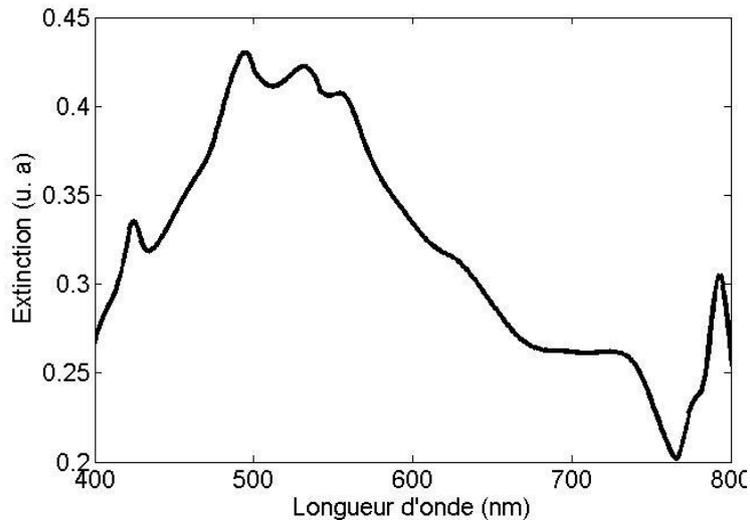


Figure 3.5 Spectre d'extinction d'un ensemble de NPs aléatoires d'Ag (voir la Figure 3.4) déposées sur une couche d'ITO et recouvertes par une couche organique

### 3.3 Etude expérimentale des effets des NPs aléatoires d'argent sur les propriétés d'une OLED

#### 3.3.1 La structure OLED étudiée

La structure de l'OLED fabriquée et étudiée dans cette partie est montrée sur la Figure 3.6. Les différentes couches ont été déposées, comme indiqué dans le chapitre 1, par évaporation thermique sur un substrat de verre / ITO. Les matériaux organiques déposés sont: 4,4',4'', tris-(3-méthylphenylphenylamino) triphénylamine (m-MTDATA) comme couche d'injection de trous (HIL) ayant une épaisseur de 30 nm, 15 nm de N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) comme couche de transport de trous (HTL), le 4- (dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) dispersé avec un taux de 1,5% dans une matrice de Tris(8-hydroxyquinolato) aluminium (Alq3) ayant une épaisseur de 30 nm comme couche émissive (EML) présentant un pic d'émission centré à 620 nm. Celle-ci est suivie de 5 nm Bathocupuroine (BCP) comme couche de blocage de trous (HBL) et 30 nm de 4,7-diphényl-1,10- phénanthroline (BPhen) comme couche de transport d'électrons (ETL). La structure est terminée par le dépôt d'une fine couche de LiF (2 nm) pour faciliter l'injection des électrons et une couche d'aluminium (Al) de 120 nm comme cathode.

Pour l'OLED incorporant les NPs, nous avons évaporé une très fine couche d'Ag qui forme des agrégats séparés dans l'hétéro-structure organique. Les vitesses de dépôt des

matériaux organiques, de la cathode métallique et de la couche d'Ag sont, respectivement, de 0.2, 1 et 0.15 nm/s.

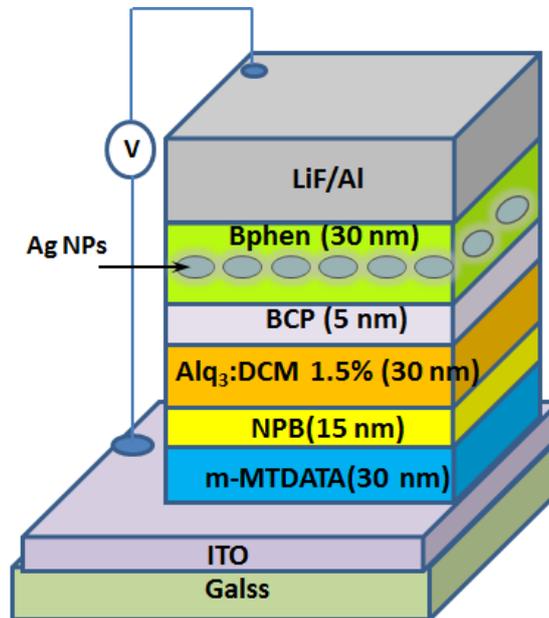


Figure 3.6 Schéma de la structure OLED incorporant des NPs d'Ag.

### 3.3.2 Effet de la taille des NPs (épaisseur de la couche d'argent déposée)

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'optimisation de la taille des NPs est nécessaire afin d'ajuster la LSPR avec la longueur d'onde d'émission de l'OLED et ainsi tirer profit de l'effet plasmonique des NPs. Par conséquent, nous commençons notre étude expérimentale par l'analyse de l'effet de la taille des NPs d'Ag insérées dans la couche de transport d'électrons (Bphen) et ayant la structure suivante : ITO/m-MTDATA (30 nm)/ NPB (15 nm)/ Alq<sub>3</sub>:DCM (30 nm)/ BCP (5 nm)/ BPhen (10 nm)/ Ag(x nm)/ BPhen (20 nm)/ LiF (1 nm)/ Al (100 nm). La taille des NPs a été variée en jouant sur l'épaisseur de la couche d'Ag déposée. Trois épaisseurs (x) différentes ont été considérées, à savoir  $x = 1$  nm, 3 nm et 6 nm. Un échantillon de référence sans NPs a été aussi fabriqué et qui servira pour les comparaisons.

La Figure 3.7 (a) montre les caractéristiques de la densité de courant en fonction de la tension (J-V) des dispositifs avec différentes épaisseurs de la couche d'Ag. Celles de l'OLED de référence y sont également montrées dans cette figure. On constate que la densité de courant relatif au dispositif incorporant 1 nm d'Ag est supérieure à celle de l'OLED de référence. La tension de fonctionnement est aussi réduite de façon significative. Nous pensons que cette amélioration de la densité de courant peut être attribuée à deux effets

complémentaires. D'une part, la couche de BPhen incorporant les NPs d'Ag agit comme une couche dopée de type n comparable à une couche dopée par le césium ou le lithium qui a un effet positif sur l'injection et le transport d'électrons. D'autre part, l'amélioration de transport d'électrons dans la couche de BPhen due au champ électrique intense généré au voisinage des NPs par l'effet de pointe [114]. Le champ électrique localisé au niveau des NPs augmente localement la mobilité des électrons dans la couche de BPhen.

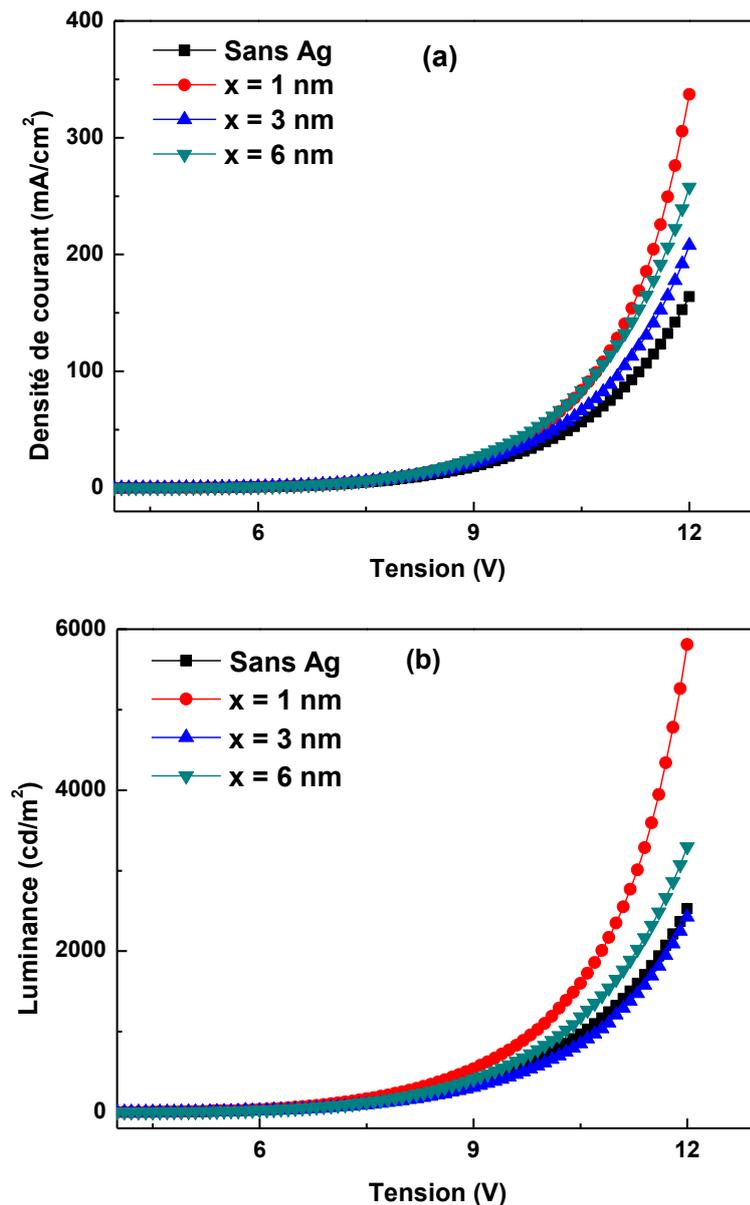


Figure 3.7 (a) Les caractéristiques densités de courant-tension et (b) luminances-tension pour les OLED sans et avec différentes épaisseurs ( $x$ ) d'Ag.

Par ailleurs, nous avons obtenu un comportement différent pour les échantillons ayant une couche d'argent de 3 nm et 6 nm. La diminution de la densité de courant pour le dispositif incorporant 3 nm d'Ag peut être due au piégeage des électrons par les NPs métalliques de tailles plus importantes. Dans ce cas, le rayon de courbure des NPs est plus grand, ce qui donne un champ électrique faible et moins local comme il a été rapporté par Hohertz *et al.* [115]. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'Ag à 6 nm améliore imprévisiblement la densité de courant par rapport à l'OELD avec 3 nm d'Ag. Selon l'étude rapportée par Echlin [116], une couche d'argent de 6 à 7 nm d'épaisseur conduit à la formation d'un film continu. Sachant qu'un film métallique mince incorporé dans la couche de transport d'électrons peut servir de fine électrode additionnelle permettant d'améliorer le transport d'électrons [117].

Les courbes de luminance-tension (L-V) de l'OELD sont représentées sur la Figure 3.7 (b). On peut constater que la luminance de l'OELD avec 1 nm d'Ag a augmenté de façon significative par rapport à l'OELD de référence et ce pour la même tension. De plus, on peut noter que l'incorporation de 1 nm d'Ag réduit la tension d'allumage de l'OELD due à l'amélioration de l'injection d'électrons comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe précédent. A une tension constante de 11 V, la luminance de l'OELD avec 1 nm d'Ag est augmentée de 87% par rapport à l'OELD de référence. La luminance du dispositif avec 6 nm d'Ag est également augmentée de 25%. Seule la luminance du dispositif avec 3 nm d'Ag est légèrement réduite par rapport à celle du dispositif de référence.

L'efficacité lumineuse est une grandeur importante à déterminer pour évaluer concrètement l'effet des NPs sur le rendement de l'OELD. La Figure 3.8 montre les courbes de l'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant pour les quatre dispositifs considérés. On constate que l'efficacité lumineuse de l'OELD avec 1 nm d'Ag est augmentée d'environ 17% par rapport à l'OELD de référence. Par contre, malgré que la luminance du dispositif incorporant une couche de 6 nm d'Ag ait été améliorée, son efficacité a considérablement chuté. Dans ce dispositif, nous pensons qu'il n'est pas possible d'avoir un couplage LSPR-exciton parce que, comme mentionné précédemment, l'argent forme une couche continue qui peut générer un plasmon de surface délocalisé mais pas un LSP. Par conséquent, la dissipation par le métal est l'effet dominant dans ce cas.

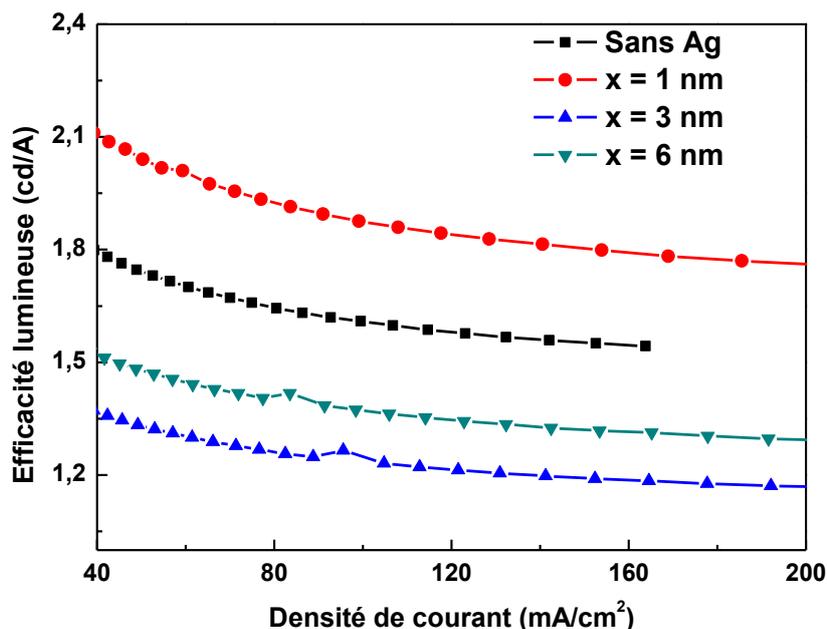


Figure 3.8 L'efficacité lumineuse en fonction de la densité de courant pour les OLED sans et avec NP d'Ag de différentes épaisseurs ( $x$ ).

Pour confirmer et comprendre la corrélation entre l'exaltation de l'efficacité lumineuse et la résonance plasmonique des NPs dans le cas de l'OLED avec 1 nm d'Ag, nous avons mesuré le spectre d'absorption des NPs incorporées dans l'hétéro-structure organique et nous l'avons comparé aux spectres d'absorption du DCM et de photoluminescence d'Alq3 et de DCM. Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure 3.9. Le spectre d'absorption des NPs d'Ag est assez large et comparable à celui obtenu par simulation. On constate qu'il présente un pic central à 500 nm et un petit épaulement à 600 nm. Cet épaulement est en bon accord avec le pic d'émission du DCM. Ce chevauchement peut induire une exaltation de l'émission des molécules de DCM par un couplage entre les excitons et la LSPR des NPs d'Ag. De plus, le premier pic à 500 nm est situé entre les spectres d'émission du donneur (Alq3) et le spectre d'absorption de l'accepteur (DCM) avec un chevauchement important entre les trois spectres. Ce chevauchement montre que le transfert d'énergie de type Förster entre le matériau donneur (Alq3) et le matériau accepteur (DCM) peut être amélioré par l'effet plasmonique comme il a été déjà démontré dans [93]. Comme indiqué dans le chapitre 1, le taux de transfert d'énergie de type Förster s'exprime en fonction de la durée de vie du donneur  $\tau_D$ , la distance entre les molécules du donneur et celles de l'accepteur  $R$  et le rayon de Förster  $R_0$  comme suit

$$\Gamma_{\text{Förster}} = \frac{1}{\tau_D} \frac{1}{R^6} \left( \frac{3}{4\pi} \int \frac{c^4}{\omega^4 n^4} F_D(\omega) \sigma_A(\omega) d\omega \right) = \frac{1}{\tau_D} \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (3.1)$$

$F_D(\omega)$  et  $\sigma_A(\omega)$  sont le spectre d'émission normalisé du donneur et la section efficace d'absorption de l'accepteur, respectivement. En effet, ces deux grandeurs qui déterminent le rayon de Förster, peuvent être augmentées par l'effet LSPR des NPs d'Ag à condition que les trois spectres se chevauchent entre eux. Ceci, entraîne une augmentation du rayon de Förster induisant une amélioration du transfert d'énergie entre le donneur (Alq<sub>3</sub>) et l'accepteur (DCM).

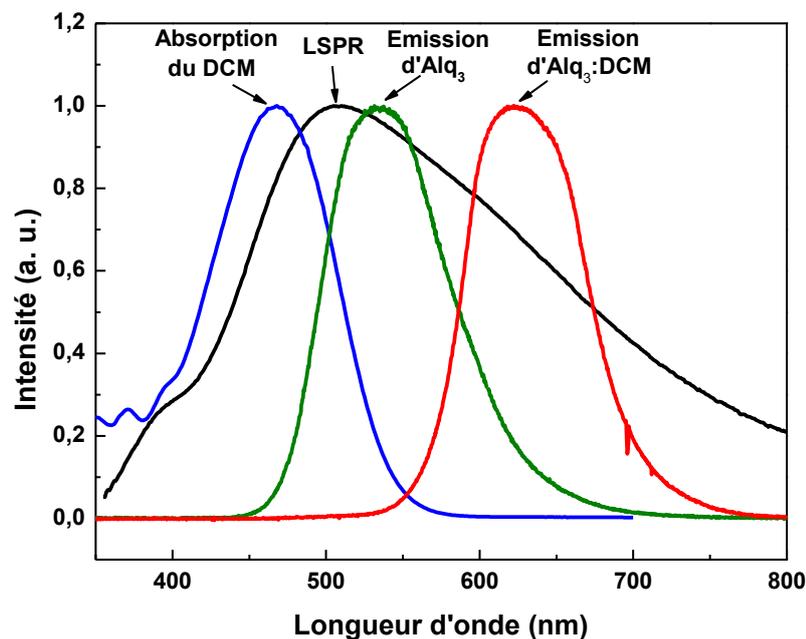


Figure 3.9 Spectre d'absorption des NPs fabriquées par le dépôt de 1 nm d'Ag à l'intérieur de l'hétérostructure organique (courbe noire). Pour comparaison, on montre les spectres d'absorption du DCM (courbe bleu), et la photoluminescence d'Alq<sub>3</sub> (courbe verte) et Alq<sub>3</sub>:DCM (courbe rouge).

Afin d'approfondir nos analyses, nous avons effectué une caractérisation morphologique des NPs d'Ag insérées à l'intérieur de l'OLED. Pour cela, nous avons évaporé 1 nm d'Ag sur un substrat de silicium qui a été caractérisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). L'image obtenue est montrée sur la Figure 3.10 (a). On constate, effectivement, la formation de clusters de différentes tailles distribués aléatoirement sur la surface. La distribution de taille est présentée sur la Figure 3.10 (b). La taille des NPs est comprise entre 8 nm et 20 nm, soit une taille moyenne d'environ 10 nm. L'excentricité moyenne des NPs est de 0,5 comme indiqué sur la Figure 3.10 (c).

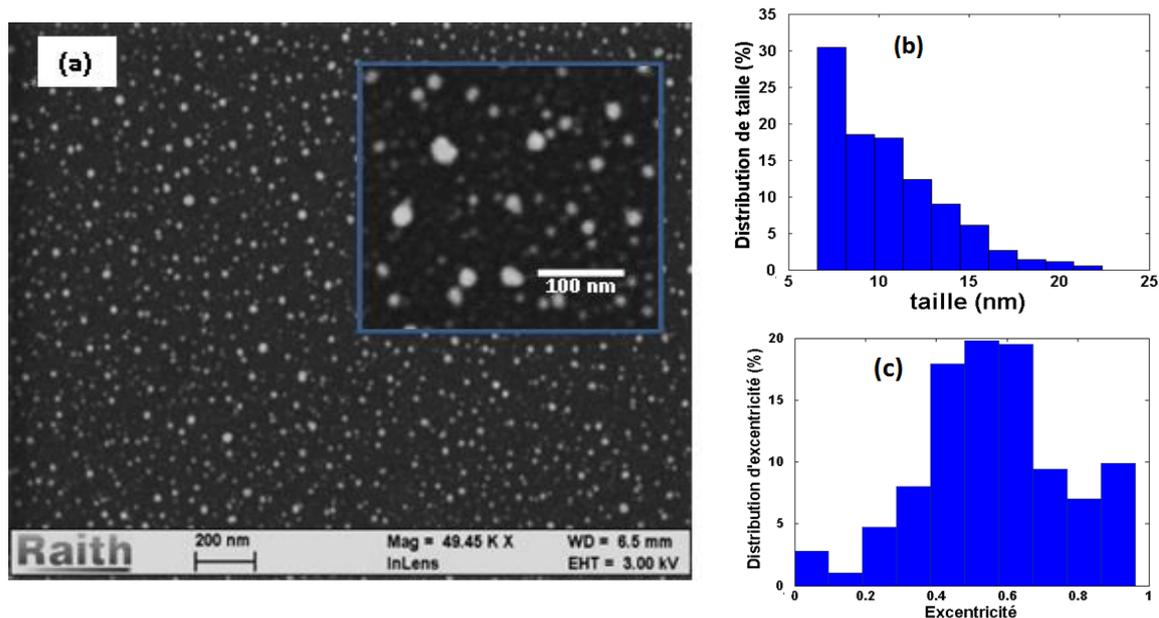


Figure 3.10 (a) Image MEB de 1 nm d'Ag déposé sur un substrat de silicium. (b) distribution de taille et (c) d'excentricité des NPs.

Cette distribution de forme et de taille explique le large spectre LSPR obtenu. Ce résultat corrobore les conclusions et l'analyse présentées précédemment.

### 3.3.3 Effet de la position des NPs dans l'hétéro-structure OLED

Une fois la distribution de taille optimale des NPs déterminée, on s'intéresse dans cette partie à l'effet de la distance entre les NPs d'Ag et la couche émissive. Pour cela, nous avons fabriqué quatre dispositifs OLED incorporant 1 nm d'Ag à différentes positions dans l'hétéro-structure organique. Les différentes structures selon la position des NPs sont définies comme suit :

- A ( $d = 0 \text{ nm}$ ): Alq<sub>3</sub>:DCM (30 nm)/**Ag (1 nm)** /BCP (5 nm) /BPhen (30 nm);
- B ( $d = 5 \text{ nm}$ ): Alq<sub>3</sub>:DCM (30 nm)/BCP (5 nm)/**Ag(1 nm)** /BPhen (30 nm);
- C ( $d = 15 \text{ nm}$ ):Alq<sub>3</sub>:DCM (30 nm)/BCP(5 nm)/BPhen(10 nm) /**Ag(1 nm)** /BPhen(20nm);
- D ( $d = 25 \text{ nm}$ ): Alq<sub>3</sub>:DCM (30 nm)/BCP (5nm)/BPhen(20 nm) /**Ag(1 nm)** /BPhen(10nm).

Nous avons donc fait varier la distance entre les NPs d'Ag et la couche émissive de 0 à 25 nm. Une OLED de référence sans NPs a été également fabriquée.

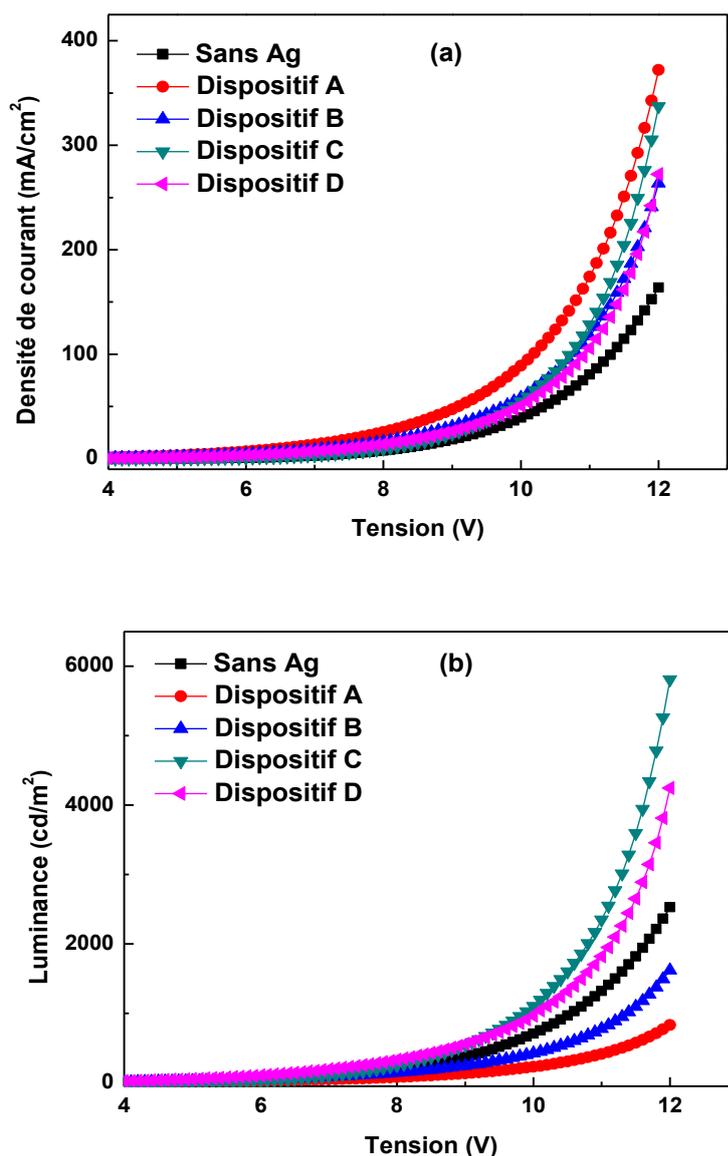


Figure 3.11 (a) La densité de courant et (b) la luminance en fonction de la tension pour les OLED avec différentes distance entre les NPs d'Ag et la couche émissive.

La densité de courant en fonction de la tension (J-V) et la luminance en fonction de la tension (L-V) sont présentées sur la Figure 3.11. On peut constater que la densité de courant des OLED incorporant les NPs d'Ag est supérieure à celle de l'OLED de référence. Ceci est attribué à l'amélioration de l'injection et le transport d'électrons due à la présence des NPs d'Ag comme expliqué dans la section précédente. Cependant, la luminance des dispositifs A et B (distance 0 et 5 nm de l'EML) est inférieure à celle du dispositif de référence. Cela peut être attribué aux pertes par absorption à la surface du métal à cause d'un transfert d'énergie non radiatif des excitons vers les NPs métalliques lorsque la distance est petite. La luminance

du dispositif C (distance de 15 nm de l'EML) a considérablement augmenté comparativement à celle de l'OLED de référence. Pour expliquer ce résultat, il faut d'abord rappeler que la présence des NPs dans l'OLED peut avoir deux effets compétitifs sur les excitons : le premier est l'exaltation de l'émission spontanée due au couplage de la LSPR aux excitons dans la couche émissive. Le second processus est l'extinction (*quenching*) de la lumière par les NPs d'Ag. Comme nous l'avons vu dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, ce phénomène dépend fortement de la distance NP-émetteur. Dans ce cas, la distance optimale trouvée est de 15 nm. L'augmentation de cette distance à 25 nm (le dispositif D) diminue légèrement la luminance. Ce phénomène suggère que la distance NPs-EML de 25 nm est trop grande pour obtenir une exaltation par les NPs d'Ag due à un couplage exciton-LSP. Il est intéressant de noter que nos résultats sont comparables aux résultats rapportés par [118] sur l'étude de l'extinction et de l'exaltation de la luminescence des OLED par les NPs d'argent.

Les résultats obtenus jusqu'ici, nous ont permis d'optimiser la taille des NPs d'Ag ainsi que leur distance par rapport à l'EML en vue d'une amélioration des performances globales de l'hétéro-structure OLED étudiée. Deux effets ont été démontrés : d'une part, l'amplification par l'effet LSPR de l'émission du DCM et d'autre part, l'amélioration du transfert d'énergie de type Förster entre les molécules de la matrice (Alq<sub>3</sub>) et celles du dopant (DCM).

À présent, la question qui se pose est d'étudier ce système organique-plasmonique optimisé dans une microcavité.

Afin de répondre à cette question, et comme une première étape, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'OLED plasmonique optimisée dans une microcavité verticale formée par une cathode d'Al agissant comme miroir supérieur et un miroir diélectrique DBR agissant comme miroir inférieur. Cette étude globale est présentée dans la section suivante.

### **3.3.4 Etude de l'OLED plasmonique en demi-cavité verticale**

Il est bien connu que dans une cavité, l'effet Purcell peut réduire la durée de vie des excitons [119] ce qui provoque une augmentation du taux d'émission spontanée et du rendement quantique de l'OLED. De plus, le rôle de la cavité consiste à augmenter la directivité des photons dans son mode résonant. Plusieurs travaux ont été menés sur les OLED en microcavité Fabry-Pérot dans le but d'optimiser ces dispositifs en termes de facteur de qualité ainsi que leur compatibilité avec le pompage électrique [120-122]. Les études précédentes menées au sein de l'équipe PON du LPL [123] ont montré l'intérêt des cavités

Fabry-Pérot constituées de deux miroirs diélectriques positionnés verticalement. Le coût, la facilité de fabrication, le facteur de qualité important et la compatibilité avec le pompage électrique de ces cavités sont autant d'atouts qui nous ont conduits à choisir dans une première étape à considérer la microcavité verticale.

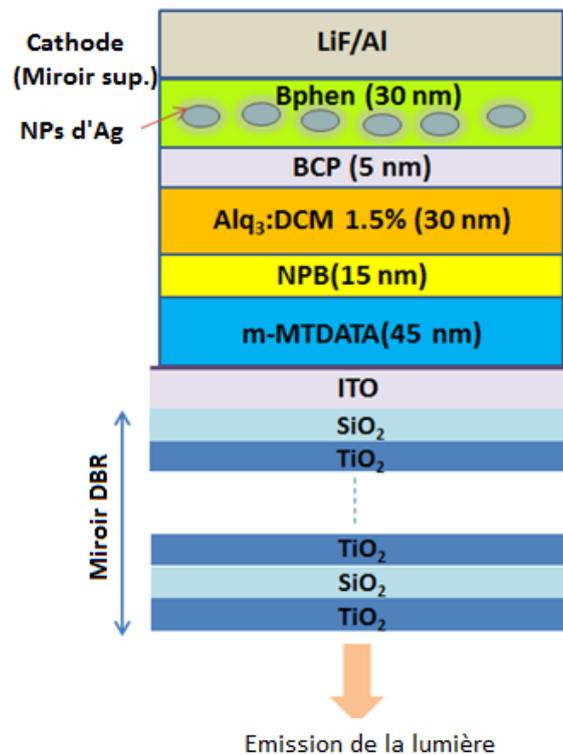


Figure 3.12 Schéma de la structure OLED en micro-cavité formée par un miroir inférieur DBR et la cathode d'Al.

Dans ce contexte, l'OLED incorporant 1 nm d'Ag dans la couche de BPhen (BPhen (10 nm) / Ag (1 nm) / BPhen (20 nm)) a été étudiée dans une microcavité formée par un miroir inférieur de type DBR (*Distributed Bragg Reflector*) et une électrode d'Al désigné comme miroir supérieur (Figure 3.12). Le miroir DBR est un miroir diélectrique multicouche constitué de 10 paires de couches diélectriques dimensionnées "quart d'onde". Ces paires sont constituées de deux couches diélectriques, l'une en oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) ayant un fort indice de réfraction et l'autre en oxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) de faible indice. Les couches diélectriques se terminent avec une couche conductrice transparente d'ITO jouant à la fois le rôle d'une couche à indice élevé et d'une anode transparente (voir Figure 3.12). La réflexion du miroir est centrée à 630 nm avec un maximum de réflectivité supérieure à 99,5% et une bande interdite (*stop-band*) de 100 nm (Figure 3.13).

La longueur d'onde de résonance de la cavité Fabry-Perot est déterminée par la distance entre les deux miroirs. Dans notre cas, elle est déterminée par l'épaisseur de l'OLED et les profondeurs de pénétration de l'onde dans les deux miroirs, telle que:

$$\frac{m\lambda_{res}}{2} = \sum_i n_i d_i + P_M + P_D \quad (3.2)$$

avec  $m$  représente l'ordre du mode de résonance de la cavité,  $n_i$ ,  $d_i$  et  $n_i d_i$  sont, respectivement, l'indice de réfraction, l'épaisseur géométrique et l'épaisseur optique de chaque couche organique entre les deux miroirs.  $P_M$  et  $P_D$  sont les profondeurs de pénétration de l'onde dans les miroirs métallique et diélectrique, respectivement.

Ces paramètres ont été déjà optimisés dans un travail antérieur effectué au sein de l'équipe. Ceci a été réalisé en étudiant les profondeurs de pénétration dans les deux types de miroirs et en optimisant l'épaisseur totale de l'OLED en faisant varier l'épaisseur de la couche d'injection de trous pour avoir une résonance de cavité aux alentours de 600 nm [123]. Les paramètres obtenus sont utilisés dans ce travail.

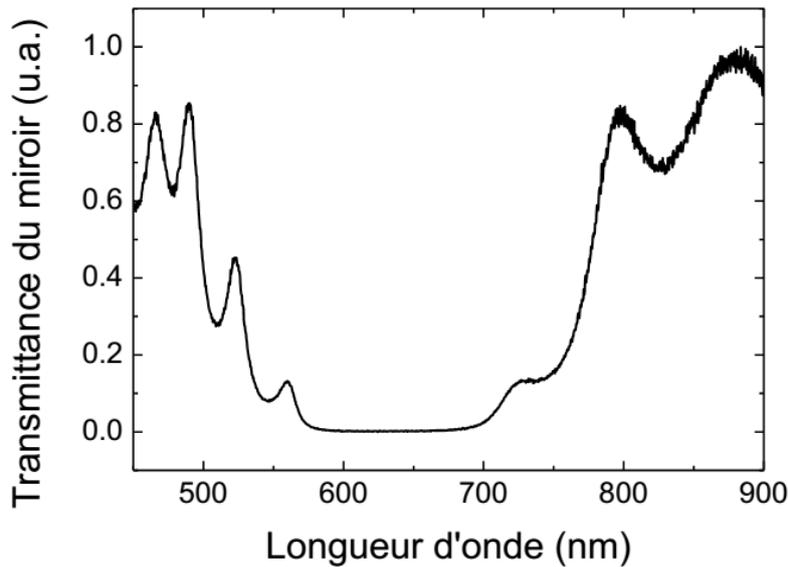


Figure 3.13 *Transmittance des miroirs DBR utilisés*

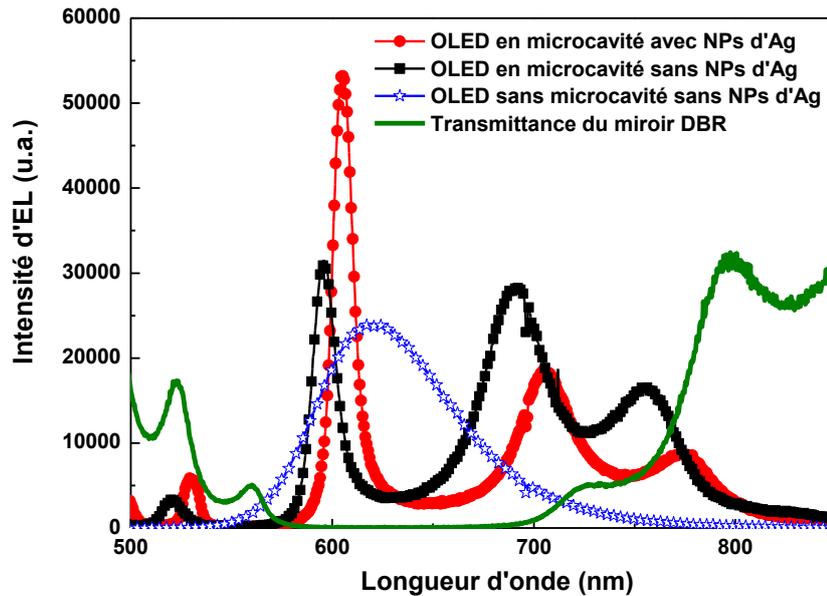


Figure 3.14 Spectres d'électroluminescence des OLED avec et sans NPs d'Ag en microcavité. Le spectre d'émission de l'OLED sans NPs et sans micro-cavité ainsi que la transmittance du miroir sont aussi représentés pour comparaison.

La Figure 3.14 montre les spectres d'électroluminescence (EL) mesurés à travers le miroir DBR pour l'OLED avec et sans les NPs d'Ag. Les spectres obtenus sont également comparés au spectre d'émission d'une OLED standard.

Nos résultats mettent en exergue une amélioration significative de l'intensité d'EL et une réduction de la largeur spectrale de l'émission. L'EL de l'OLED incorporant les NPs d'Ag en microcavité a augmenté d'un facteur 2 par rapport à la même structure sans les NPs. Le spectre obtenu présente un pic centré sur la longueur d'onde de résonance de la cavité avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 11 nm, ce qui indique un rétrécissement significatif du spectre par rapport à l'OLED de référence (FWHM = 80 nm). En outre, les spectres des OLED en microcavité présentent deux pics supplémentaires à 700 nm et 780 nm. Ces pics correspondent à des composantes du spectre d'émission de l'OLED de référence qui est assez large. L'apparition de ces pics est due au fait que la largeur de la bande interdite du miroir est inférieure à la largeur du spectre d'EL du Alq3 :DCM.

L'analyse de ces résultats montre que l'électroluminescence de l'OLED en microcavité sans les NPs d'Ag est supérieure avec un taux de 30% par rapport à celle de l'OLED sans cavité à la longueur d'onde de résonance (605 nm). En outre, l'OLED incorporant les NPs

d'Ag en microcavité présente un taux d'augmentation d'EL de 72% par rapport à l'OLED en microcavité sans NPs et un taux de 123% en comparaison à l'OLED standard.

Le taux d'augmentation de la luminance de 72% est en bon accord avec le taux de 87% obtenu dans la section précédente (insertion de 1 nm d'Ag dans une OLED sans cavité). L'amélioration significative de 123% souligne un effet combiné de la microcavité et l'OLED plasmonique.

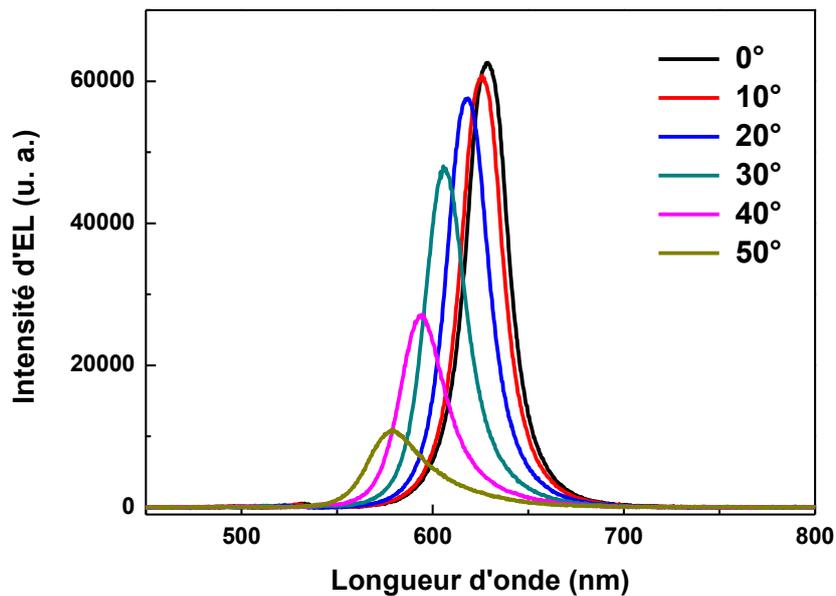


Figure 3.15 Spectres d'émission des OLED en micro-cavité pour différents angles d'observation

Afin de procéder à la caractérisation angulaire des OLED en demi-cavité, nous avons placé l'OLED sur un support rotatif angulairement gradué. Une fibre optique reliée à un spectrophotomètre Ocean Optics USB 2000® est positionnée à 1 cm de l'OLED du côté de la cathode est utilisée pour l'acquisition du spectre pour chaque valeur de l'angle d'observation. La Figure 3.15 montre le spectre d'émission enregistré de l'OLED en microcavité en fonction de l'angle d'observation défini par rapport à l'incidence normale. Au vu de ces spectres, nous observons que la longueur d'onde de résonance se décale continuellement vers le vert lorsque l'angle d'observation augmente. Pour chaque angle, une onde stationnaire existe et crée une résonance à une longueur d'onde différente.

D'après Takada *et al.* [124], ce shift vers les petites longueurs d'onde peut être expliqué de la manière suivante : la condition de résonance entre les modes de cavité et l'émission à partir de Alq3 :DCM à une longueur d'onde  $\lambda$  en fonction de l'angle d'émission dans la cavité  $\theta_0$  est donnée par

$$nd \cos \theta_0 = \frac{m\lambda}{2} \quad (3.3)$$

où  $d$  est la distance entre l'électrode d'Al et le miroir DBR et  $n$  représente l'indice de réfraction des couches organiques. L'angle d'émission  $\theta_0$  est lié à l'angle de détection  $\theta$  par l'équation de Snell-descartes  $n\theta_0 = \sin \theta$ . Pour simplifier, on suppose que toutes les couches organiques ont le même indice de réfraction, et que le déphasage dû à la réflexion sur la surface des électrodes métalliques est égale à  $\pi$ . L'équation (3.3) montre que la longueur d'onde de résonance  $\lambda$  est inversement proportionnelle à  $\theta_0$ , ce qui est en accord avec notre observation expérimentale de l'OLED en cavité.

### 3.4 Conclusion

L'effet des nanostructures d'argent (de type RMN) sur les propriétés d'une OLED émettant dans le rouge, ayant comme couche émissive un système matrice-dopant de type Alq3 : DCM, a été étudié et analysé dans ce chapitre. Les propriétés plasmoniques des NPs ont été étudiées par simulation numérique en utilisant un code FDTD. Nous avons considéré, comme première approche, une NP individuelle afin de déterminer l'effet des paramètres des NPs sur la position de résonance LSP. Ensuite, nous avons modélisé la réponse d'un ensemble de NPs de tailles et de positions aléatoires. Cette étude nous a permis de déterminer l'argent comme matériau plasmonique le plus intéressant en raison de son large spectre de résonance et de son facteur de qualité plasmonique élevé et ce sur tout le spectre du visible.

Par la suite, les NPs d'Ag ont été fabriquées par évaporation thermique durant le processus de fabrication des OLED. Dans ce cas, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'effet de la taille des NPs et de leurs distances par rapport à la couche émissive. Dans une première partie, nous avons varié la taille des NPs en modifiant l'épaisseur de la couche d'Ag déposée. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour une épaisseur de 1 nm d'Ag formant des NPs avec une distribution de taille allant de 8 nm à 20 nm. Nous avons mis en évidence deux effets : d'une part, l'amplification de l'émission du DCM due à la

résonance LSP et d'autre part, l'amélioration du transfert d'énergie de type Förster entre les molécules d'Alq3 et celles du DCM. Dans une deuxième partie, nous avons varié la position des NPs d'Ag dans l'hétéro-structure OLED. Nous avons montré une amélioration de la densité de courant et de la luminance et ce pour l'échantillon où les NPs ont été insérées dans la couche de BPhen à une distance de 15 nm par rapport à la couche émissive.

Enfin, la structure OLED incorporant les NPs d'Ag optimisée a été étudiée dans une microcavité formée par un miroir inférieur de type DBR / ITO et une cathode d'Al comme miroir supérieur. Nos résultats expérimentaux ont mis en exergue une amélioration significative de l'électroluminescence de l'OLED plasmonique, soit d'un facteur 2 par rapport à la même structure sans NPs et également une réduction de la largeur spectrale de son spectre d'émission.





# CHAPITRE 4 ETUDE DE L'EFFET PLASMONIQUE DE NPS PERIODIQUES SUR LES PROPRIETES DES OLED

## 4.1 Introduction

Les structures périodiques (PMN pour *Periodic Metallic Nanoparticles*) ont démontré leur potentiel pour être intégrées dans différentes applications notamment dans la fabrication de nouveaux composants optiques miniaturisés. La position et la largeur spectrale de la résonance plasmon sont largement dépendantes des paramètres des NPs, mais aussi de leur périodicité dans leur milieu environnant. Ces structures périodiques peuvent être séparées en deux classes selon la période du réseau et le type de plasmon généré : les réseaux à courte période permettant un couplage en champ proche et ceux à longue période qui permettent un couplage en champ lointain.

### 4.1.1 Les réseaux à courte période - couplage en champ proche (LSPR)

Pour des pas du réseau inférieurs à la longueur d'onde de résonance, seuls les modes plasmon de surface localisé (LSPR) au niveau des NPs peuvent apparaître. Ces modes sont dus aux résonances plasmoniques sur les NPs individuelles. Si la période du réseau est assez petite, les NPs sont alors très rapprochées entre elles, ce qui peut générer un champ électromagnétique intense dans le gap entre les NPs. Ces endroits sont appelés points chauds (*hot spots*) induisant un fort couplage en champ proche optique [125]. La présence d'émetteurs au voisinage immédiat de ce type de structures peut entraîner une exaltation de leur émission de plusieurs ordres de grandeurs.

### 4.1.2 Les réseaux à longue période - couplage en champ lointain (PLR)

Lorsque le pas du réseau devient comparable ou supérieur à la longueur d'onde de résonance, un deuxième type de plasmon pourrait apparaître et il est appelé mode plasmon du réseau (PLR pour *plasmon lattice resonance*). La constante du réseau dans ce cas doit satisfaire les conditions de Bragg. Ces modes ont un caractère hybride plasmonique/ photonique dû à un couplage entre les modes photoniques du cristal créés par l'arrangement périodique des NPs et les plasmons générés au niveau de chaque NP. L'effet de la périodicité est un peu similaire au cas d'un cristal photonique mais avec une polarisabilité plus forte au niveau des NPs métalliques induisant un fort couplage en champ lointain différent de celui

généralisé par des NPs diélectriques [126-128]. Ce type de structures pourrait être d'un grand intérêt pour l'exaltation de l'émission spontanée de l'émetteur et l'amélioration de la directivité et la cohérence de l'émission.

#### 4.1.3 Etat de l'art

Malgré les avantages, d'un point de vue optique, que présentent les structures PMN, la réalisation technologique reste difficile en comparaison aux structures RMN, notamment sur de grandes surfaces. Elles peuvent être fabriquées par voie électrochimique, par lithographie à nano-sphère, par nano-impulsion et par la lithographie électronique. Ces techniques diffèrent en termes de facilité de réalisation, de surface et de temps de fabrication et de la qualité de fabrication des NPs. Dans le cas des OLED plasmoniques, ce type de structure présente un autre inconvénient lié à la difficulté à l'insérer à l'intérieur des couches organiques (l'hétéro-structure OLED) du fait qu'elle doit être fabriquée au préalable sur des substrats conducteurs qui résistent aux solvants. Cependant, les PMN ont fait l'objet de plusieurs études montrant l'effet du plasmon de surface localisé sur les propriétés optiques des émetteurs organiques. En raison des difficultés technologiques, les études ont été focalisées, en grande partie, sur le pompage optique. H. L. Huang *et al.* [129] ont rapporté l'exaltation de la photoluminescence des molécules de DCJTB (colorant rouge) en utilisant un réseau de nanoparticules d'argent. Ces nanoparticules de forme triangulaire ont été fabriquées par lithographie à nano-sphère. Une exaltation de la photoluminescence de 9.4 fois et une diminution de la durée de vie de 0.3 ns de DCJTB dues aux LSPR des NPs ont été démontrées. De la même manière, R. M. Bakker *et al.* [130] se sont intéressés à l'étude des propriétés d'un colorant fluorescent (Rhodamine 800) en présence d'un réseau périodique de dimer de NPs d'or de forme elliptique fabriquées par lithographie électronique. Une amélioration à la fois de l'absorption et de l'émission du colorant en présence des NPs a été observée. Le résultat dépend de la longueur d'onde de résonance plasmon et son chevauchement avec les spectres d'absorption et d'émission du colorant. D'une part, l'exaltation locale du champ électromagnétique à la longueur d'onde d'excitation permet d'augmenter le taux d'absorption des molécules et ainsi une exaltation de l'émission. D'autre part, lorsque la LSPR se situe à la longueur d'onde d'émission, les taux d'émission radiatif et non radiatif changent. De plus, une modification de l'émission en fonction de l'angle de détection en présence des NPs a été rapportée. Par ailleurs, l'effet PLR des structures PMN a été aussi exploité pour améliorer l'émission spontanée ainsi que la cohérence et la directivité des émetteurs organiques. Lozano *et al.* [100] ont étudié l'effet d'un réseau de nano-cylindres d'aluminium (de 400 nm de période et

fabriqués par lithographie par nano-impression) sur les propriétés d'un colorant ayant un rendement quantique proche de 1. Ils ont pu obtenir une exaltation de la photoluminescence de 60 fois pour un certain angle d'observation. Cette amélioration est principalement attribuée à l'effet de résonance collective générée par le réseau (effet PLR). En outre, un effet laser sous pompage optique a été démontré en utilisant un réseau périodique de NPs plasmoniques d'Ag et d'Ag entourées par un milieu à gain [131,132]. Une diminution du seuil laser et une largeur spectrale  $< 1.3$  nm ont été obtenues. Il a été rapporté que le réseau de NPs doit non seulement présenter des résonances LSP sur les NPs individuelles mais aussi satisfaire la condition de résonance de Bragg pour engendrer un effet collectif du réseau.

Par ailleurs, peu de travaux ont rapporté l'étude des structures PMN pour améliorer les performances des OLED. K. H. Cho *et al.* [133] ont étudié des structures PMN d'Ag dans une PLED. Des réseaux hexagonaux de plots cylindriques d'Ag avec une période de 400 nm et 500 nm ont été fabriqués par nano-impression sur un substrat d'ITO. Ce type de réseau permet l'apparition du mode LSPR et le mode PLR. La photoluminescence et l'électroluminescence des dispositifs fabriqués sur ces structures ont été exaltées de 70 % et 50 %, respectivement. Cela a été attribué à l'amélioration de l'extraction de la lumière par la diffraction de Bragg. Dans un autre travail, des NPs d'Ag déposées à travers un masque d'alumine nano-poreuse sur un substrat d'ITO ont été utilisées pour améliorer l'injection de charges [134]. Ils ont montré une amélioration de la densité de courant d'un facteur 4 et une diminution de la tension de fonctionnement de l'OLED incorporant les NPs. Ceci a été attribué à l'augmentation de l'injection de trous par l'anode. De plus, l'intensité de l'électroluminescence de l'OLED contenant les NPs a été améliorée par le couplage entre le plasmon de surface des NPs métalliques et les excitons dans la couche émissive.

Comme le montre l'état de l'art présenté ci-dessus, les PMN présentent des propriétés optiques très intéressantes qui peuvent être exploitées pour améliorer les propriétés des OLED.

Ce chapitre est dédié à l'étude de l'effet de réseaux périodiques de NPs métalliques sur les propriétés des OLED. Nous nous focaliserons, principalement, sur l'étude de l'effet LSPR de réseaux à courtes périodes permettant un couplage en champ proche. Nous débuterons l'étude par l'optimisation numérique et expérimentale des paramètres des NPs pour avoir des résonances aux longueurs d'onde d'intérêt (bleu, vert et rouge). Nous présenterons la procédure de fabrication par lithographie électronique que nous avons développée et utilisée

au sein de la centrale de nanotechnologie C(PN)<sup>2</sup> de l'Université Paris 13. Les structures obtenues seront par la suite insérées dans des micro-OLED ( $\mu$ -OLED) basées sur différents types d'émetteurs. La lithographie électronique permet de contrôler précisément les paramètres des NPs, mais elle ne permet pas la structuration de grandes surfaces. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser des  $\mu$ -OLED. A la fin de ce chapitre, nous présentons une étude de l'effet PLR des réseaux de grandes périodes où nous donnerons quelques résultats préliminaires obtenus. Ce type de structure ouvre des perspectives intéressantes dans le domaine des OLED en général, et en particulier, dans la quête des diodes lasers organiques.

## 4.2 Etude des structures PMN à courtes périodes (effet LSPR)

### 4.2.1 Optimisation des paramètres des NPs

#### 4.2.1.1 Modélisation numérique

Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'étude numérique, en utilisant la méthode FDTD, de réseaux 2D de NPs métalliques périodiques. Les effets de la forme, de la taille et de la nature des NPs ainsi que du milieu environnant sont analysés. La Figure 4.1 montre l'une des structures modélisées. Elle est constituée d'un substrat verre/ITO sur lequel sont déposées des NPs arrangées selon un réseau périodique à deux dimensions. Afin de prendre en considération l'effet du milieu environnant, les NPs sont supposées recouvertes par une couche organique ayant un indice de réfraction de 1,7.

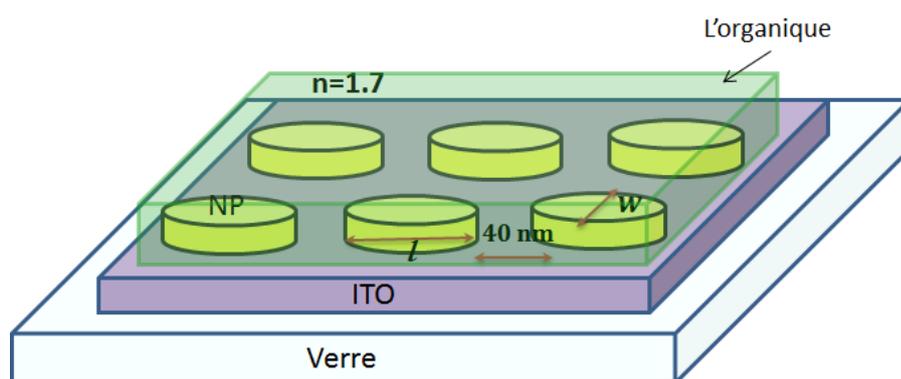


Figure 4.1 Exemple de structure modélisée

#### 4.2.1.1.1 Effet de la composition et de l'environnement des NPs métalliques

La Figure 4.2 (a) montre une comparaison entre les spectres d'extinction de réseaux périodiques de nano-cylindres d'argent à bases elliptiques (nanorods), déposés sur un substrat verre/ITO avec et sans la couche organique. Les paramètres géométriques des NPs retenus sont comme suit : hauteur = 40 nm, longueur = 80 nm, largeur = 40 nm et gap = 40 nm. Nous remarquons, comme c'était le cas pour une NP isolée (voir chapitre 3), que la présence de la couche organique fait décaler la résonance plasmonique vers les grandes longueurs d'onde aux alentours de 800 nm. Cela est dû à l'indice de réfraction relativement élevé des matériaux organiques ( $n = 1.7$ ) qui entourent les NPs.

La Figure 4.2 (b) montre les spectres d'extinction de réseaux de nanorods d'Ag et d'Al de mêmes tailles que l'étude précédente et recouverts par une couche organique d'indice 1,7. Nous observons que l'aluminium présente une résonance plasmonique dans le bleu, par contre, la position de résonance de l'argent est décalée vers le proche infrarouge (IR).

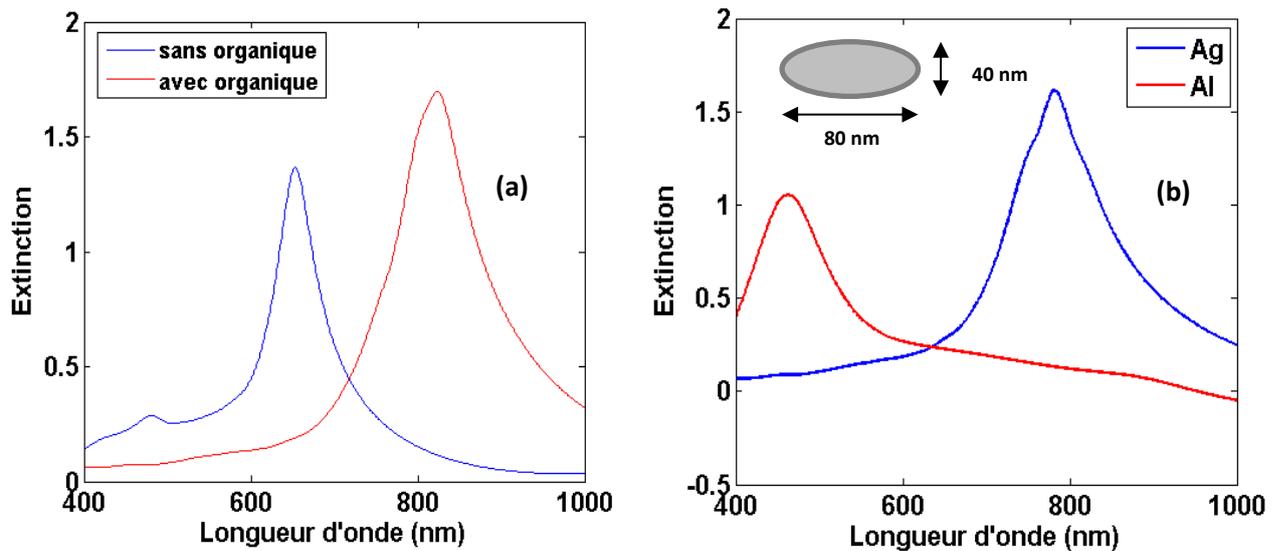


Figure 4.2 (a) Spectres d'extinction de réseau périodiques de plots cylindriques à bases elliptiques d'argent déposés sur un substrat verre/ITO avec et sans la couche organique, (b) comparaison des spectres d'extinction de réseaux de NPs d'Ag et d'Al recouvertes par une couche organique ( $n=1.7$ )

#### 4.2.1.1.2 Effet de la forme

Pour mettre en évidence l'effet de la forme des NPs sur la position de la résonance plasmonique, nous avons considéré cinq formes différentes pour les deux types du métal, argent et aluminium. La Figure 4.3 montre les coupes dans le plan horizontal ( $xy$ ) de ces différentes formes. Ces NPs ayant une hauteur de 40 nm sont considérées sur un substrat verre/ITO et recouvertes par une couche organique.

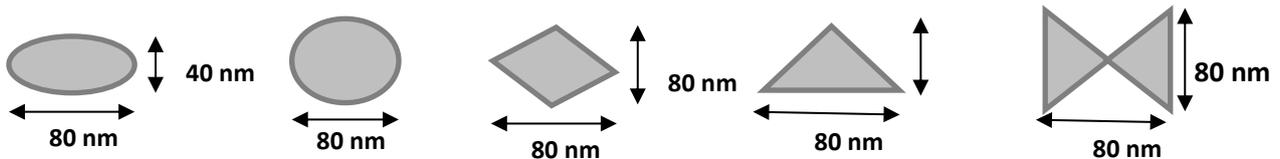


Figure 4.3 Coupe dans le plan horizontal ( $xy$ ) des différentes formes de NPs modélisées

#### Cas de l'argent

La Figure 4.4 représente les spectres d'extinction des NPs d'argent de différentes formes. Nous constatons que les résonances plasmoniques de ces NPs sont toutes dans la gamme spectrale allant du rouge jusqu'au proche IR.

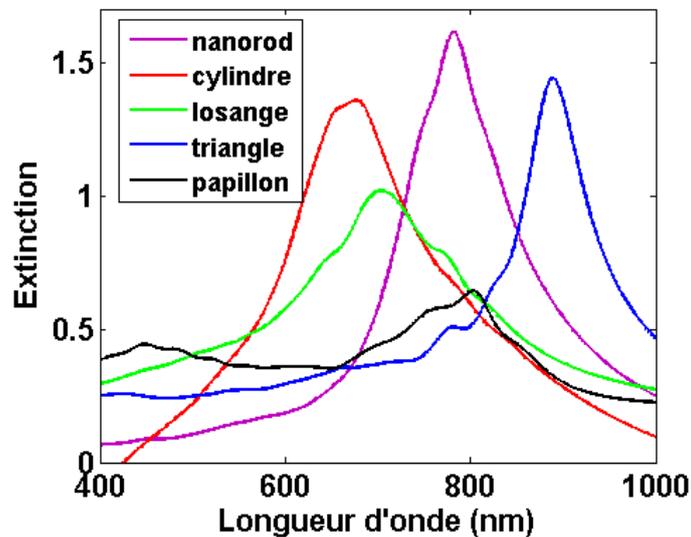


Figure 4.4 Spectres d'extinction de réseau périodiques de NPs d'argent ayant différentes formes déposés sur verre/ITO recouvertes par une couche organique

### Cas de l'aluminium

De même, pour le cas de NPs d'aluminium (Figure 4.5), les résonances plasmoniques se situent entre 400 et 600 nm. Ce résultat montre, qu'en variant la taille des NPs, il est possible d'obtenir des résonances plasmonique à n'importe quelle position dans la gamme du visible.

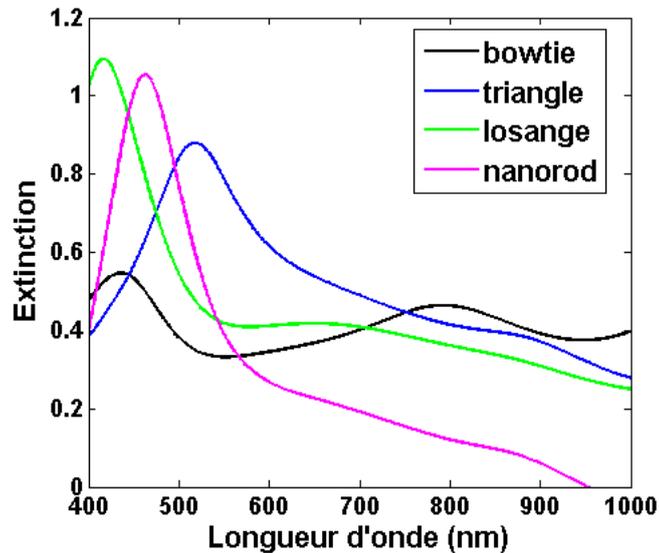


Figure 4.5 Spectres d'extinction de réseau périodiques de NPs d'aluminium ayant différentes formes déposés sur verre/ITO recouvertes par une couche organique

#### 4.2.1.1.3 Effet de la taille

Il convient de signaler que la taille des NPs est un paramètre important à optimiser, car en plus de son effet sur la position de la résonance plasmonique, il influence aussi, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2, les sections efficaces de diffusion et d'absorption. En effet, dans le cas de nanoparticules de petites dimensions ( $< \lambda/10$ ,  $\lambda$  est la longueur d'onde), le rapport des sections efficaces de diffusion et d'extinction est proportionnel à  $\frac{V}{\lambda^3}$ , où  $V$  est le volume de la NP. Ainsi dans ce cas, la diffusion est négligeable et l'extinction est largement dominée par l'absorption. Afin d'améliorer le rendement de l'émetteur par les NPs métalliques, nous devons favoriser le couplage radiatif entre le plasmon de surface localisé et les photons émis et minimiser le couplage non radiatif dû à l'absorption par les NPs métalliques. Ainsi, dans ce travail, nous considérons des NPs de taille  $> \lambda/10$ .

### Cas de l'argent

La Figure 4.6 montre l'effet de la taille sur la LSPR de deux formes de NPs d'argent, (a) cylindre à base elliptique et (b) cylindre à base circulaire de hauteur de 40 nm. Les NPs sont déposées sur un substrat verre/ITO et recouvertes par une couche organique. Nous constatons que la LSPR est décalée vers le rouge en augmentant la taille des NPs. Des tailles de 50 nm à 70 nm donnent des résonances dans le rouge aux alentours de 600 nm. En tenant compte de la condition sur la taille des NPs qui doit être  $> \lambda/10$ , nous pouvons conclure que pour  $\lambda = 600$  nm, des NPs d'Ag ayant une taille d'environ 70 nm peuvent être utilisées dans le cas des OLED émettant dans le rouge. Cette étude a été faite pour d'autres géométries, les résultats obtenus sont comparables à ceux présentés sur la Figure 4.6.

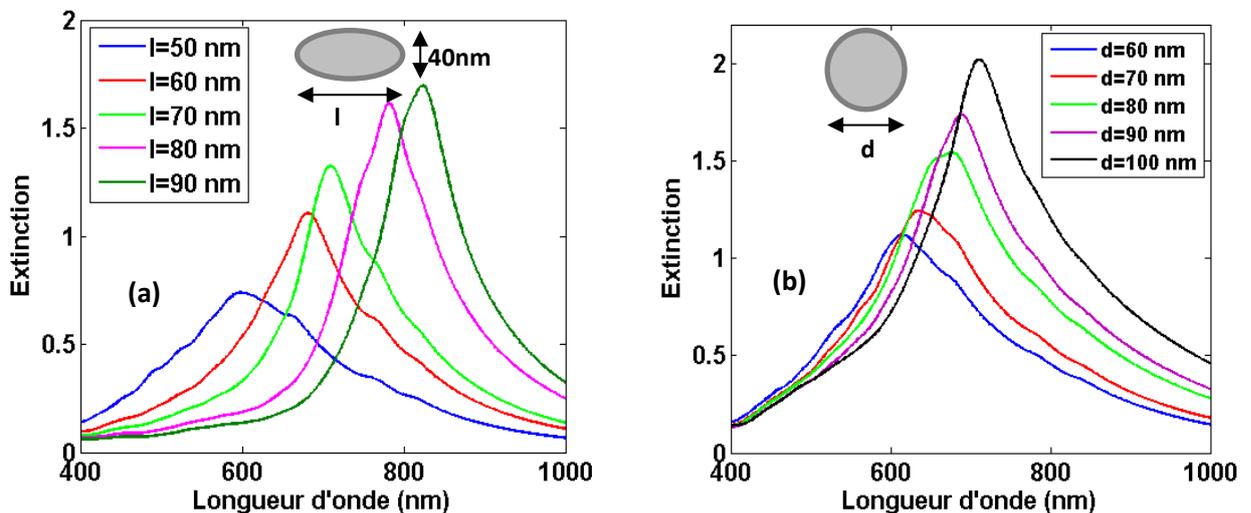


Figure 4.6 Spectres d'extinction de réseau périodiques de NPs d'Ag ayant différentes tailles déposés sur verre/ITO recouvertes par une couche organique. (a) cylindre à bases elliptiques et (b) cylindre à bases circulaires.

### Cas de l'aluminium

La même étude a été réalisée pour le cas de NPs d'aluminium où nous avons considéré des cylindres à bases elliptiques dans les mêmes conditions que le cas précédent. Les spectres d'extinction obtenues et montrées dans la Figure 4.7 indiquent qu'en augmentant la taille des NPs de 60 à 110 nm par pas de 10 nm, la résonance plasmonique varie entre 400 et 600 nm

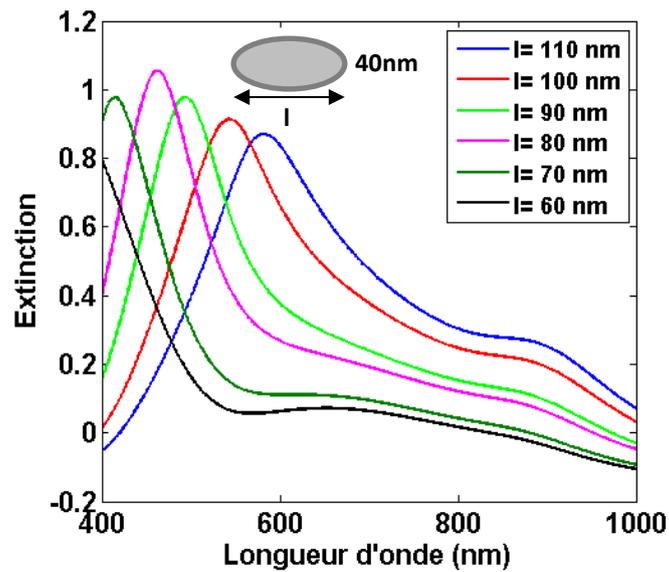


Figure 4.7 Spectres d'extinction de réseaux périodiques de NPs d'Al de forme cylindrique à bases elliptiques ayant différentes tailles déposés sur un substrat verre/ITO recouvertes par une couche organique.

La Figure 4.8 représente la longueur d'onde de résonance en fonction du grand axe de la NP pour des nanorods (cylindre à base elliptique) d'Al et d'Ag. Elle résume les résultats obtenus plus haut et montre que l'argent est un bon candidat pour générer une LSPR dans le rouge. Pour le bleu et le vert, il est plutôt préférable d'utiliser l'aluminium.

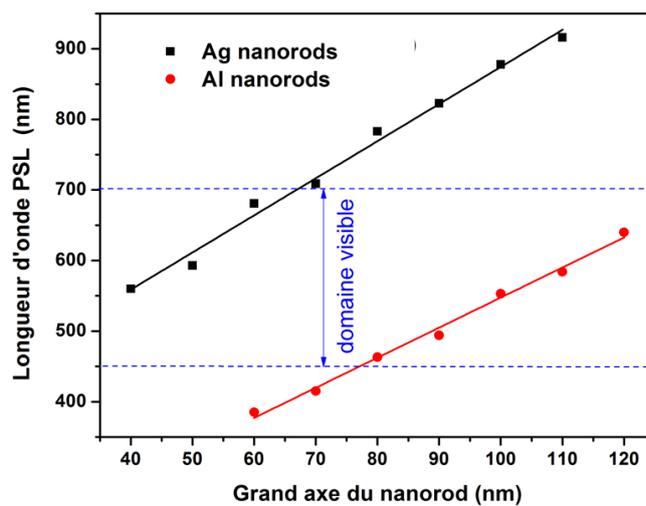


Figure 4.8 Longueur d'onde de résonance plasmon en fonction de la taille des nanorods pour un réseau périodique de nanorods d'argent et d'aluminium.

#### **4.2.1.2 Fabrication et optimisation expérimentale des structures PMN**

Nous avons opté pour une étude expérimentale de réseaux périodiques de nanorods métalliques, dans le but de valider les résultats de simulation et d'optimiser les paramètres des NPs avec plus de précision. Le choix de la géométrie (rod) est essentiellement motivé par le fait qu'elle génère un champ électromagnétique très intense à ses extrémités grâce à l'effet de pointe, contrairement au cas de NPs de forme symétrique. Ces nanorods ont été fabriqués par lithographie électronique dont le principe de fonctionnement est décrit ci-après.

##### **4.2.1.2.1 Technique de lithographie électronique**

La lithographie électronique consiste à irradier une surface recouverte d'une résine sensible aux électrons par un faisceau d'électrons focalisé. L'absorption de l'énergie dans des endroits spécifiques provoque des phénomènes intramoléculaires, comme la rupture des liaisons moléculaires qui définit les caractéristiques du polymère (résine). La lithographie par faisceau d'électrons fournit de meilleures résolution et précision par rapport à d'autres types de lithographie telles que la lithographie optique, où la résolution est limitée par la longueur d'onde de la lumière et les phénomènes de diffraction optique [135]. Une résolution très fine inférieure à 10 nm peut être obtenue grâce à la finesse du faisceau d'électrons. Les dispositifs de lithographie électronique s'apparentent fortement aux microscopes électroniques, et plus particulièrement aux microscopes électroniques à balayages (MEB) : il s'agit de produire un faisceau d'électrons et de le guider à la surface de l'échantillon. En réalité, de nombreux dispositifs de lithographie sont des MEB reconvertis dont le déplacement du faisceau est piloté par un ordinateur de commande.

Les motifs à réaliser sont préalablement conçus avec les dimensions souhaitées. Par la suite, le faisceau irradie les surfaces occupées par les motifs. Dans le cas où on utilise une résine positive telle que le PMMA (Poly(methyl methacrylate)), sous l'effet du faisceau d'électron, la chaîne de polymère est divisée en petites unités moléculaires. En utilisant une solution de développement appropriée, les chaînes du polymère fracturées sont sélectivement dissoutes, les zones non exposées restent insolubles dans la solution de révélation. Par conséquent, on obtient la formation d'un masque sur le substrat. Un dépôt métallique sur ce substrat suivi d'un lift-off (éliminer les parties indésirables) permet d'obtenir des plots dont la forme est déterminée par les motifs. Un schéma récapitulatif des différentes étapes de fabrication de NPs et une photographie du dispositif utilisé dans ce travail sont montrés sur la Figure 4.9.

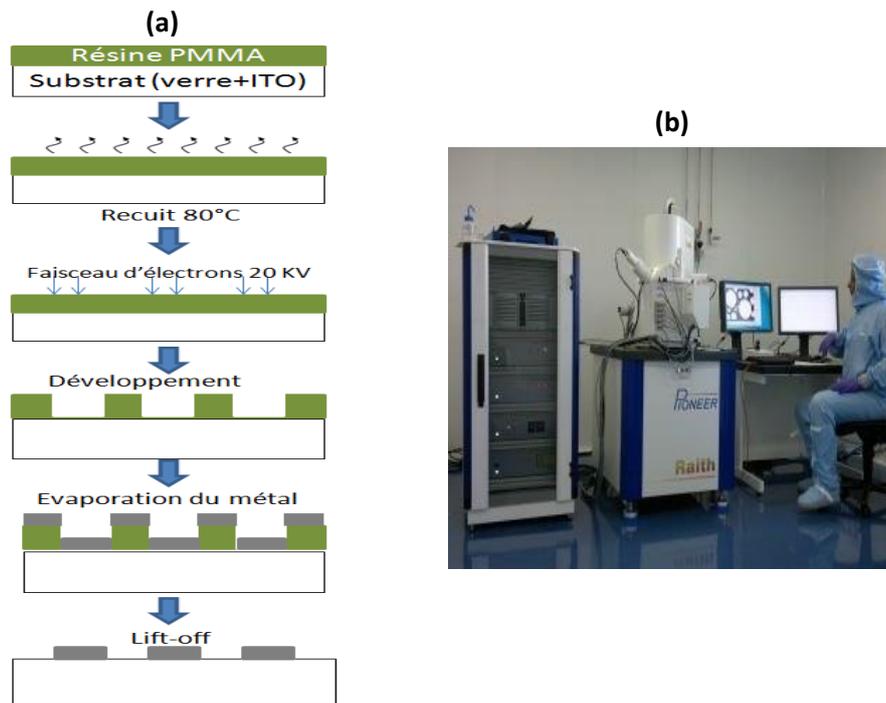


Figure 4.9 (a) Etape de fabrication de nanoparticules métalliques par lithographie électronique. (b) Système de lithographie électronique de la Centrale de Proximité en Nanotechnologie de Paris Nord C(PN)2.

#### 4.2.1.2.2 Réseau de nanorods d'argent

Dans ce paragraphe, nous étudions expérimentalement l'effet des paramètres géométriques d'un réseau de nanorods d'Ag sur la position de la résonance plasmon. La structure considérée est la même que celle modélisée précédemment, c'est-à-dire des nanorods déposés sur un substrat verre/ITO. A titre d'exemple, la Figure 4.10 montre l'image MEB d'un réseau de nanorods que nous avons fabriqué. Ces rods sont de 70 nm de longueur ( $l$ ), 35 nm de largeur ( $w$ ), 35 nm de hauteur ( $h$ ) et un gap de 40 nm. Pour mettre en évidence l'effet de l'indice de réfraction du milieu organique environnant, nous avons déposé sur les NPs une couche organique de 60 nm d'épaisseur (m-MTDATA) qui est utilisée comme couche d'injection de trous dans les OLED et ayant un indice de réfraction de 1.7.

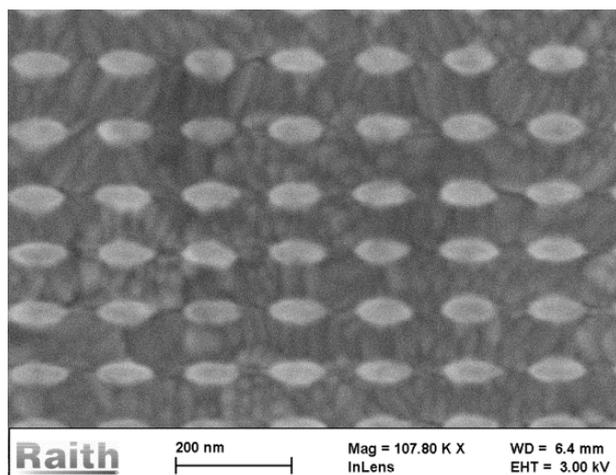


Figure 4.10 Exemple d'image MEB d'un réseau carré de nanorods d'Ag fabriqués sur un substrat verre/ITO

La Figure 4.11 montre les spectres d'extinction mesurés avec et sans la couche organique. Les spectres d'extinction ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre UV-visible au laboratoire CSPBAT de l'Université Paris 13 (campus de Bobigny). Comme prédit par les simulations, la position de la résonance des NPs recouvertes par la couche organique est décalée vers les grandes longueurs d'onde ( $\approx 600$  nm) en comparaison avec les structures sans la couche organique ( $\approx 500$  nm) à cause de l'indice de réfraction élevé du matériau organique.

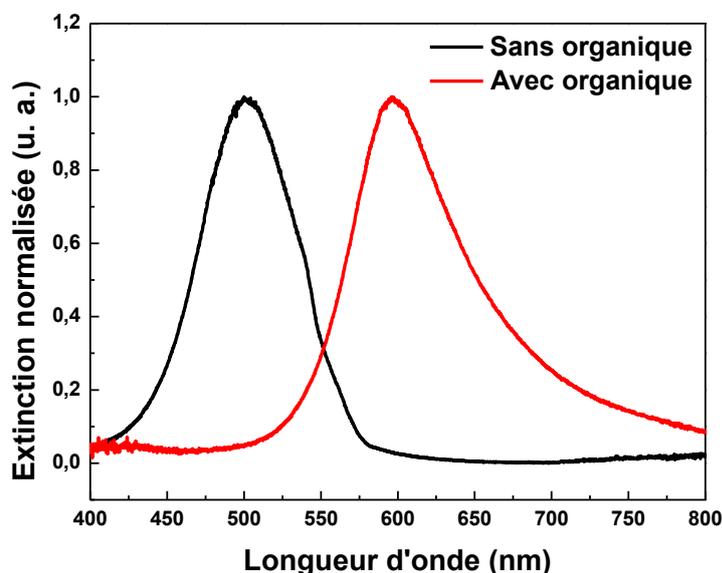


Figure 4.11 Effet de l'indice de réfraction de la matrice organique sur la position spectrale du LSPR pour un réseau de nanorods d'Ag.

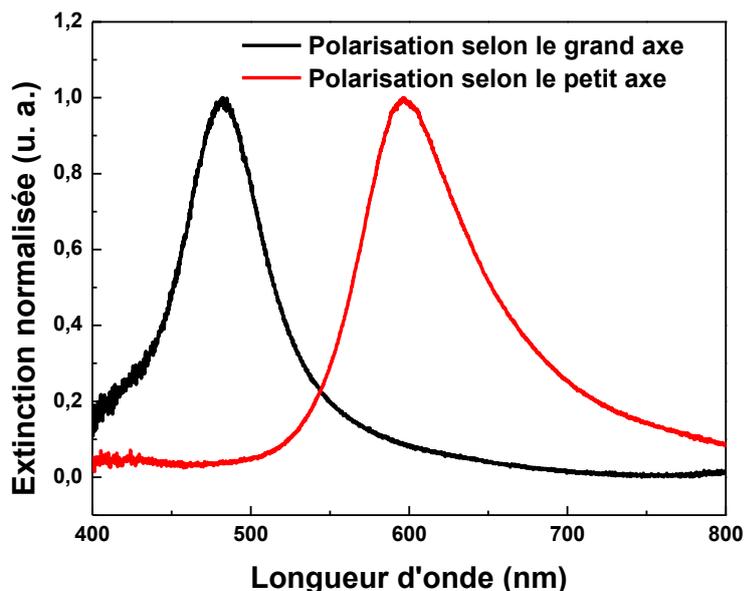


Figure 4.12 *Effet du sens de la polarisation de la lumière incidente sur la position LSPR.*

Comme les NPs fabriquées sont asymétriques, la position de la résonance dépend de la polarisation de l'onde incidente. La Figure 4.12 montre les spectres d'extinction pour les polarisations selon le petit axe et le grand axe des nanorods en présence de la couche organique. On constate une forte dépendance de la position de la résonance de la direction de la polarisation. Cela est dû à la variation de la longueur du dipôle généré en fonction de la direction de la polarisation (l'orientation de la NP). Cependant, le plasmon généré en polarisation suivant le grand axe est plus intense, en raison de l'effet de pointe aux extrémités du rod. Notons que dans le cas des OLED, la lumière émise n'est pas polarisée, ce qui entraîne l'excitation de la NP suivant les deux directions et donc l'apparition de deux pics de résonance en même temps.

Afin d'optimiser la taille des NPs, nous avons varié la longueur des nanorods en maintenant une largeur  $w \approx 35$  nm à 40 nm ; ce qui donne des rods de différents rapports d'aspect ( $r = l/w$ ). Ces NPs sont recouvertes par une couche de m-MTDATA.

Les spectres d'extinction mesurés pour différents rapports d'aspect  $r$  sont montrés sur la Figure 4.13. On constate que la longueur d'onde LSPR se décale vers les grandes longueurs d'onde en augmentant le rapport d'aspect des nanorods et couvre la région de 530 nm -680 nm pour un grand axe de NPs variant de 50 à 90 nm. A partir de ces résultats, on peut conclure que des rods de 50 nm et 70 nm peuvent être utilisés, respectivement, pour des OLED vertes (Alq3 par exemple) et rouges (Alq3 :DCM). Cependant, pour satisfaire la condition de la

limite quasi-statique ( $a > \lambda/10$ ), on peut signaler que les rods de 50 nm sont trop petits pour favoriser la diffusion par rapport à l'absorption.

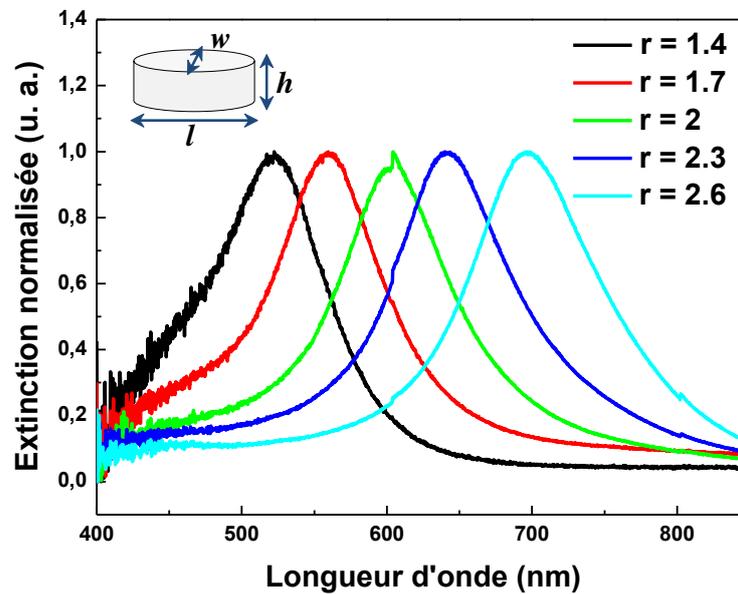


Figure 4.13 *Effet du rapport d'aspect des nanorods sur la longueur d'onde LSPR.*

#### 4.2.1.2.3 Réseau de nanorods d'aluminium

Comme nous l'avons montré dans nos précédentes simulations, l'argent est plus adapté pour une utilisation avec des OLED émettant dans le vert et le rouge, nous avons également considéré l'aluminium qui peut être utilisé sur toute la gamme spectrale du visible. Pour cela, nous avons fabriqué, sur des substrats verre/ITO, des réseaux périodiques de nanorods d'Al et avons étudié l'effet du rapport d'aspect de ces NPs sur la position spectrale de la LSPR. Afin de tenir compte du décalage vers les grandes longueurs d'onde en raison du milieu organique environnant, nous avons évaporé une couche de m-MTDATA sur les NPs.

Les spectres d'extinction mesurés sont montrés sur la Figure 4.14. Comme attendu, la LSPR se décale vers les grandes longueurs d'onde en augmentant le grand axe du nanorod. Une résonance plasmon dans le bleu est obtenue pour des rods ayant une longueur  $l$  d'environ 80 à 90 nm. Ainsi, l'augmentation de la taille du rod aux environs de 100 nm permettra de générer une LSPR dans le vert.

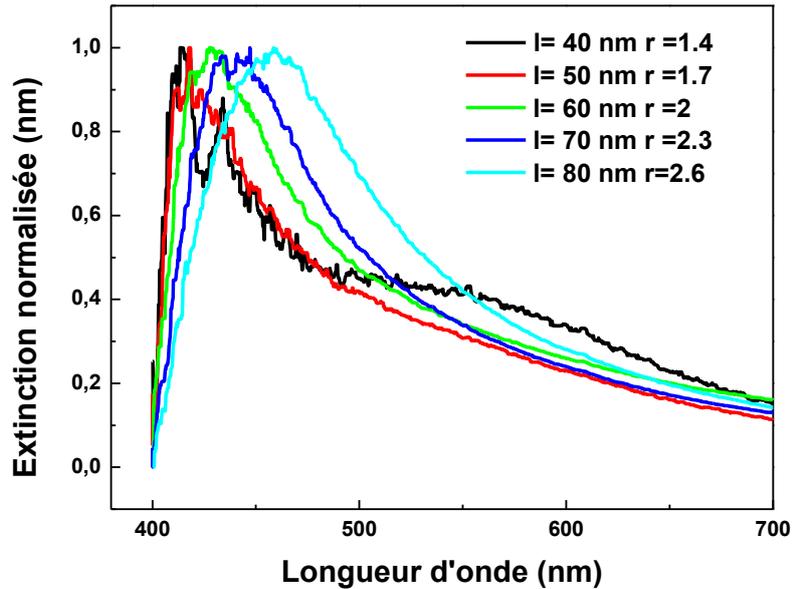


Figure 4.14 Spectres d'extinction mesurés pour des réseaux de nanorods d'aluminium avec différents rapports d'aspect

#### 4.2.2 Etude des effets des structures PMN sur les propriétés des OLED

L'effet des réseaux périodiques de nanorods, optimisés dans les sections précédentes, sur les propriétés optiques et électriques des micro-OLED ( $\mu$ -OLED) sera examiné dans cette partie. Nous nous intéresserons à l'étude de deux types de matériaux plasmoniques, l'aluminium et l'argent. Comme montré dans la partie optimisation, des nanorods d'aluminium seront utilisés dans le cas des  $\mu$ -OLED émettant dans le vert et le bleu et des nanorods d'argent dans le cas des  $\mu$ -OLED rouges. Notons que les propriétés des  $\mu$ -OLED étudiées diffèrent en fonction de l'hétéro-structure considérée, sa complexité et le type d'émetteur utilisé. En effet des phénomènes physiques peuvent apparaître dans certaines hétéro-structures OLED qui n'existent pas dans d'autres. L'effet des structures PMN sur ces différents phénomènes sera l'objet de cette section.

##### 4.2.2.1 Les micro-OLED : intérêt, fabrication et caractérisation

Sachant que la lithographie électronique sur des grandes surfaces est très coûteuse en temps de fabrication, nous nous sommes focalisés sur l'étude de  $\mu$ -OLED. Ces dernières ont l'avantage de supporter des densités de courant très élevées allant jusqu'à 1 kA/cm<sup>2</sup> (voire plus) sous pompage impulsif [136]. Cela est d'un grand intérêt pour la quête de la diode laser organique sous pompage électrique où des densités de courant élevées sont nécessaires

pour atteindre le seuil laser. Dans ce cas, les NPs sont fabriquées sur des microbandes d'ITO avec des dimensions de 1 mm de longueur et 100  $\mu\text{m}$  de largeur. Ces substrats sont transférés dans la chambre à vide pour le dépôt des matériaux organiques et de la cathode. La cathode d'aluminium est déposée en utilisant un masque qui laisse passer l'aluminium à travers des microbandes de 200 nm de largeur qui sont perpendiculaires à la bande d'ITO. La zone active de la  $\mu$ -OLED sera délimitée par l'intersection entre la bande d'ITO et la bande d'Al. Elle a une surface de 200 x 100  $\mu\text{m}^2$ . Quatre  $\mu$ -OLED peuvent être fabriquées sur le même échantillon (voir Figure 4.15). L'une d'entre elles contient les NPs et les autres font l'objet d'OLED de références.

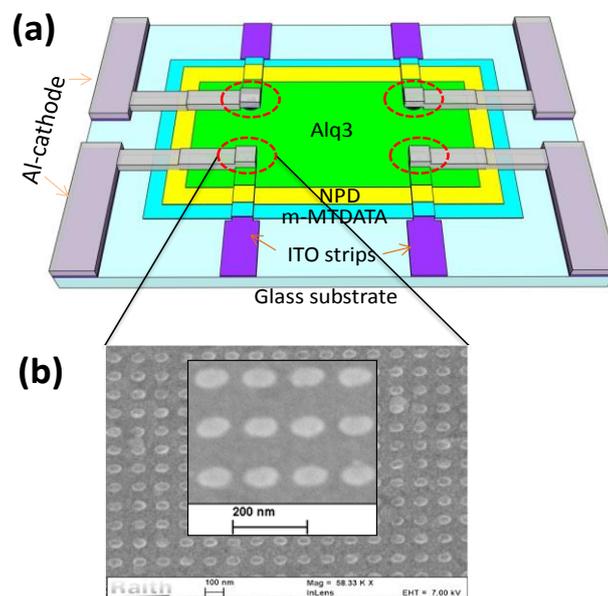


Figure 4.15 (a) Schéma du dispositif final et (b) image MEB des structures métalliques utilisées (exemple de nanorods d'Al).

Comme la zone active des  $\mu$ -OLED est très faible, un banc de caractérisation basé sur un système confocal a été mis en place au sein du laboratoire. Le schéma et l'image du banc utilisé sont montrés sur la Figure 4.16. La lumière émise par l'OLED est collectée par un objectif de microscope (20x) et ensuite couplée à une fibre optique en utilisant un second objectif de plus faible grossissement (10x), puis elle est focalisée vers une photodiode à avalanche pour mesurer la puissance optique ou/et à un spectromètre optique (Ocean Optics USB 2000®) afin d'obtenir le spectre d'électroluminescence des  $\mu$ -OLED. L'alignement de l'échantillon est effectué en utilisant une lampe à halogène en mode réflexion et l'image est observée en utilisant une caméra CCD.

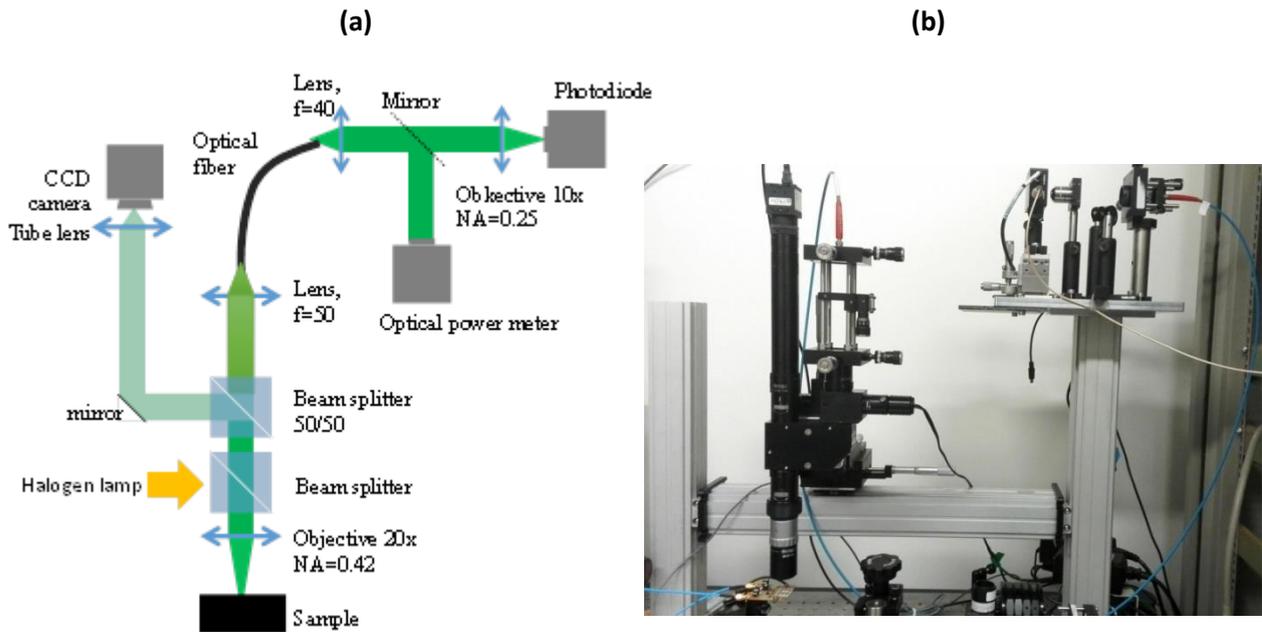


Figure 4.16 (a) Schéma et (b) image du banc optique utilisée pour la caractérisation des  $\mu$ -OLED

#### 4.2.2.2 Etude d'une $\mu$ -OLED verte incorporant des structures PMN d'aluminium

Les hétéro-structures OLED vertes sont les premières OLED développées il y a 30 ans. En effet, ce type d'hétéro-structures et les phénomènes physiques apparaissant à l'intérieur sont bien maîtrisés en comparaison à d'autres types d'OLED. Cela est dû notamment à la stabilité des émetteurs verts tels que l'Alq3. De ce fait, nous commençons notre étude par l'analyse de l'effet de structures PMN d'Al sur les propriétés d'une  $\mu$ -OLED verte qui nécessite moins d'efforts en termes de développement et de compréhension des phénomènes physiques.

En se basant sur les résultats de simulation, des nanorods d'Al ayant les dimensions de 100 nm de longueur et 40 nm de largeur avec un gap entre NPs d'environ 40 nm ont été utilisés pour le cas des  $\mu$ -OLED vertes. L'architecture de ces  $\mu$ -OLED est représentée sur la Figure 4.17. Les couches organiques déposées sont: 4,4',4'',tris-(3-méthylphénylphénylamino) triphénylamine (m-MTDATA) comme couche d'injection de trous ayant une épaisseur de 10 nm, 5 nm de N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine (NPB) comme couche de transport de trous, 80 nm de Tris( 8-hydroxyquinolato) aluminium (Alq3) comme couche d'émission et transport d'électrons ayant un pic d'émission centrée à 520 nm. Les couches organiques sont terminées par une cathode d'Al ayant une épaisseur de 150 nm. Dans

ce dispositif, la zone de recombinaison électron-trou est proche de l'interface NPD-Alq<sub>3</sub> qui est située entre les NPs (15 nm du substrat d'ITO).

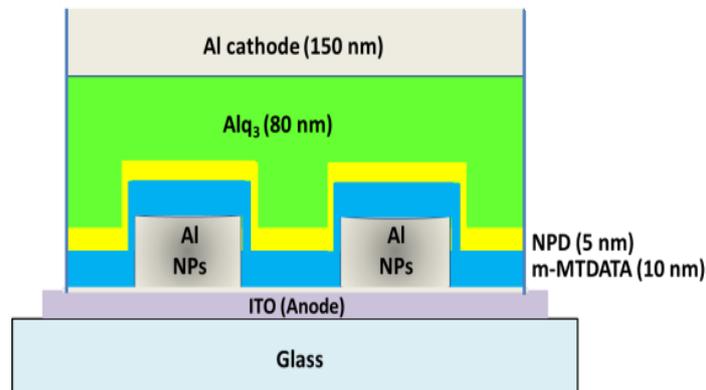


Figure 4.17 Schéma de la structure des  $\mu$ -OLED vertes incorporant des NPs d'Al

Les caractéristiques densités de courant et luminances en fonction de la tension des  $\mu$ -OLED avec et sans les NPs d'Al sont présentées sur la Figure 4.18. On constate que la densité de courant de la  $\mu$ -OLED incorporant les NPs d'Al est supérieure à celle du dispositif de référence. Le seuil de la densité de courant et la tension de fonctionnement sont également réduits en présence des NPs. Ceci suggère que l'incorporation des NPs d'Al à l'intérieur de la  $\mu$ -OLED affecte le mécanisme de transport de charge, ce qui peut être attribué à l'exaltation locale du champ électrique autour des NPs, conséquence de l'effet LSPR [114,137]. Aussi, cette amélioration des caractéristiques électriques de la  $\mu$ -OLED plasmonique peut être attribuée à l'augmentation de la surface active due au fait que le dépôt des matériaux organiques et la cathode suivent la géométrie de la structure de NPs d'Al en comparaison à la  $\mu$ -OLED de référence qui présentent des surfaces planes.

Par ailleurs, la variation de la luminance en fonction de la tension présente une tendance similaire à celle de la densité de courant. Pour une même tension, la luminance de la  $\mu$ -OLED plasmonique est deux fois plus élevée que celle du dispositif de référence.

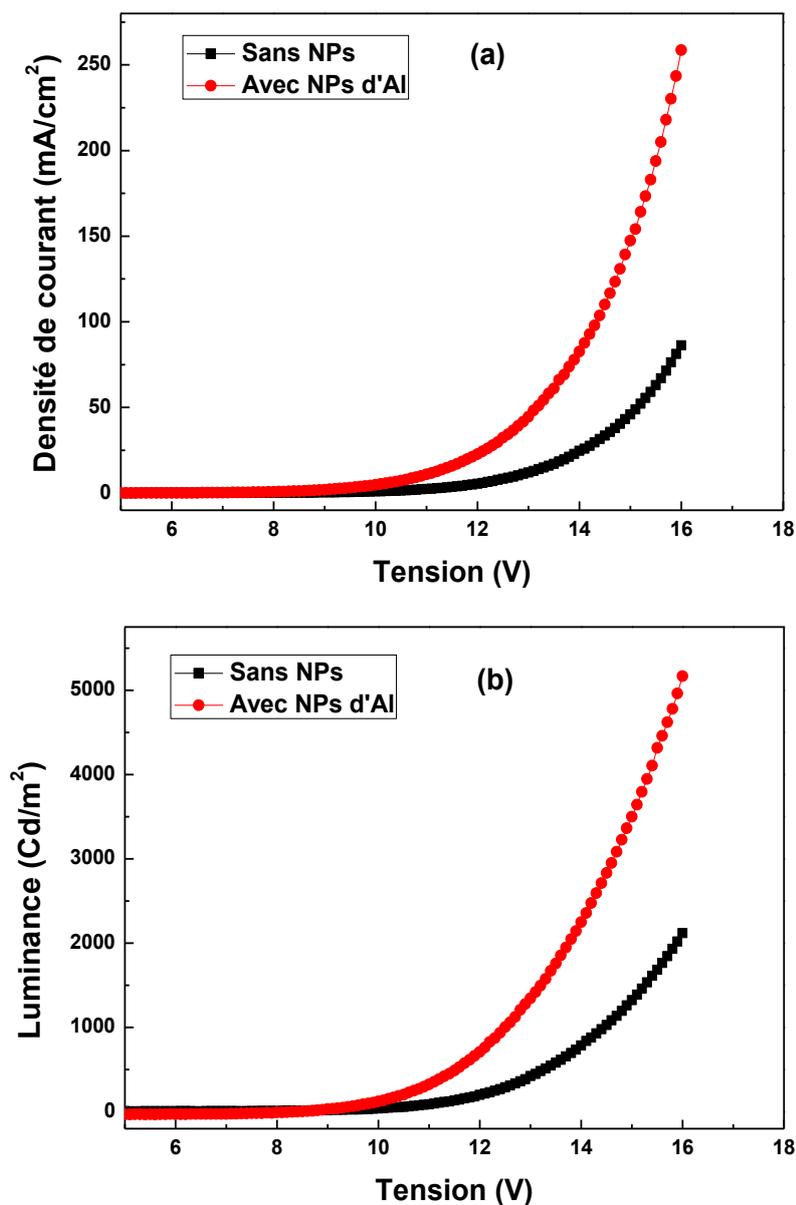


Figure 4.18 (a) Densité de courant et (b) luminance en fonction de la tension pour les  $\mu$ -OLED vertes avec et sans les NPs d'Al

Pour mettre en évidence l'effet des NPs sur le rendement des  $\mu$ -OLED, nous avons tracé sur la Figure 4.19 leur efficacité lumineuse (La luminance en fonction de la densité de courant). Une exaltation de 20 % de l'efficacité de la  $\mu$ -OLED incorporant les NPs a été obtenue pour une densité de courant fixe (la valeur maximale de l'OLED de référence). L'amélioration de l'efficacité indique que la luminescence des molécules d'Alq<sub>3</sub> ainsi que leur rendement quantique ont été renforcées par l'effet LSPR généré par les NPs d'Al. Deux processus complémentaires pourraient être à l'origine de cette amplification à savoir l'exaltation d'émission spontanée due au couplage de la LSPR des NP d'Al avec les excitons

générés dans la couche d'émission et l'amélioration de la luminance due à l'augmentation du transport de charges comme mentionné précédemment.

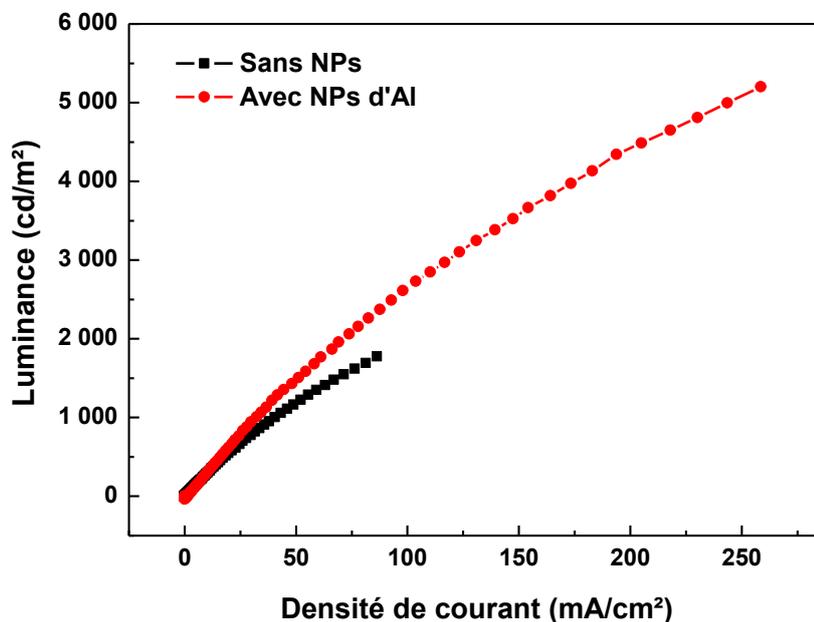


Figure 4.19 Luminance en fonction de la densité de courant pour les  $\mu$ -OLED vertes avec et sans NPs d'Al

Pour confirmer nos résultats et les explications que nous avons formulées, un réseau de NPs d'Al ayant les mêmes paramètres que le cas précédent a été utilisé pour fabriquer une  $\mu$ -OLED émettant dans le rouge ayant comme couche émissive Alq3 dopé avec le DCM (4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostyryl)-4H-pyran) avec un taux de 1.5 %. Son spectre d'émission est centré aux alentours de 620 nm.

L'allure de la luminance en fonction de la densité de courant est montrée sur la Figure 4.20. On note aucune amélioration dans ce cas à cause du décalage entre la longueur d'onde LSPR des NPs d'Al ( $\approx 500$  nm) et la longueur d'onde d'émission de l'OLED (620 nm). On obtient plutôt une chute de l'efficacité de la  $\mu$ -OLED contenant les NPs due à l'absorption de la lumière par les NPs d'Al (*quenching*). En effet, on en déduit l'importance de la corrélation entre la longueur d'onde d'émission de l'émetteur et celle de la résonance LSP. Ce résultat confirme que l'exaltation de l'efficacité obtenue dans le cas de la  $\mu$ -OLED verte est bien la conséquence d'un couplage entre l'effet LSPR et les excitons au niveau de la couche d'Alq3.

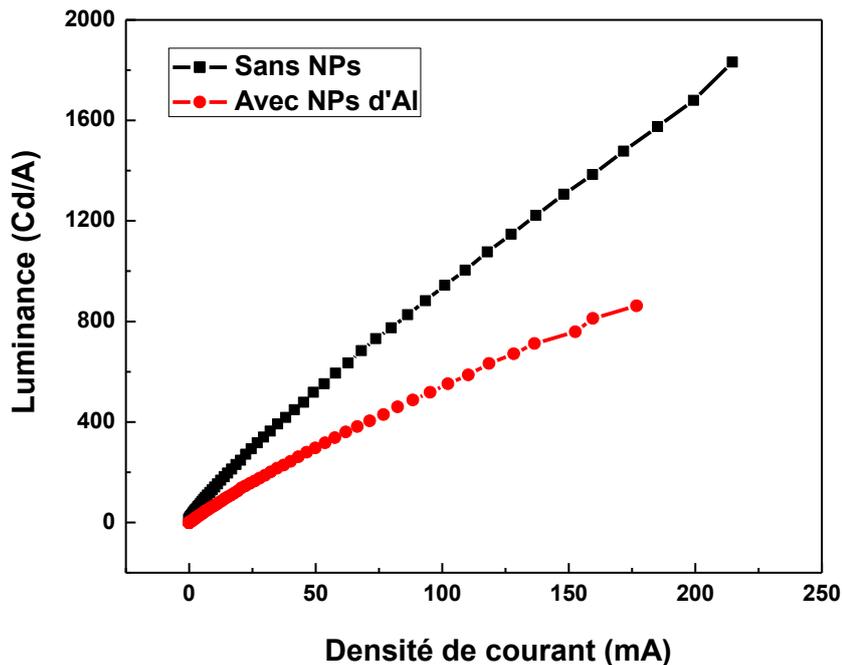


Figure 4.20 Luminance en fonction de la densité de courant pour des  $\mu$ -OLED rouges avec et sans les NPs d'Al

#### 4.2.2.3 Etude d'une $\mu$ -OLED bleue incorporant des structures PMN d'aluminium

Les OLED émettant dans le bleu présentent un intérêt particulier, notamment dans les domaines de l'affichage et l'éclairage vu qu'elles sont nécessaires pour générer la lumière blanche. Cependant, ce type d'OLED présente généralement une faible efficacité en comparaison aux OLED émettant d'autres couleurs telles que le vert [138]. Cela est dû au faible rendement des émetteurs organiques bleus existants. La durée de vie des OLED, déterminée par le temps nécessaire pour que la luminance de l'OLED diminue de moitié, est proche de 400 mille heures pour le vert, de 250 mille heures pour le rouge et uniquement de 20 mille heures pour le bleu. En effet, les OLED émettant une couleur bleue stable reste, à présent, l'un des challenges posés. L'instabilité de ces OLED est due à l'apparition progressive d'émissions parasites dans la région verte du spectre visible. Ces bandes larges, apparaissant entre 500 et 650 nm, sont appelées GEB pour *Green Emission Bands* [139]. L'origine de ces bandes parasites a fait l'objet de plusieurs études [140-142] et continue de susciter l'intérêt de nombreux groupes de recherche, comme ceux des professeurs Scherf [143], Holmes [140], Müllen [144], Bradley [145] ou Heeger [146]. Dans ce contexte, l'utilisation de l'effet plasmonique est une voie intéressante qui pourrait apporter une solution à ce problème pour améliorer les performances des OLED bleues. C'est dans cette optique

que nous proposons d'étudier l'effet d'un réseau périodique de NPs d'Al sur les propriétés d'une OLED émettant dans le bleu.

La structure des  $\mu$ -OLED étudiées est montrée sur la Figure 4.21. Elle est constituée de 25 nm de 4,4',4'', tris-(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine (m-MTDATA) comme couche d'injection de trous, suivie de 15 nm de N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB) comme couche de transport de trous, puis le carbazol derivative 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) ayant une épaisseur de 30 nm comme couche d'émission, cette dernière est suivie de 10 nm de Bathocupuroine (BCP) comme couche de blocage de trous puis 40 nm de Tris(8-hydroxyquinoline) aluminium (Alq3) comme couche de transport d'électrons. Une fine couche de LiF (2 nm) et 120 nm d'Al ont été utilisés comme un injecteur d'électrons et la cathode respectivement.

Les NPs utilisées sont des nanorods d'Al de longueur 80 nm et d'une largeur de 35 à 40 nm présentant une LSPR dans le bleu comme montré précédemment.

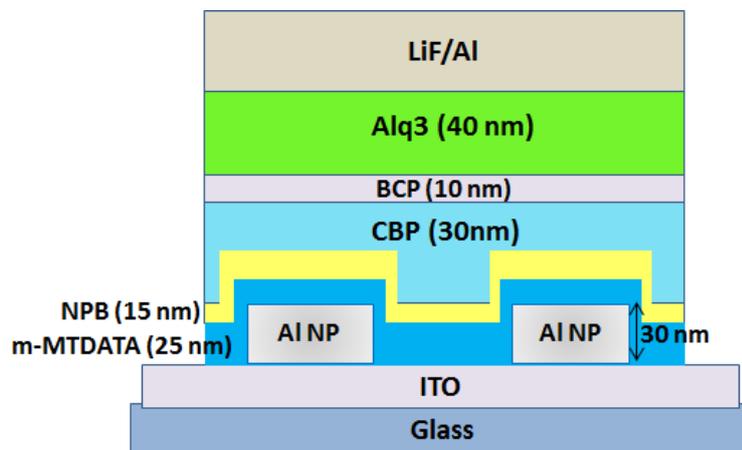


Figure 4.21 Schéma de la structure des  $\mu$ -OLED bleues incorporant des NPs d'Al

Les spectres d'électroluminescence (EL) des deux dispositifs avec et sans les NPs d'Al sont montrés sur la Figure 4.22. Ces spectres ont été normalisés de manière à avoir une aire sous la courbe égale pour les deux spectres.

Commençons par l'analyse du spectre d'EL de la  $\mu$ -OLED de référence. Nous constatons qu'elle présente un spectre très large allant de 400 nm à 620 nm avec l'apparition de deux pics principaux : un à 445 nm et l'autre à 500 nm. Le premier pic est attribué à l'émission des molécules de CBP [147]. Le deuxième pic est la fameuse GEB qui apparait

dans la plupart des OLED bleues. Dans notre cas, cette GEB est probablement due à l'émission d'exciplexes formés entre le NPB et le CBP.

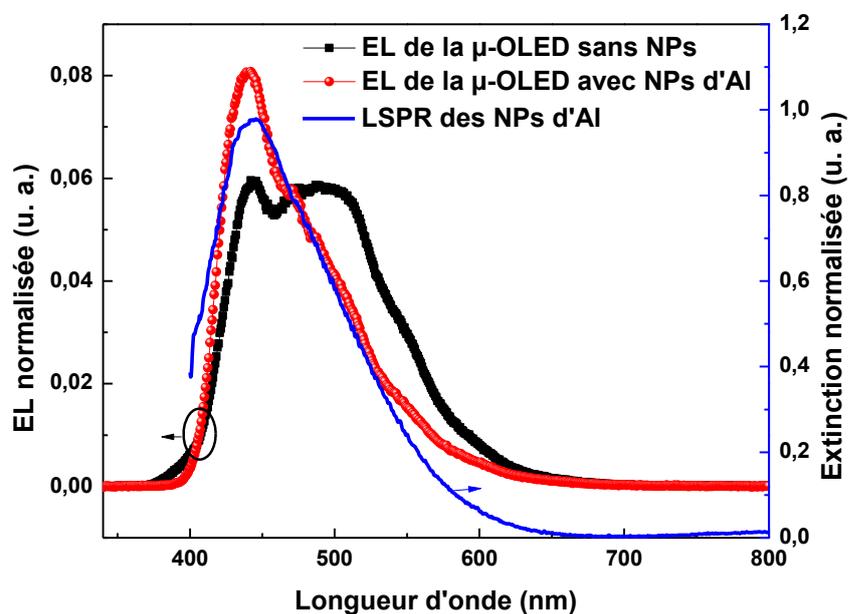


Figure 4.22 Spectres d'EL des  $\mu$ -OLED avec et sans NPs d'Al ainsi que le spectre d'extinction des NPs d'Al incorporées dans l'hétérostructure OLED.

Un exciplexe est un complexe donneur-accepteur transitoire se formant entre l'état excité de la molécule donneuse et l'état fondamental de la molécule accepteuse [148] comme indiqué sur le schéma de la Figure 4.23. En fait, dans une hétéro-structure organique, il est possible d'avoir en plus des excitons qui se forment au niveau de la couche émissive, des complexes appelés exciplexe. Ce dernier peut être défini comme un exciton formé par l'interaction de Coulomb entre un électron et un trou localisés sur deux molécules voisines de nature chimique différente. La différence importante entre les niveaux d'énergie des deux matériaux organiques est la cause principale de la formation d'exciplexe. Etant donné qu'il se forme entre l'état excité (LUMO) du donneur et l'état fondamental de l'accepteur (HOMO), son énergie est plus faible que celle des exciton, ce qui entraîne un shift vers les grandes longueurs d'onde.

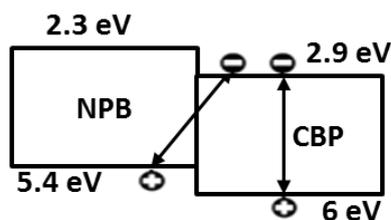


Figure 4.23 Schéma représentatif de la formation d'exciton au niveau de l'ETL (CBP) et l'exciplexe entre les molécules de l'ETL (CBP) et celles du HTL (NPB)

Dans le cas présent, des exciplexes peuvent se former à l'interface entre le NPB chargé positivement et le CBP chargé négativement. Ceci est dû à la barrière énergétique élevée entre les niveaux HOMO du NPB et celui du CBP. Par conséquent, les charges positives et négatives s'accumulent de part et d'autre de l'interface NPB/CBP et finissent par se recombiner. Le diagramme d'énergie des  $\mu$ -OLED étudiées est schématisé sur la Figure 4.24. La différence entre le niveau d'énergie HOMO du NPB et le niveau d'énergie LUMO de CBP est de 2.5 eV qui correspond à une longueur d'onde de 495 nm. Cette dernière coïncide parfaitement avec la position du deuxième pic obtenu à 500 nm.

La  $\mu$ -OLED incorporant les NPs d'Al, quant à elle, présente un spectre d'EL plus étroit ayant un seul pic à 445 nm. De plus, on constate la disparition du pic dû aux exciplexes (500 nm) et un renforcement du pic d'émission de CBP (445 nm). Ce dernier correspond exactement à la LSPR des NPs d'Al comme montré sur la Figure 4.22. Ceci indique que la luminescence des molécules de CBP est exaltée par l'effet LSPR des NPs d'Al qui ont pour effet la réduction de la durée de vie des excitons. Nous pensons également que la présence des NPs permet également d'éliminer la formation d'exciplexes entre le NPB et le CBP. Notons que le phénomène observé n'est pas encore entièrement compris.

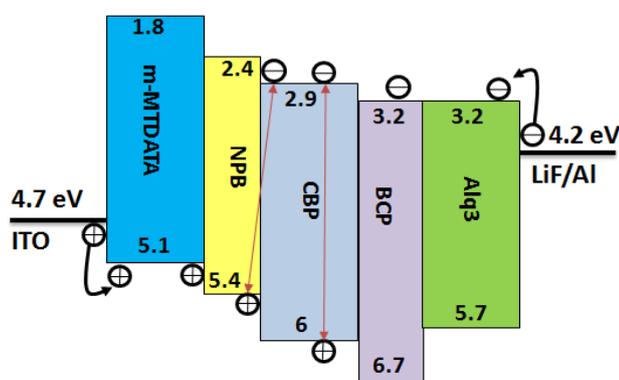


Figure 4.24 Diagramme énergétique des  $\mu$ -OLED bleues étudiées

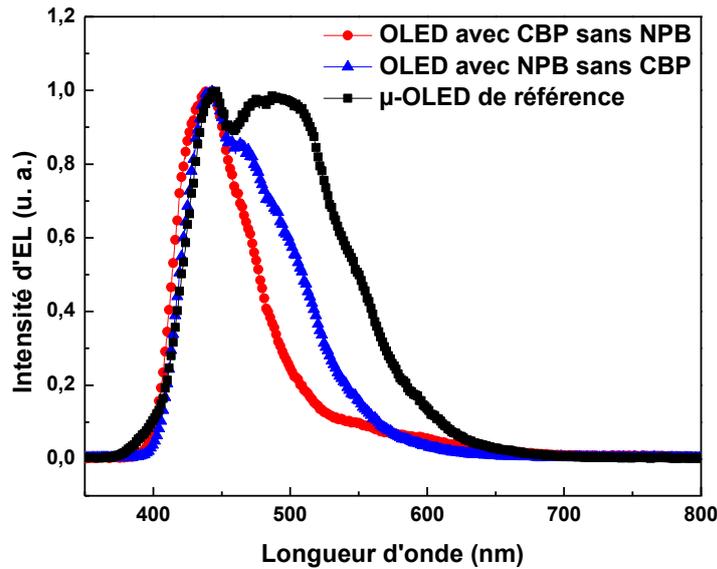


Figure 4.25 Spectres d'EL d'une OLED à base de CBP (sans le NPB) et une autre à base de NPB (sans le CBP). L'EL de la  $\mu$ -OLED étudiée plus haut est tracée pour comparaison.

En outre, afin de confirmer que le pic observé à 500 nm dans le cas de la  $\mu$ -OLED de référence est bien dû à la formation d'exciplexes entre le NPB et le BCP, nous avons fabriqué et étudié deux OLED ayant deux structures différentes. Dans la première, nous avons utilisé le CBP comme couche d'émission sans le NPB et dans la deuxième, le CBP a été remplacé par le NPB. Pour le reste de la structure, nous avons utilisé les mêmes couches organiques que les  $\mu$ -OLED étudiées dans le paragraphe précédent. Les spectres d'EL des deux structures d'OLED fabriquées sont montrés sur la Figure 4.25. Le spectre de la  $\mu$ -OLED de référence étudiée plus haut (avec NPB et CBP) est aussi tracé sur la même figure pour comparaison.

On constate que le spectre d'EL des  $\mu$ -OLED avec les deux différentes structures présente un seul pic d'émission dans le bleu qui correspond à l'EL de CBP et le NPB séparément. Ceci indique que l'apparition du pic à 500 nm est due à la présence des deux matériaux NPB et CBP simultanément et donc à la formation d'exciplexes entre eux. Notons que les OLED fabriquées avec le NPB ou le CBP séparément sont beaucoup moins efficaces, ce qui nécessite donc l'utilisation des deux matériaux pour mieux optimiser le transport et la recombinaison des charges.

Les caractéristiques de densité de courant et de la luminance en fonction de la tension pour les  $\mu$ - OLED avec et sans NP d'Ag sont représentées sur la Figure 4.26.

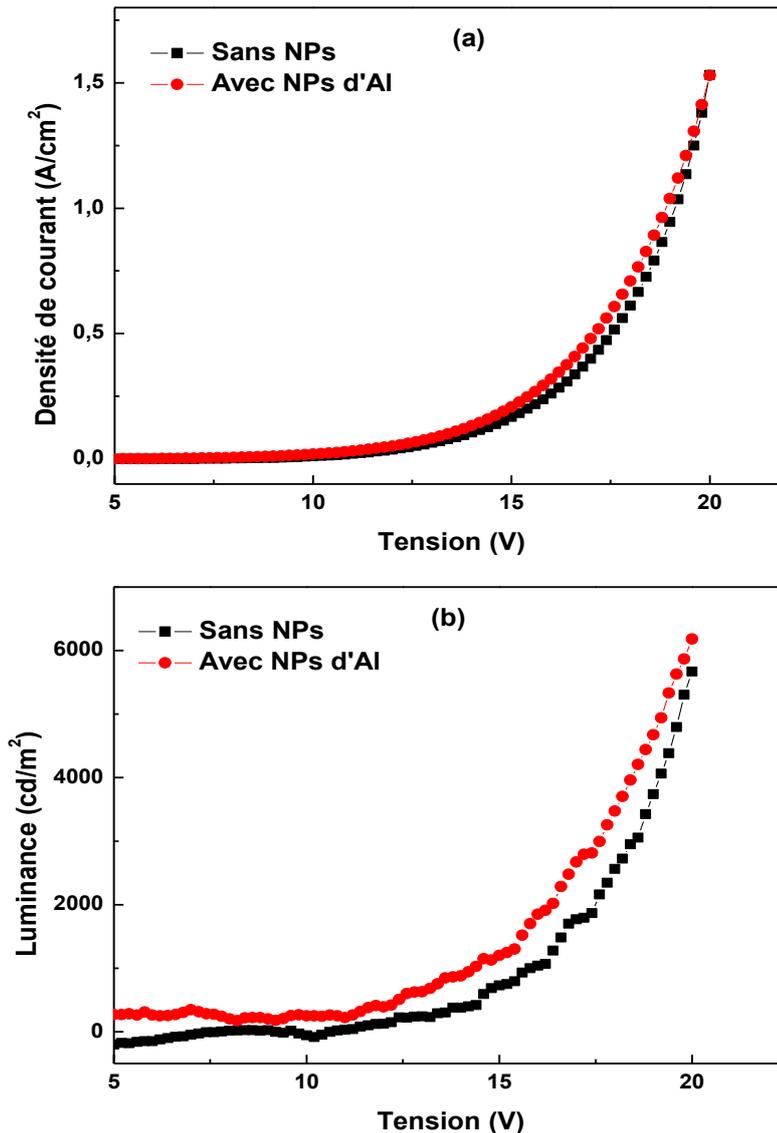


Figure 4.26 (a) Les caractéristiques densités de courant et (b) luminances pour les  $\mu$ -OLED bleues avec et sans NPs d'Al

Les caractéristiques de densité de courant et de la luminance en fonction de la tension pour les  $\mu$ - OLED avec et sans NP d'Ag sont représentées sur la Figure 4.26.

On constate que la caractéristique de la densité de courant en fonction de la tension de la  $\mu$ -OLED avec NPs est presque identique à celle du dispositif de référence. Malgré cela, la luminance augmente dans le cas de l'OLED incorporant les NPs d'Al. Cela montre que la présence des NPs d'Al n'affecte pas les mécanismes d'injection et de transport de charges mais entraîne une exaltation de la luminance. Ceci est donc attribué à l'effet du LSP sur les excitons au niveau de la couche émissive comme expliqué plus haut. Par conséquent,

l'efficacité de la  $\mu$ -OLED incorporant les NPs d'Al est améliorée par rapport au dispositif de référence comme indiqué sur la Figure 4.27. L'efficacité lumineuse des  $\mu$ -OLED avec NPs d'Al est améliorée de 25% par rapport à celle du dispositif de référence à faible densité de courant. Cependant, pour des densités de courant élevées le taux d'augmentation est diminué à 10%. Ceci peut être dû au chauffage supplémentaire induit par les NPs d'Al pour des densités de courant élevées.

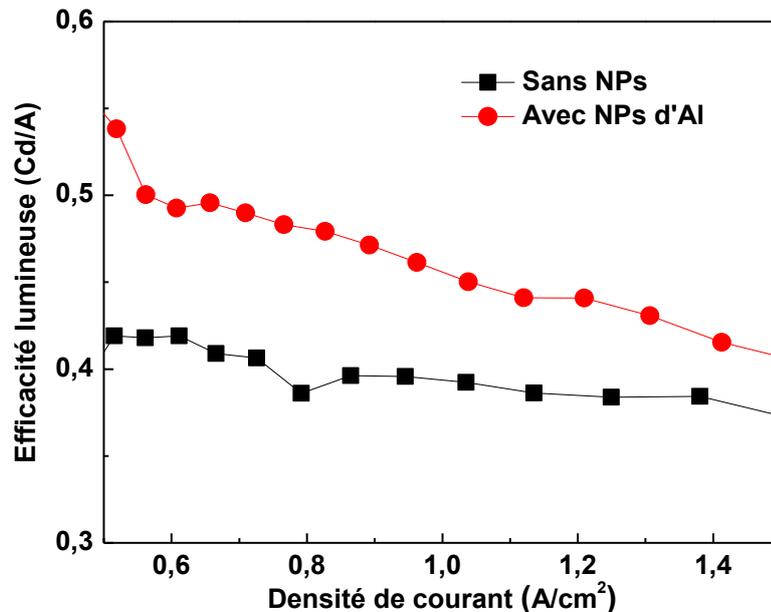


Figure 4.27 Efficacité lumineuse des  $\mu$ -OLED bleues avec et sans les NPs d'Al

Le fait marquant dans cette étude est que la présence des NPs n'affecte pas les caractéristiques J-V de la  $\mu$ -OLED avec NPs et son efficacité augmente pratiquement de 25% comparativement à l'OLED sans NPs. Ce résultat signifie qu'il est possible de produire plus photons pour la même densité de courant grâce à l'effet LSPR. Cela pourrait être d'un grand intérêt pour la quête du laser organique où l'exaltation de l'émission du milieu organique pourrait réduire le seuil laser nécessaire.

#### 4.2.2.4 Etude d'une $\mu$ -OLED rouge incorporant des nanorods d'Ag

Dans le but de valider le concept de l'effet des structures PMN sur les propriétés des OLED et mieux comprendre les processus d'interaction entre les NPs et la structure OLED, nous étudions dans cette partie un autre type de  $\mu$ -OLED émettant dans le rouge incorporant des structures PMN d'argent. Ces dernières sont constituées de réseaux de nanorods d'Ag ayant une longueur de 70 nm et une largeur de 35 nm, ce qui donne un rapport d'aspect de 2

avec une LSPR centrée à 600 nm. L'hétéro-structure des  $\mu$ -OLED déposées est montrée sur la Figure 4.28. Elle est constituée de 4,4',4'', tris- (3-méthylphenylphenylamino) triphénylamine (m-MTDATA) comme couche d'injection de trous, N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine (NPB) comme couche de transport de trous, le 4- (dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) dispersé avec un taux de 1,6% dans la matrice de Tris(8-hydroxyquinolato) aluminium ( $\text{Alq}_3$ ) comme couche émissive avec un pic d'émission centré autour de 610 nm. La couche d'émission est suivie de Bathocupuroine (BCP) comme couche de blocage de trous et une couche d' $\text{Alq}_3$  comme couche de transport d'électrons. Les matériaux organiques sont suivis par le LiF/Al comme cathode. La zone active a une surface de  $100 \times 200 \mu\text{m}^2$ , comme indiqué précédemment.

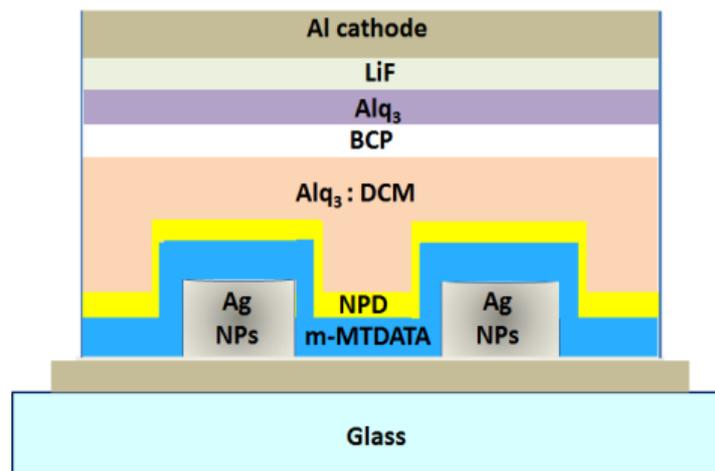


Figure 4.28 Schéma de la structure des  $\mu$ -OLED rouges incorporant des NPs d'Ag

Dans cette étude, nous avons aussi considéré l'effet de la distance entre les NPs d'Ag et la couche d'émission. Pour ce faire, nous avons varié les épaisseurs des couches d'injection et de transport de trous (HIL et HTL, respectivement). Deux hétéro-structures de  $\mu$ -OLED avec différentes épaisseurs des HTL et HIL ont été considérées. Elles sont comme suit:

- Dispositif A: ITO/ Ag NPs/ m-MTDATA (**10 nm**)/ NPB (**5 nm**)/  $\text{Alq}_3$ :DCM (30 nm)/ BCP (5 nm)/  $\text{Alq}_3$  (40 nm)/ LiF (1 nm)/ Al (100 nm)
- Dispositif B: ITO/ Ag NPs/ m-MTDATA (**30 nm**)/ NPB (**10 nm**)/  $\text{Alq}_3$ :DCM (30 nm)/ BCP (5 nm)/  $\text{Alq}_3$  (25 nm)/ LiF (1 nm)/ Al (100 nm)

La distance entre les NPs et la couche émissive est de 15 nm pour le dispositif A et de 40 nm pour le dispositif B. Pour les deux OLED, nous avons également fabriqué les mêmes

hétéro-structures sans les NPs d'Ag pour faire l'objet de dispositifs de références nommés, respectivement, référence A et référence B.

Les caractéristiques densités de courant et luminances en fonction de la tension des  $\mu$ -OLED avec et sans les NPs d'Ag pour les deux différentes architectures d'OLED sont présentées sur la Figure 4.29. Ces courbes indiquent que la densité de courant est significativement modifiée par la présence des NPs d'Ag. La tension de fonctionnement des  $\mu$ -OLED avec les NPs d'Ag est réduite d'environ 3,5 V pour les deux dispositifs A et B (Figure 4.29 (a)). Pour une tension de 15 V, la densité de courant est d'environ 4 A/cm<sup>2</sup> pour la  $\mu$ -OLED incorporant les NPs d'Ag alors qu'elle est seulement de 0,4 A/cm<sup>2</sup> pour le dispositif de référence. En effet, la densité de courant augmente d'un facteur 10, conséquence de la présence des NPs d'Ag. Comme il a été rapporté par d'autres travaux [134,149-151], ce résultat peut être expliqué par l'amélioration de l'injection de trous à partir de l'anode, mais le mécanisme de modification de l'injection de charges par les NPs est encore sujet à débat. Cependant, il peut être attribué à la réduction de la barrière d'injection entre l'anode et la couche d'injection de trous.

Similairement à la densité de courants, les courbes de luminance en fonction de la tension (Figure 4.29 (b)) montrent une réduction considérable de la tension de fonctionnement en présence des NPs d'Ag. La luminance maximale est aussi améliorée pour les deux dispositifs A et B par rapport aux références. En outre, étant donné que les épaisseurs des couches d'injection et de transport de trous sont plus optimisées dans le cas des architectures OLED B (HIL+HTL = 40 nm), la luminance de la référence B est légèrement supérieure à celle de la référence A. Cependant, on constate un comportement opposé en présence des NPs d'Ag; la luminance et la densité de courant sont légèrement augmentées lorsque l'épaisseur des couches d'injection et de transport de trous est de 15 nm. Notons que la région de recombinaison de charges dans ces OLED est proche de l'interface entre la couche de transport de trous et la couche d'émission [152], et l'effet LSPR est généralement efficace lorsque la distance entre les NPs et la couche émissive est de 5 à 15 nm [153]. Par conséquent, la distance de 15 nm entre la couche émissive et les NPs d'Ag dans le dispositif A pourrait permettre un couplage radiatif entre l'effet LSPR des NPs et les molécules organiques actives au niveau de la couche émissive.

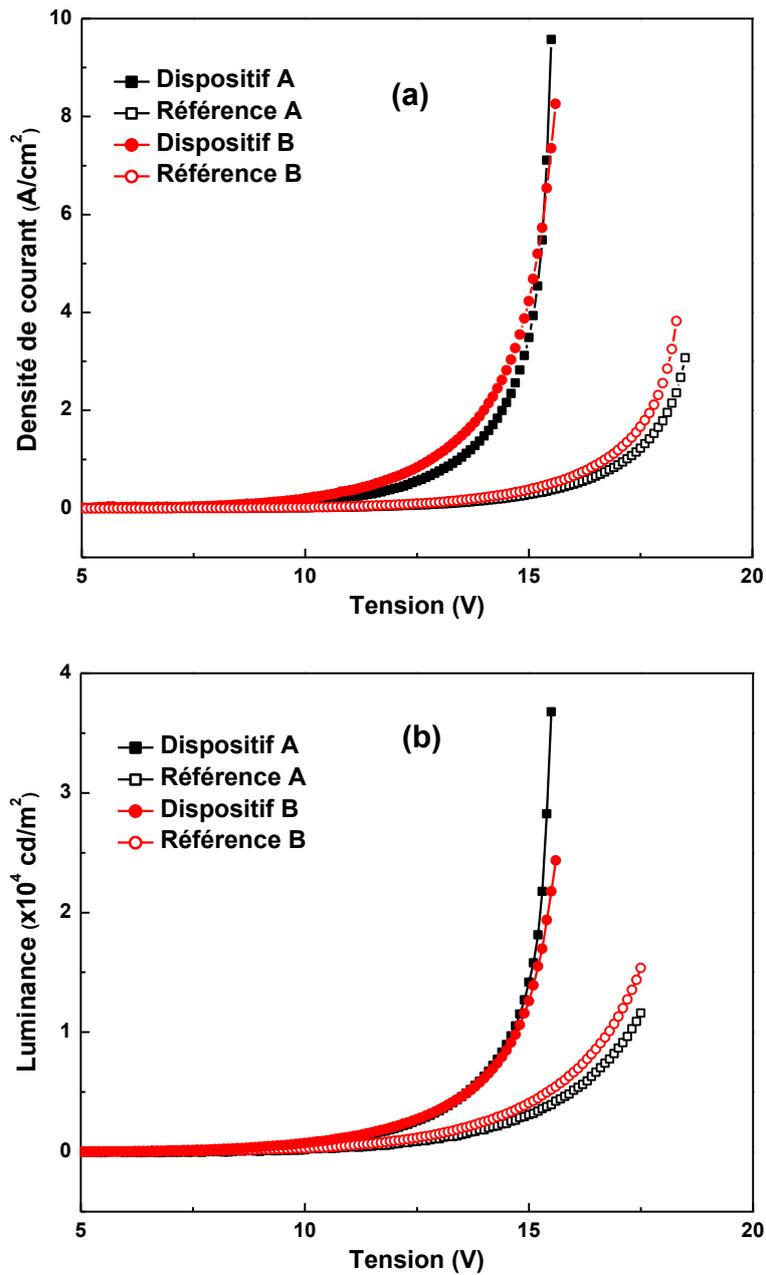


Figure 4.29 (a) La densité de courant et (b) la luminance en fonction de la tension pour les  $\mu$ -OLED avec et sans NPs d'Ag pour les deux architectures d'OLED

Ces résultats mettent en évidence l'exaltation de l'émission de ces  $\mu$ -OLED par l'effet LSPR des NPs d'Ag malgré qu'il soit dominé par l'amélioration significative de l'injection de trous à partir de l'anode. L'augmentation de la distance entre les NPs d'Ag et la couche émissive à 40 nm (dispositif B) diminue légèrement la luminance. Cela indique que la distance de séparation de 40 nm est trop grande pour permettre une exaltation due au couplage exciton-plasmon.

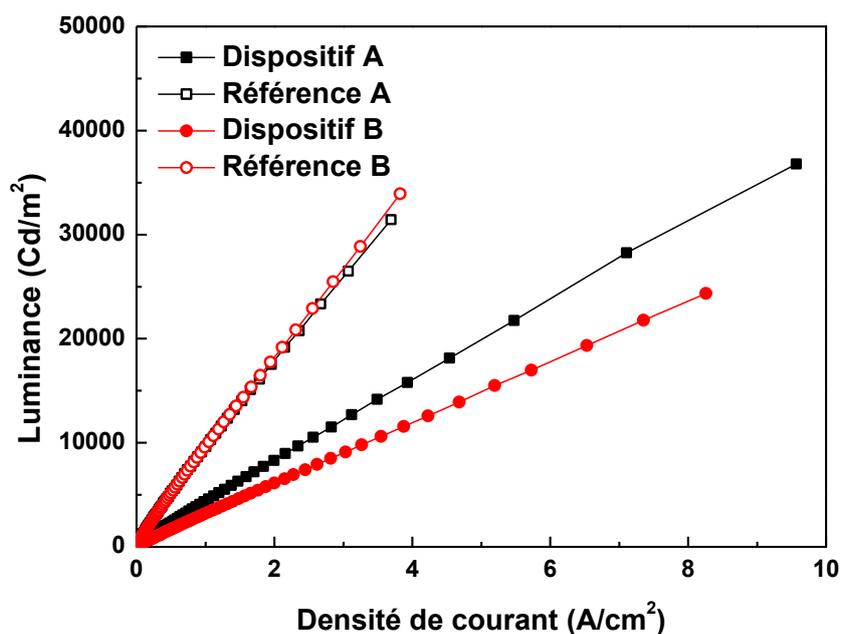


Figure 4.30 Luminance en fonction de la densité de courant pour les  $\mu$ -OLED avec et sans NPs d'Ag pour les différentes architectures d'OLED

Néanmoins, il faut souligner que l'efficacité lumineuse des  $\mu$ -OLED incorporant les NPs d'Ag a chuté pour les deux architectures d'OLED comme montré sur la Figure 4.30. Cela peut être attribué au déséquilibre de charges entre les trous et les électrons au niveau de la couche émissive, induit par l'augmentation de l'injection de trous en présence des NPs d'Ag. Des résultats similaires ont été rapportés par [134, 150-151]. Afin d'approfondir l'analyse du phénomène d'injection de trous en présence des NPs d'Ag, nous avons mené une étude sur cette question telle que présentée dans le paragraphe suivant.

#### 4.2.2.4.1 Effet des NPs sur le phénomène d'injection de trous

Dans le but de confirmer les explications avancées plus haut et mieux comprendre l'effet des NPs d'Ag sur le phénomène d'injection de trous dans les OLED, nous avons fabriqué un dispositif conducteur de trous et bloqueur d'électrons n'émettant pas de lumière (HOD pour *hole only device*). Le même procédé de fabrication des  $\mu$ -OLED a été utilisé pour fabriquer deux HOD, un incorporant les NPs d'Ag et l'autre sans NPs considéré comme référence. L'hétéro-structure des HOD fabriqués est la suivante : ITO / NPs d'Ag / m-MTDATA (30 nm) / NPB (70 nm) et Ag (100 nm) comme cathode. Le diagramme d'énergie des dispositifs étudiés est montré sur la Figure 4.31. La barrière énergétique entre le travail de

sortie de la cathode d'argent et le niveau LUMO de la couche de NPB est tellement élevée qu'elle ne permet pas l'injection des électrons. La Figure 4.32 montre les caractéristiques de la densité de courant en fonction de la tension pour le HOD avec et sans les NPs d'Ag. Comme prévu, la densité de courant pour le HOD incorporant les NPs d'Ag augmente significativement et se décale vers les basses tensions.

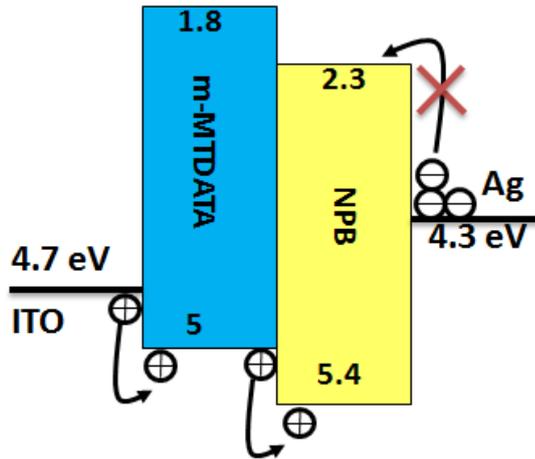


Figure 4.31 Diagramme énergétique des dispositifs HOD étudiés

En assumant que le courant circule à l'intérieur du dispositif selon la loi de Richardson-Schottky (le processus numéro 2 de Figure 1.3 du chapitre 1), la densité de courant en fonction du champ électrique est donnée par [14] :

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_B - \beta_{RS} \sqrt{E}}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $\beta_{RS}$  est le coefficient de diminution de la barrière de potentiel par la force de l'image (en raison du champ électrique appliqué),  $A$  ( $= 120 \text{ A.cm}^{-2}.\text{K}^{-2}$ ) est la constante de Richardson et  $\phi_B$  représente la hauteur de la barrière de potentiel, à tension nulle, entre l'anode et la couche de transport de trous (m-MTDATA). Cette barrière peut être exprimée en utilisant l'énergie d'ionisation du semi-conducteur organique ( $I_p$ ) et le travail de sortie de l'anode ( $W_a$ ) comme suit:

$$\phi_B = I_p - W_a \quad (4.2)$$

Selon l'équation (4.1), la courbe en échelle logarithmique de la densité de courant en fonction de la racine carrée du champ appliqué doit être linéaire suivant l'équation :

$$\text{Log } J = \left( \log AT^2 - \log(e) \frac{\phi_B}{K_B T} \right) + \frac{\log(e) \beta_{RS}}{K_B T} \sqrt{E} \quad (4.3)$$

L'intersection de la droite avec l'axe des y donne la valeur de  $\left( \log AT^2 - \log(e) * \frac{\phi_B}{K_B T} \right)$  et permet donc de déterminer la barrière de potentiel  $\phi_B$ . Ces caractéristiques ont été tracées pour les deux hétéro-structures étudiées et elles ont été ajustées par des droites linéaires comme montrer en insert de la Figure 4.32. La barrière de potentiel calculée pour le dispositif de référence est de 0.75 eV, tandis qu'elle est seulement de 0.65 eV pour le dispositif incorporant les NPs d'Ag. Cela montre que la barrière de potentiel traversée par les trous diminue par la présence de NPs entre l'anode et la couche d'injection de trous.

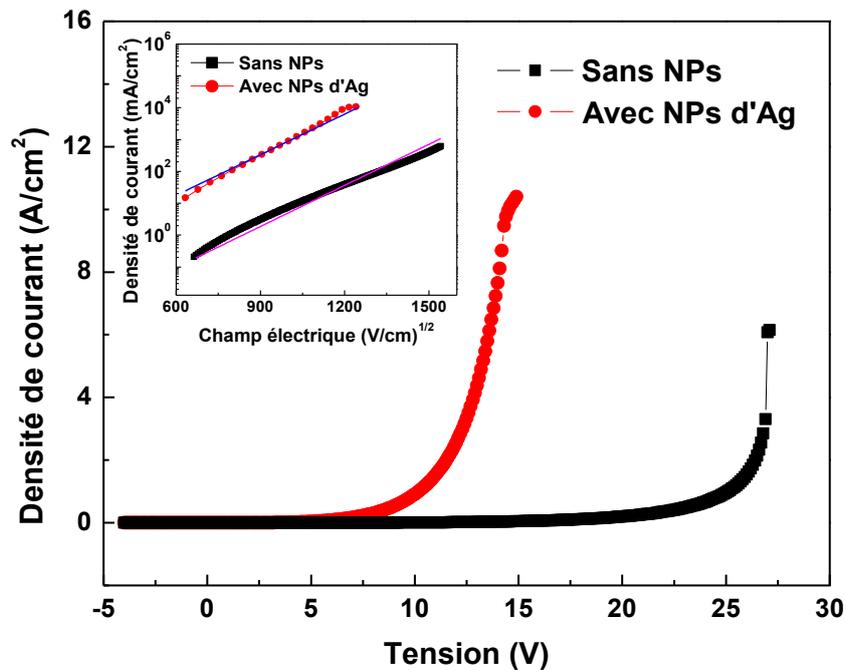


Figure 4.32 Densité de courant en fonction de la tension pour les dispositifs conducteur de trous (HOD) avec et sans les NPs d'Ag. En insert : La densité de courant en échelle logarithmique en fonction du champ électrique. Les droites représentent les fits pour déterminer la barrière de l'injection de trous.

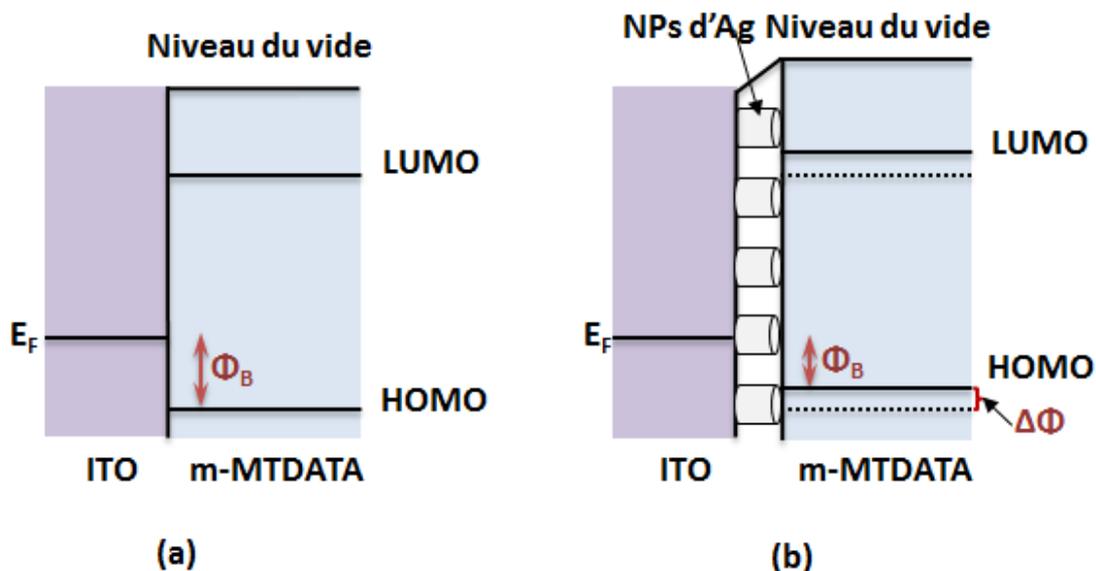


Figure 4.33 Schéma représentatif du diagramme de niveau d'énergie pour le HOD (a) sans les NPs d'Ag et (b) avec NPs d'Ag.  $\Delta\Phi$  Représente la diminution de la barrière de potentiel en présence des NPs d'Ag

Cette diminution de la barrière d'énergie pourrait être attribuée à la présence de dipôles à l'interface entre l'ITO et le m-MTDATA induits par le fort champ électrique créé localement par les plasmons de surface localisés au niveau des NPs. En supposant que le gap d'énergie ne change pas, ces dipôles produisent un déplacement du niveau de vide comme schématisé sur la Figure 4.33. Sous cette condition, l'injection de trous est considérablement améliorée.

Notons que ce phénomène d'amélioration de l'injection de charges n'était pas aussi prononcé dans le cas des structures PMN d'Al. Cela est due au fait que l'Al est très réactif en comparaison à l'Ag. Ce qui entraîne, la formation d'une couche d'oxyde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) d'une épaisseur de quelques nanomètres (5 nm) autour des NPs. En effet cet oxyde forme une couche isolante entre l'ITO et les NPs diminuant ainsi leurs effets sur l'injection de charges.

#### 4.2.2.5 Comment découpler les différents effets des structures PMN sur les propriétés d'une OLED ?

Jusqu'à présent, les trois études rapportées plus haut concernant l'étude de l'effet des structures PMN d'Al et d'Ag sur les propriétés de différents types d'OLED ont permis de démontrer des améliorations importantes de leurs propriétés optiques et électriques. Cela a été

attribué, particulièrement, à l'effet LSPR généré au niveau des NPs sur les excitons formés dans l'OLED. Cependant, notre étude a montré que la présence des NPs à l'intérieur de l'hétéro-structure peut influencer les propriétés des OLED via d'autres effets tels que l'amélioration de l'injection de charges. À ce stade, la question qui reste posée est : comment mettre en évidence l'interaction directe entre l'effet LSPR et les excitons de la couche émissive dans une OLED ? Autrement dit, comment quantifier l'amélioration attribuée à l'effet LSPR et la découpler des autres effets qui peuvent apparaître en présence des NPs dans l'OLED ? La démarche suivie pour apporter une réponse à cette question est expliquée dans le paragraphe suivant.

Il est bien connu que le fonctionnement d'une OLED est basé sur la combinaison de plusieurs mécanismes. Il commence par l'injection et le transport de charges, puis la formation de l'exciton et sa désexcitation pour émettre un photon et enfin, l'extraction des photons vers l'extérieur du dispositif (voir Figure 4.34). L'insertion des NPs plasmoniques à l'intérieur du dispositif OLED a pour objectif l'exaltation de l'émission des molécules organiques par un couplage LSPR-exciton. Dans ces conditions, tous les autres mécanismes responsables du fonctionnement de l'OLED peuvent être affectés, en particulier, l'injection et le transport de charges, comme monté précédemment, ainsi que l'extraction de la lumière par le réseau de NPs. Jusqu'à présent, aucune étude n'a été faite pour séparer ces différents effets dans une OLED. Pour ce faire, nous avons adopté une stratégie qui consiste à utiliser des NPs diélectriques isolantes ne présentant pas d'effet plasmonique et comparer leurs effets à celles des NPs métalliques. D'une part, la substitution des NPs métalliques par des NPs diélectriques permet d'étudier l'effet du réseau sur l'extraction de la lumière. D'autre part, l'utilisation des NPs hybrides diélectrique/métal permettrait d'éliminer l'effet de l'injection de charges entre l'ITO et les couches organiques et ainsi déduire l'influence de l'effet LSPR sur les molécules émettrices. De plus, cette configuration permet aussi d'étudier l'effet de la distance entre les NPs métalliques et la couche émissive en variant l'épaisseur des nanostructures diélectriques.

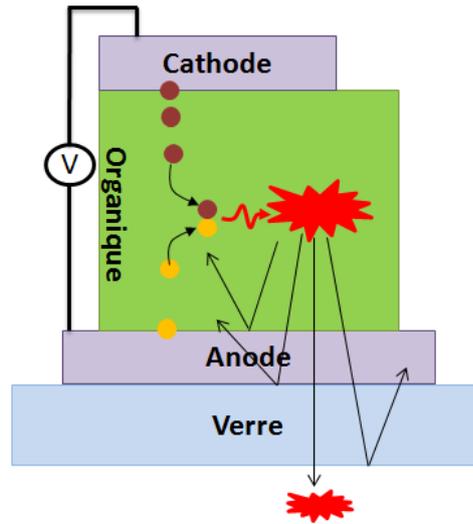


Figure 4.34 Schéma représentatif des différents mécanismes existant dans une OLED

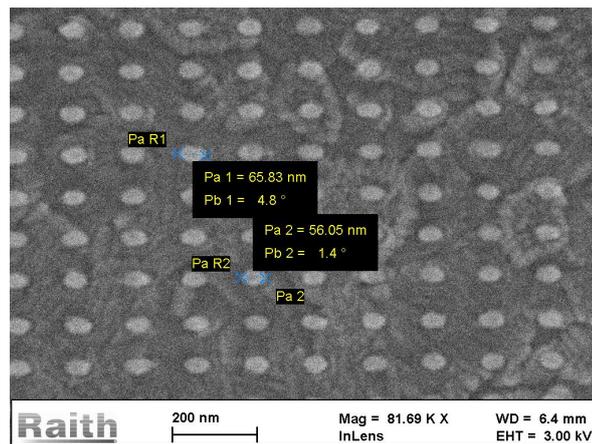


Figure 4.35 Image MEB des NPs hybrides SiO<sub>2</sub>/Ag.

Afin d'éliminer l'amélioration de l'injection de charge qui a été observé dans le cas de la  $\mu$ -OLED rouge incorporant les structures PMN d'Ag, nous avons considéré dans cette partie un réseau de NPs hybrides diélectrique/métal. Dans ce contexte, nous avons fabriqué sur le substrat verre/ITO des NPs hybrides constituées de SiO<sub>2</sub>, ayant une fine épaisseur de l'ordre de 10 nm, et d'Ag avec une épaisseur de 30 nm. Elles ont été fabriquées en déposant tout d'abord une fine couche de SiO<sub>2</sub> par la technique de pulvérisation cathodique à travers le masque de la résine (PMMA) obtenu par lithographie électronique. Par la suite, l'échantillon est transféré dans la chambre d'évaporation pour déposer 30 nm d'Ag. Après lift-off, des NPs hybrides SiO<sub>2</sub>/Ag sont obtenues dont l'image MEB est montrée sur la Figure 4.35.

Pour cette étude, trois  $\mu$ -OLED rouges ont été fabriquées ayant la même structure que celles étudiée dans la partie 4.2.2.4 : la première avec les NPs  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ , la deuxième avec des NPs d'Ag et enfin la troisième sans NPs, utilisée comme OLED de référence. Les caractéristiques de la densité de courant et la luminance en fonction de la tension sont montrées sur la Figure 4.36.

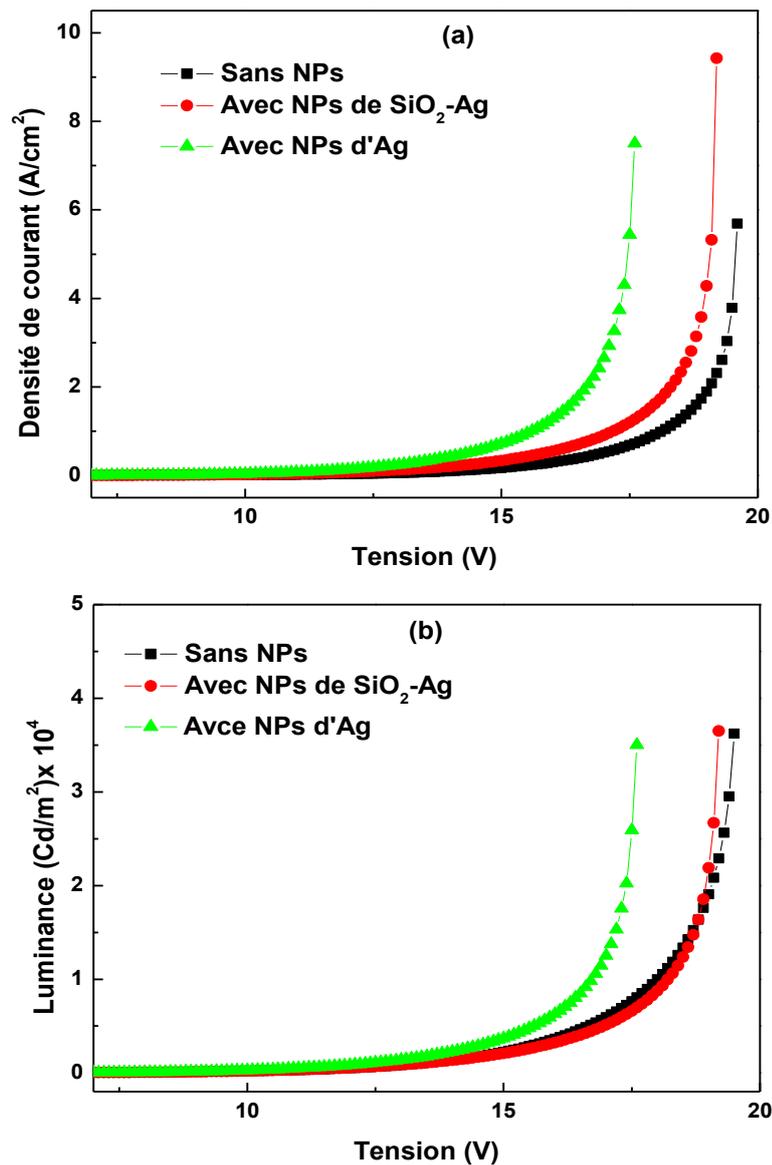


Figure 4.36 (a) Les caractéristiques densités de courant et (b) luminances en fonction de la tension pour les  $\mu$ -OLED avec les NPs d'Ag,  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  et sans NPs.

On constate que la densité de courant de la  $\mu$ -OLED incorporant les NPs d'Ag est significativement améliorée par rapport aux autres. Par contre, la  $\mu$ -OLED avec les NPs de  $\text{SiO}_2/\text{Ag}$  présente une densité de courant très proche de l'OLED de référence. Cela indique

que le phénomène de l'injection de trous n'est pas, ou peu, affecté par la présence des NPs SiO<sub>2</sub>/Ag contrairement aux NPs d'Ag. Les courbes de luminance montrent une diminution de la tension de fonctionnement et une augmentation de la luminance pour une tension fixe dans le cas de la  $\mu$ -OLED incorporant les NPs d'Ag par rapport à la référence. Cependant, la  $\mu$ -OLED avec les NPs de SiO<sub>2</sub>/Ag présente une luminance similaire au dispositif de référence. Cela est attribué au fait que l'utilisation de l'isolant (SiO<sub>2</sub>) entre les NPs d'Ag et l'anode diminue la surface active de la  $\mu$ -OLED d'un facteur d'environ 2. Ce qui rend difficile la comparaison avec une  $\mu$ -OLED sans NPs. En effet, pour pouvoir tirer des conclusions en ce qui concerne l'effet LSPR sur les molécules actives, la comparaison doit être faite avec une OLED de référence incorporant des NPs de SiO<sub>2</sub> de même taille.

### **4.3 Etude de structures PMN à grandes périodes (effet PLR)**

Dans cette section, nous nous intéresserons à l'étude de réseaux de NPs ayant des périodes comparables à la longueur d'onde de la résonance plasmon. Comme il a été mentionné au début de ce chapitre, ce type de réseau permet de générer des modes supplémentaires dus à l'effet plasmonique collectif du réseau qui se rajoutent à l'effet LSPR des NPs individuelles. Ces modes sont caractérisés par un spectre de résonance très étroit et très intense [128]. L'utilisation de ces structures dans une OLED permettra, non seulement, l'exaltation de l'émission des molécules organiques, mais aussi l'amélioration de la cohérence et de la directivité de l'émission de l'OLED. Dans ce contexte, nous avons mené, dans le cadre de cette thèse, une étude de réseaux de nano-disques d'aluminium en fonction de la période. Nos résultats numériques et expérimentaux montrent, effectivement, l'apparition des modes supplémentaires au niveau des spectres de résonance des NPs. L'insertion de ces structures dans une OLED et l'étude de la directivité, en particulier, est l'une des perspectives intéressantes de ces travaux.

#### **4.3.1 Modélisation numérique**

La structure modélisée est montrée sur la Figure 4.37. Ce sont des cylindres aplatis d'Al (disques) ayant un diamètre de 140 nm et une hauteur de 35 nm. Ils sont arrangés selon un réseau périodique carré sur un substrat verre/ITO et ils sont recouverts par une couche organique d'indice de réfraction de 1.7. La période du réseau a été variée de 200 nm jusqu'à 500 nm par un pas de 50 nm.

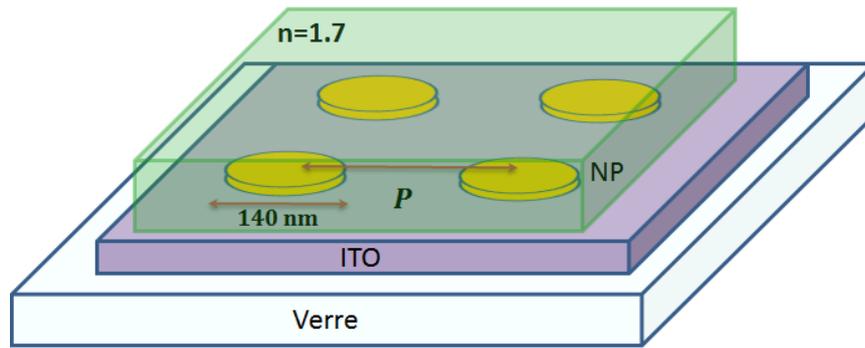


Figure 4.37 La structure modélisée

Les spectres d’extinction calculés sont montrés sur la Figure 4.38 (a). On constate que le spectre d’extinction du réseau ayant une période de 200 nm (le gap entre NP est de 60 nm) présente un seul pic de résonance aux environs de 520 nm. Ce pic est attribué à l’effet LSPR généré par les nano-disques isolés. L’augmentation de la période à 250 nm fait apparaître deux pics plus étroits à 420 nm et 460 nm accompagnés d’un décalage de la LSPR vers les grandes longueurs d’onde. D’après la théorie de Meier *et al.* [154], ce déplacement vers le rouge s’explique par le couplage dipolaire et une interférence constructive entre le champ incident et les champs radiatifs au niveau des NPs à chaque fois que les modes radiatifs dans le plan du réseau sont générés par l’ensemble de ces NPs. A partir de la théorie des réseaux en transmission [154], on déduit la condition pour laquelle les modes de réseau deviennent radiatifs :

$$p = \frac{m\lambda}{n} \quad (4.4)$$

où  $p$  représente la constante du réseau (la période),  $\lambda$  est la longueur d’onde d’apparition du  $m$ -ième mode du réseau et  $n$  représente l’indice de réfraction du milieu.

Cette relation permet d’expliquer l’apparition des deux pics supplémentaires dans le cas de la période de 250 nm. Le premier pic (à 420 nm) correspond au 1<sup>ier</sup> mode réseau radiatif dans le milieu organique ( $n = 1.7$ ) et le deuxième à 460 nm correspond au mode radiatif dans l’ITO ( $n = 2$ ). Ces deux pics sont décalés vers les grandes longueurs d’onde en augmentant la constante du réseau. Ce décalage est accompagné de l’apparition de nouveaux pics attribués aux modes radiatifs dans le verre ( $n = 1.53$ ) et dans l’air ( $n = 1$ ).

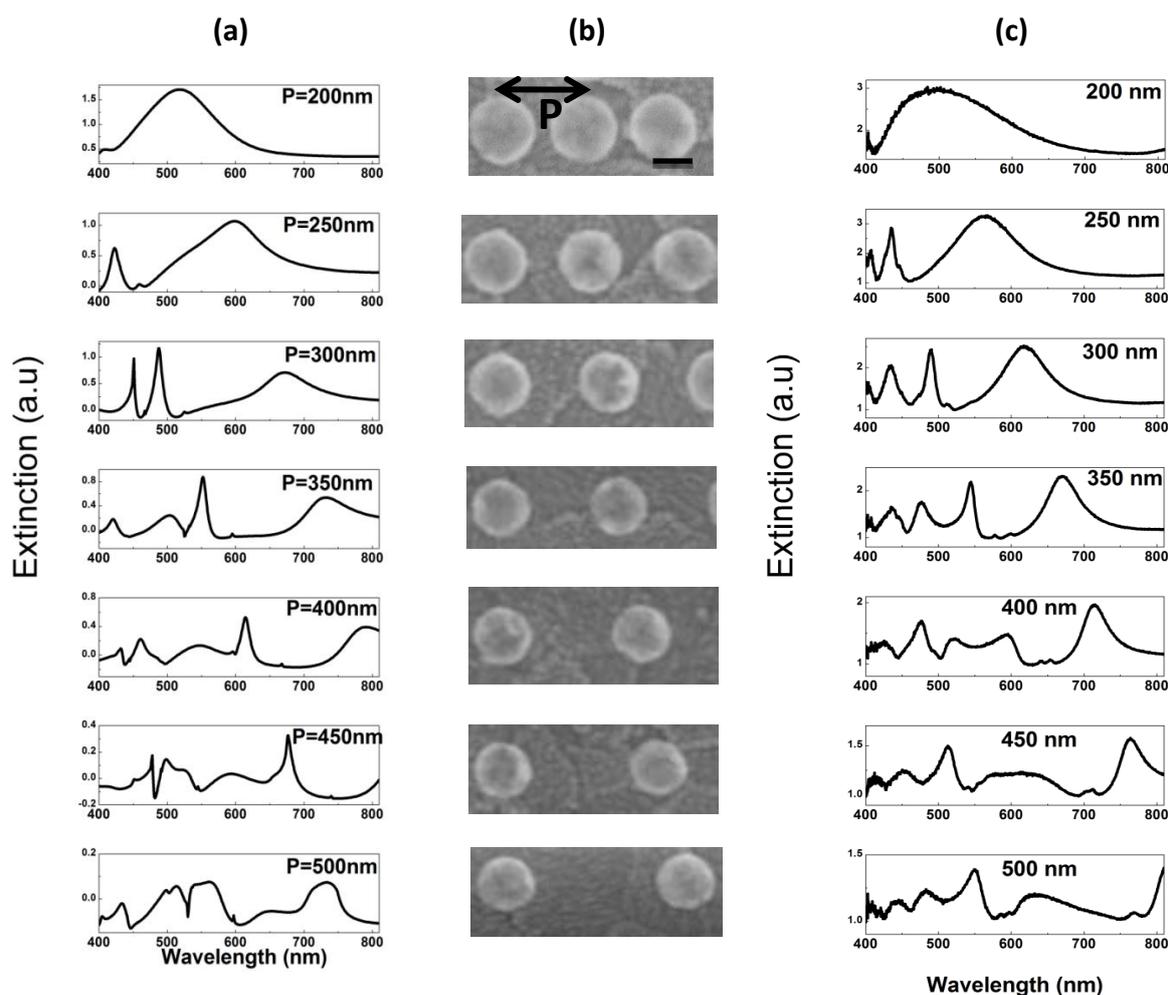


Figure 4.38 Spectres d'extinction (a) calculés et (c) mesurés pour des réseaux de nano-disques d'Al ayant différentes périodes. (b) Images MEB des nano-disques fabriqués pour différentes périodes. L'échelle est de 100 nm.

### 4.3.2 Etude expérimentale

Dans le but de valider les résultats de simulation, nous avons fabriqué les structures modélisées en utilisant la lithographie électronique. Les spectres d'extinction des réseaux ayant différentes périodes ont été mesurés en utilisant un spectromètre UV-visible. Des images MEB de ces réseaux ainsi que leurs spectres d'extinction mesurés sont montrés, respectivement, sur les Figure 4.38 (b) et 4.38 (c). On constate un bon accord entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation. Le léger décalage observé est probablement dû aux incertitudes entre les paramètres des structures modélisées et celles fabriquées. L'ajustement de la position de résonance PLR avec le spectre d'émission d'une

OLED pourra conduire à une exaltation significative de l'émission en champ lointain. De plus, ces modes réseau peuvent jouer un rôle important pour sélectionner et concentrer la lumière à une certaine longueur d'onde.

Malheureusement, dans le cadre de ce travail de thèse, il ne nous était pas possible de poursuivre cette étude faute de temps. Cependant, il conviendrait de poursuivre cette étude afin de mieux comprendre l'origine des différents pics qui apparaissent et ainsi optimiser le réseau pour l'insérer dans une OLED et étudier ses propriétés.

#### **4.4 Conclusion**

En plus de la possibilité de contrôler précisément les paramètres des NPs, les structures PMN présentent des propriétés optiques très intéressantes malgré qu'elles soient technologiquement difficiles à réaliser. Dans ce chapitre, nous avons considéré deux types de réseaux périodiques, ceux qui permettent un couplage en champ proche et ceux qui permettent un couplage en champ lointain. Notre travail a été focalisé en grande partie sur le premier type de réseau. Nous avons commencé par des simulations numériques, à l'aide de la méthode FDTD, afin d'optimiser les paramètres des NPs pour avoir une LSPR dans le domaine du visible (bleu, vert et rouge). Ces simulations ont été confrontées à l'étude expérimentale qui a permis de définir le choix du métal et la taille des NPs à utiliser pour chaque type d'OLED. Par la suite, ces NPs fabriquées sur des substrats de verre/ITO ont été utilisées pour réaliser des  $\mu$ -OLED et étudier leurs propriétés optiques et électriques. Dans le but de montrer l'intérêt et l'effet des structures PMN sur différents types d'émetteurs, nous avons étudié des  $\mu$ -OLED émettant dans le bleu, vert et rouge. Des NPs d'Al ont été utilisées pour les émetteurs bleus et verts et les NPs d'Ag pour les émetteurs rouges. Nous avons montré que les NPs améliorent les propriétés optiques et électriques des OLED, notamment, l'électroluminescence, la densité de courant et l'efficacité. Ce résultat a été attribué en grande partie à l'effet LSPR des NPs. Cependant, nous avons également montré que la présence des NPs à l'intérieur de l'OLED peut influencer d'autres mécanismes tels que l'injection et le transport de charges. Dans ce contexte, une démarche ayant pour objectif la distinction des différents effets des NPs sur les propriétés de l'OLED a été proposée. A la fin de ce chapitre, nous avons introduit l'effet PLR généré par des réseaux de NPs de périodes comparables à la longueur d'onde et avons montré leur intérêt dans le domaine des OLED et en particulier, pour la quête de la diode laser organique. Des résultats préliminaires portant sur l'étude numérique et expérimentale de ce type de réseau ont été présentés.



## Conclusion générale

Ce travail de thèse est consacré à l'étude de l'effet LSPR de NPs métalliques sur les propriétés optiques et électriques des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Nous avons étudié deux types de structures métalliques: les nanoparticules métalliques aléatoires (RMN) et les NPs métalliques périodiques (PMN). Ce travail a pour objectif, la démonstration de la possibilité d'exalter le rendement des OLED ainsi que la compréhension des phénomènes liés à l'interaction entre l'OLED et les NPs plasmoniques. Il constitue, pour nous, un pas important dans la quête de la diode laser organique sous pompage électrique telle qu'envisagée par l'équipe PON du LPL.

Nous avons consacré le premier chapitre à la compréhension du principe de fonctionnement des OLEDs et à la description des techniques de leur fabrication et caractérisation. Nous avons aussi présenté un bref état de l'art sur la quête de la diode laser organique et les différentes problématiques posées. A la fin du chapitre, nous avons présenté la démarche suivie, dans le cadre de cette thèse, pour améliorer les performances des OLEDs via l'utilisation de l'effet LSPR. Ce dernier a fait l'objet du second chapitre où nous avons rappelé la théorie du plasmon de surface localisé et les différents modèles permettant de le décrire. La théorie proposée par J. B. Khurgin portant sur l'étude des propriétés optiques d'un nano-objet actif placé au voisinage d'une NP a été présentée à la fin du chapitre afin de comprendre les phénomènes physiques qui sont à l'origine de cette interaction.

La première partie de notre travail, présentée dans le chapitre 3, a été consacrée à l'étude de l'effet plasmonique des structures RMN fabriquées par évaporation thermique sur les propriétés d'une OLED. Dans une première section, nous avons mené une étude numérique, via la méthode FDTD, sur l'effet LSPR de NPs métalliques et les paramètres influençant sa position. Ces calculs numériques ont montré que la LSPR de NPs d'argent peut couvrir tout le spectre du visible en variant leurs dimensions. Cela a été vérifié en considérant un ensemble de NPs de taille et position aléatoires. Dans ce cas, nous avons obtenu un spectre de résonance dans le domaine du visible assez large dû notamment à la dispersion de la taille des NPs. Dans la partie expérimentale, nous avons étudié une OLED rouge à base de Alq<sub>3</sub> : DCM (système matrice : dopant) incorporant des NPs d'Ag fabriquées par évaporation thermique. Deux études ont été menées dans le but d'optimiser la taille de ces NPs en variant l'épaisseur de la couche d'Ag déposée et leur distance par rapport à la couche émissive en variant leur position

à l'intérieur de l'hétérostructure organique. Une épaisseur d'Ag de 1 nm incorporée dans la couche de transport d'électrons (Bphen) à une distance de 15 nm de la couche émissive a permis d'obtenir une exaltation du rendement de l'OLED de 20 % par rapport à l'OLED de référence (sans NPs). Ceci est la conséquence, à la fois, de l'amplification par l'effet LSP de l'émission des molécules de DCM et à l'amélioration du transfert d'énergie de type Förster entre la matrice hôte ( $\text{Alq}_3$ ) et le dopant (DCM). De plus, une amélioration de la densité de courant due au champ électromagnétique généré localement par les NPs a été démontrée.

Dans le but de combiner l'effet LSP des NPs et l'effet d'une microcavité, nous avons étudié l'OLED plasmonique optimisée dans une microcavité verticale. Comme première étape, nous avons considéré une demi-cavité constituée par un substrat de verre recouvert par un miroir DBR multicouche se terminant par l'anode d'ITO sur laquelle sont déposées les différentes couches organiques et la cathode qui sert de miroir supérieur. Les résultats obtenus montrent une exaltation de l'électroluminescence de l'OLED plasmonique en cavité d'un facteur 2 par rapport à la même structure sans les NPs. De plus, une largeur spectrale inférieure à 11 nm a été obtenue dans le cas de l'OLED plasmonique en cavité.

Dans le quatrième chapitre qui constitue la deuxième partie du travail expérimental de cette thèse, une étude plus approfondie portant sur l'effet de réseaux périodiques de NPs métalliques (PMN) fabriqués par lithographie électronique sur les propriétés des OLEDs a été menée. Ce type de structure se divise en deux catégories déterminées par le pas du réseau considéré et donc le type de plasmon généré, à savoir, les réseaux à courtes périodes et les réseaux à longues périodes. Ce travail a été focalisé sur l'étude des structures à courtes périodes. Avant d'entamer la partie expérimentale, des simulations numériques menées à l'aide du code FDTD de l'effet LSP des structures PMN ont permis de choisir des nanorods d'Al pour des résonances dans le bleu et le vert et des nanorods d'Ag pour une résonance dans le rouge. Les paramètres géométriques de ces nanorods ont été aussi optimisés. Ces résultats ont été vérifiés expérimentalement en mesurant les spectres d'extinction des structures PMN d'Al et d'Ag fabriquées par lithographie électronique.

En se basant sur les résultats de simulations, notre travail expérimental a d'abord porté sur l'étude d'une hétéro-structure OLED verte à base d' $\text{Alq}_3$  incorporant un réseau périodique de nanorods d'Al ayant une taille de 100 nm. Ceci a été fabriqué sur un substrat verre/ITO sur des zones micrométriques, ce qui nous a orienté vers l'étude des micro-OLED. Pour cela, nous avons développé une procédure spécifique utilisant la lithographie électronique

disponible au sein de la centrale de nanotechnologies C(PN)<sup>2</sup> de l'Université Paris 13. Pour une même tension appliquée, la densité de courant de la  $\mu$ -OLED avec NPs d'Al a été améliorée en comparaison à la micro-OLED de référence. Une exaltation de 20 % de l'efficacité de la  $\mu$ -OLED incorporant les NPs d'Al a été également obtenue. Un taux d'exaltation comparable a été obtenu dans le cas d'une  $\mu$ -OLED bleue avec des NPs d'Al déposées sur l'anode d'ITO et une hétéro-structure ayant comme couche émettrice le CBP. Cependant, dans ce cas un autre phénomène a été observé au niveau du spectre d'émission des  $\mu$ -OLED. En plus de l'émission due aux excitons dans la couche de CBP, nous avons obtenu l'apparition d'un autre type d'émission due à la formation d'exciplexe entre les molécules de CBP (EML) et celles de NPB (HTL) conduisant à un élargissement considérable du spectre d'émission. La position de la résonance LSP des NPs d'Al insérées à l'intérieur de la  $\mu$ -OLED bleue correspond parfaitement au pic d'émission dû aux excitons au niveau des molécules de CBP. Ce dernier est exalté en présence des NPs en comparaison à l'OLED de référence. Ceci nous a permis de confirmer que le couplage entre la LSPR des NPs et les exciton est à l'origine de l'exaltation observée.

Afin d'étudier l'effet de la nature du métal, nous avons également, étudié des réseaux de NPs d'Ag incorporés dans une  $\mu$ -OLED rouge. Les résultats obtenus indiquent que, pour la même tension appliquée, la densité de courant de la  $\mu$ -OLED incorporant les NPs d'Ag est augmentée d'un facteur 10 en comparaison à la  $\mu$ -OLED de référence. Une réduction de la tension de fonctionnement d'environ 3.5 eV a été aussi observée. Cela a été attribué à l'amélioration de l'injection de trous à partir de l'anode en présence des NPs d'Ag. Cette hypothèse a été confirmée en étudiant un dispositif de type HOD (*Hole Only Device*) avec et sans les NPs d'Ag. Nous avons démontré que la barrière de potentiel entre l'anode et les couches organique a été réduite de 0.1 eV par la présence des NPs d'Ag. Malgré que l'effet dominant dans ce cas est l'amélioration du mécanisme d'injection de trous, l'étude de l'effet de la distance entre les NPs et la couche émissive nous a permis de mettre en évidence l'effet LSP sur les molécules émettrices. Une distance optimale NPs-couche émissive de 15 nm a été obtenue qui est comparable aux résultats obtenus dans le cas des structures RMN. Cependant une diminution de l'efficacité a été observée. Cela est attribué aux déséquilibres de charges au niveau de la couche émissive résultat de l'amélioration significative de l'injection de trous. Notons que cet effet n'a pas été observé dans le cas des NPs d'Al. Cela est dû au fait que l'Al est beaucoup plus réactif que l'Ag conduisant à la formation d'une couche d'oxyde autour des

NPs d'Al. Ainsi, une couche isolante entre l'ITO et la couche d'injection de trous est formée ce qui affecte moins le mécanisme d'injection de trous.

Les résultats rapportés dans ce travail, montrent que l'insertion des NPs à l'intérieur de l'hétéro-structure OLED et sur l'anode d'ITO en particulier, conduit à une amélioration des propriétés globales de l'OLED. Cependant, ceci est le résultat de l'effet combiné des NPs sur les différents mécanismes dans l'OLED. A noter, l'effet des NPs sur les phénomènes d'injection et de transport de charges, l'interaction plasmon-exciton avec ses différentes formes ainsi que l'effet de l'extraction de la lumière par les NPs. C'est la présence de ces différents phénomènes simultanément qui a rendu complexe l'étude du phénomène d'exaltation de l'électroluminescence via l'effet plasmonique. En effet, nous avons proposé une démarche ayant pour objectif une meilleure compréhension de l'interaction entre les NPs et l'OLED. Elle consiste en l'utilisation de NPs diélectriques et la comparaison aux cas des NPs métalliques. La maîtrise de ces NPs diélectrique permet de jouer sur les différentes variables dans l'OLED.

Enfin, nous avons proposé d'utiliser des réseaux de NPs à grande période qui présentent l'avantage de pouvoir générer des modes plasmon collectifs attribués à l'effet du réseau. En effet, ceci permet de coupler les modes plasmon en champ lointain, ce qui peut être très utile dans le cas des OLED. De plus, contrairement au cas des réseaux à courtes périodes, ce type de réseau permet de contrôler la directivité et la cohérence de l'émission de l'OLED. Cela permettra de concentrer les photons émis à une certaine longueur d'onde et ainsi réduire le seuil laser requis. L'insertion d'un tel dispositif à l'intérieur d'une microcavité est l'une des voies les plus prometteuses pour la quête de la diode laser organique. Dans ce cas, plusieurs phénomènes de résonances apparaissent à l'intérieur du dispositif ; à savoir, les résonances plasmon des NPs individuelles, l'interaction et le couplage entre les plasmons de chaque NP, la résonance entre le miroir diélectrique et la cathode métallique ainsi que la résonance entre les deux miroirs formant la cavité. En effet, la maîtrise et la compréhension de ces différents phénomènes de résonance est nécessaire pour avancer vers la réalisation du laser organique sous pompage électrique.





# Liste des publications et conférences

---

## Articles publiés dans des revues à comités de lecture

1. S. Khadir, L. Zeng, M. Chakaroun, A. Fischer, O. Lamrous and A. Boudrioua, “*Hole injection and electroluminescence enhancement by Ag periodic nanorods arrays on indium tin oxide electrode in organic light-emitting diodes*,” *Electronics Letters*, 52, 1790 (2016).
2. R. F. Garcia, L. Zeng, S. Khadir, M. Chakaroun, A. P. A. Fischer and A. Boudrioua, “*Enhanced electroluminescence of organic light emitting diode by localized surface plasmon using Al-periodic structure*,” *Journal of Optical Society of America B* 33, 246 (2016).
3. S. Khadir, M. Chakaroun, A. Belkhir, A. Fischer, O. Lamrous, and A. Boudrioua, “*Localized surface Plasmon enhanced emission of organic light-emitting diode coupled to DBR-Cathode microcavity by using silver nanoclusters*,” *Optics Express* 23, 23647 (2015).

## Articles en cours

4. S. Khadir, A. T. Diallo, M. Chakaroun, A. P. A. Fischer and A. Boudrioua, “*Plasmonically enhanced blue OLED device subject to exciplex emission*,” To be submitted to *APL photonics* (2016)
5. A.T. Diallo, S. Khadir, M. Chakaroun, A. Fischer and A. Boudrioua, “*Enhancement and quenching of electroluminescence by plasmonic silver nanoparticles randomly evaporated in organic light-emitting diode*”, To be submitted to *J. Appl. Phys.* (2016).

## Conférences

1. S. Khadir, M. Chakaroun, A. Fischer, O. Lamrous et A. Boudrioua, “*Effet plasmonique de réseau périodique de nanoparticules métalliques sur les propriétés optiques et électriques des OLED*,” *Congrès Optique Bordeaux*, 4-7 Juillet 2016, Bordeaux (France). Présentation orale.

2. S. Khadir, M. Chakaroun, A. Fischer, O. Lamrous and A. Boudrioua, “*Localized surface plasmon for electroluminescence enhancement of organic light sources,*” CLEO USA (2016). Poster.
3. S. Khadir, R. F. Garcia, L. Zeng, M. Chakaroun, A. Belkhir, A. Fischer, O. Lamrous, and A. Boudrioua, “*Enhanced efficiencies in organic light-emitting diodes by using localized surface plasmon,*”, Congrès optics and photonics Algeria (OPAL) 13-14 décembre, USTHB, Alger (Algérie). Présentation orale.
4. S. Khadir, M. Chakaroun, A. P. A. Fischer, A. Belkhir, O. Lamrous, and A. Boudrioua, “*Effet plasmonique de nanoparticules d’Argent pour améliorer les performances des diodes électroluminescentes organiques,*” Congrès Optique Bretagne 2015, 6-9 Juillet 2015, Rennes (France). Présentation orale.
5. S. Khadir, M. Chakaroun, A. Boudrioua and O. Lamrous “*Enhanced microcavity organic light-emitting diodes using silver nanoclusters,*” Congrès de physique et chimie quantique (CPCQ 2015), 31 mars – 02 avril 2015, Tizi-Ouzou (Algérie). Présentation orale.
6. S. Khadir, O. Lamrous, M. Hamidi, D. Deghiche, A. Boudrioua, “*Etude analytique de l’exaltation de la luminescence d’un émetteur placé à proximité d’une nanoparticule sphéroïdale,*” Journées Nationales de Photonique Organique, Septembre 2014, Strasbourg (France). Présentation orale.
7. S. Khadir, O. Lamrous, M. Hamidi, A. Belkhir, A. Boudrioua, “*Amplification de la luminescence d’un émetteur par effet plasmonique,*” Ecole thématique MOP 2014, 05-12 septembre 2014, Guelma (Algérie). Poster.

---

## Bibliographie

- [1] R. W. Wood, "Anomalous Diffraction Gratings," *Phys. Rev.* 48, 928-936 (1935).
- [2] I. Freestone, C. Higgitt, M. Sax and N. Meeks, "the Lycurgus cup – a roman nanotechnology," *Gold bulletin*, 40, 270-277 (2007).
- [3] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Annalen der Physik*, 330, 377-445 (1908).
- [4] C. D. Geddes and J. R. Lakowicz, "Editorial: Metal Enhanced Fluorescence," *J. of fluoresce.* 12, 121-129 (2002).
- [5] A. J. Haes, Christy L. Haynes, A. D. McFarland, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, and S. Zou, "Plasmonic Materials for Surface-Enhanced Sensing and Spectroscopy," *MRS Bull.* 30, 368-375 (2005).
- [6] G. W. Ford and W.H. Weber, "Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces," *Phys. Rep.* 113, 195-287 (1984).
- [7] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, "Organic Electroluminescent Diode," *Appl. Phys. Lett.* 51, 913-928 (1987).
- [8] A. Coens, "Diode électroluminescente organique en microcavité verticale à miroirs diélectriques multicouches," Thèse de doctorat, Université Paris 13 (2013).
- [9] F. Gourdon, "Laser organique à base de microcavités à cristaux photoniques 2D," Thèse de doctorat, Université Paris 13 (2013).
- [10] D. J. Gaspar and E. Polikarpov, "OLED fundamentals," CRC Press, Boca Raton (2015).
- [11] F. Gutmann, L. E. Lyons and H. Keyzer, "Organic Semiconductors," R. E. Krieger, Malabar, Florida (1981).
- [12] M. Pope and C. E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers," 2nd ed. Oxford University Press, New York (1999).
- [13] O. W. Richardson, "On the Negative Radiation from Hot Platinum," *Cambridge Philosophical Society*, 11, 286-295 (1901).
- [14] W. Brütting, S. Berleb, and A. G. Mückl, "Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials," *Org. Electron.* 2, 1-36 (2001).
- [15] R. H. Fowler and L. Nordheim, "Electron emission in intense electric fields," *Proceeding Of Royal Society London Serie*, 119, 173-181(1928).

- 
- [16] S. A. VanSlyke, C. H. Chen and C. W. Tang, "Organic electroluminescent devices with improved stability," *Appl. Phys. Lett.* 69, 2160-2162 (1996).
- [17] Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, and K. Imai, "Multilayered Organic Electroluminescent Device using a Novel Starburst Molecule, 4,4',4''-tris(3-Methylphenylphenylamino)triphenylamine, as a Hole Transport Material," *Appl. Phys. Lett.* 65, 807-809 (1994).
- [18] C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci, "Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells," *Appl. Phys. Lett.* 80, 1288-1290 (2002).
- [19] P. Piromreun, H. Oh, Y. Shen, G. Malliaras, J. C. Scott and P. J. Brock, "Role of CsF on electron injection into a conjugated polymer," *Appl. Phys. Lett.* 77, 2403-2405 (2000).
- [20] G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong and N. Peyghambarian, "Aluminium based cathode structure for enhanced electron injection layer", *J. of Luminesc.* 1177, 87-89 (2000).
- [21] G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn, S. R. Forrest, "Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials," *J. Appl. Phys.* 89, 4986-4992 (2001).
- [22] N. Mott, "Conduction in glasses containing transition metal ions," *J. Non-Crystalline Solids*, 1, 1-17 (1968).
- [23] N. Mott, "Conduction in non-crystalline materials," *Philosophical Magazine*, 19, 835-852 (1969).
- [24] E. Conwell, "Impurity Band Conduction in Germanium and Silicon," *Phys. Rev.*, 103, 51-61 (1956).
- [25] H. Bässler, G. Schönherr, M. Abkowitz, D. Pai, "Hopping transport in prototypical organic glasses," *Phy.Rev.B*, 26, 3105-3113 (1982).
- [26] E. Bellmann, S. E. Shaheen, S. Thayumanavan, S. Barlow, R. H. Grubbs, S. R. Marder, B. Kippelen, N. Peyghambarian, "New Triarylamine-containing polymers as hole transport materials in Organic Light-emitting Diodes: Effect of polymer structure and crosslinking on device characteristics," *Chem. Mater.* 10, 1668-1676 (1998).
- [27] Y. Karzazi, "Organic Light Emitting Diodes: Devices and applications," *J. Mater. Environ. Sci.* 5, 1-12 (2014).
- [28] A. G. MacDiarmid, "Nobel Lecture: A novel role for organic polymers," *Rev. of Modern Phy.* 73, 701-712 (2001).
- [29] T. Förster, "Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz," *Annalen der Physik*, 6, 55-75 (1948).

- 
- [30] B. W. D'Andrade, M. Baldo, C. Adachi, J. Brooks, M. E. Tompson, and S. R. Forrest, "High-efficiency yellow double-doped organic light-emitting devices based on phosphor-sensitized fluorescence," *Appl. Phys. Lett.* 79, 1045-1047 (2001).
- [31] D. L. Dexter, "A theory of sensitized luminescence in solids," *The J. of Chem. Phys.* 21, 836-850 (1953).
- [32] N. J. Turro, "Modern Molecular Photochemistry," Sausalito, CA: University Science Books, (1991).
- [33] H. Benisty, H. D. Neve and C. Weisbuch, "Impact of Planar Microcavity Effects on Light Extraction - Part I: Basic Concepts and Analytical Trends," *IEEE J. Quantum Electron.* 34, 1612-1631 (1998).
- [34] H. Benisty, H. D. Neve and C. Weisbuch, "Impact of Planar Microcavity Effects on Light Extraction - Part II: Selected Exact Simulations and Role of Photon Recycling," *IEEE J. Quantum Electron.* 34, 1632-1643 (1998).
- [35] K. Meerholz and D. C. Muller, "Outsmarting Waveguide Losses in Thin-Film Light Emitting Diodes," *Adv. Funct. Mater.* 11, 251-253 (2001).
- [36] T. Tsutsui, M. Yahiro, H. Yokogawa, K. Kawano and M. Y. Doubling, "Coupling Out Efficiency in Organic Light-Emitting Devices Using a Thin Silica Aerogel Layer," *Adv. Mater.* 13, 1149-1152 (2001).
- [37] G. Gu, D. Z. Garbuzov, P. E. Burrows, S. Venkatesh, S. R. Forrest and M. E. Thompson, "High external quantum Efficiency Organic Light-emitting Devices," *Opt. Lett.* 22, 396- 398 (1997).
- [38] R. Windisch, P. Heremans, A. Knobloch, P. Kiesel, G. H. Dohler, B. Dutta, G. Borghs, "Light-emitting Diodes with 31% External Quantum Efficiency by Outcoupling of Lateral Waveguide Modes," *Appl. Phys. Lett.* 74, 2256-2258 (1999)
- [39] S. Moller and S. R. Forrest, "Improved Light Out-coupling in Organic Light Emitting Diodes Employing Ordered Microlens Arrays," *J. Appl. Phys.* 91, 3324-3327 (2002).
- [40] R. H. Jordan, L. J. Rothberg, A. Dodabalapur and R. E. Slusher, "Efficiency Enhancement of Microcavity Organic Light Emitting Diodes," *Appl. Phys. Lett.* 69, 1997-1999 (1996).
- [41] F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei and A. J. Heeger, "Semiconducting polymers: A new class of solid-state laser materials," *Science*, 273, 1833-1836 (1996).

- 
- [42] J. H. Schön; C. Kloc; A. Dodabalapur and B. Batlogg, “An organic solid state injection laser,” *Science*, 289, 599–601 (2000).
- [43] Z. Bao, B. Batlogg, S. Berg, A. Dodabalapur, R. C. Haddon, H. Hwang, C. Kloc, H. Meng and J. H. Schön, Retraction. *Science*, 298, 961 (2002).
- [44] D. Yokoyama, M. Moriwake, C. Adachi, “Spectrally narrow emissions at cutoff wavelength from edges of optically and electrically pumped anisotropic organic films,” *J. Appl. Phys.* 103, 123104-17 (2008).
- [45] Y. Tian, Z. Gan, Z. Zhou, D. W. Lynch, J. Shinar, J. H. Kang and Q H. Park, “Spectrally narrowed edge emission from organic light-emitting diodes,” *Appl. Phys. Lett.* 91, 143504-07 (2007).
- [46] H. Nakanotani, C. Adachi, S. Watanabe and R. Katoh, “Spectrally narrow emission from organic films under continuous-wave excitation,” *Appl. Phys. Lett.* 90, 231109-12 (2007).
- [47] X. Y. Liu, H. Li, C. Song, Y. Liao and M. Tian, “Microcavity organic laser device under electrical pumping,” *Opt. Lett.* 34, 503–505 (2009).
- [48] I. D. W. Samuel, E. B. Namdas and G. A. Turnbull, “How to recognize lasing,” *Nat. Photonics*, 3, 546–549 (2009).
- [49] Y. Sun and S. R. Forrest, “High-efficiency white organic light emitting devices with three separate phosphorescent emission layers,” *Appl. Phys. Lett.* 91, 263503-06 (2007).
- [50] H. Nakanotani, T. Oyamada, and Y. Kawamura, “Low-Damage Indium Tin Oxide Formation on Organic Layers Using Unique Cylindrical Sputtering Module and Application in Transparent Organic Light-Emitting Diodes,” *Jpn J. Appl. Phys.* 45, L213-216 (2006).
- [51] V. Giannini, A. I. Fernandez-Dominguez, Y. Sonnerfraud, T. Roschuk, R. Fernandez-Garcia, and S. A. Maier, “Controlling light localization and light-mater interactions with nanoplasmonics,” *Small* 6, 2498-2507 (2010).
- [52] S. Kühn, U. Hakanson, L. Rogobete, and V. Sandoghdar, “Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna,” *Phys. Rev. Lett.* 97, 017402-06 (2006).
- [53] H. Duan, A. I. Fernández-Domínguez, M. Bosman, S. A. Maier and J. K. W. Yang, “Nanoplasmonics: Classical down to the Nanometer Scale,” *Nano Lett.* 12, 1683–1689 (2012).

- 
- [54] P. Drude, "Zur Elektronentheorie der Metalle," *Annalen der Physik*, 306, 566–613 (1900).
- [55] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Phys. Rev. B*, 6, 4370-79 (1972).
- [56] A. Vial, A. S. Grimault, D. Macias, D. Barchiesi and M. L. de la Chapelle, "Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method," *Phys. Rev. B*, 7, 085416-23 (2005).
- [57] L. Novotny and B. Hecht, "Principles of Nano-optic," Cambridge University Press (2006).
- [58] P. G. Etchegoin, E. C. L. Ru, and M. Meyer, "An analytic model for the optical properties of gold," *J. Chem. Phys.* 125, 164705-08 (2006).
- [59] P. G. Etchegoin, E. C. L. Ru and M. Meyer, "Erratum: "An analytic model for the optical properties of gold," *J. Chem. Phys.* 127, 189901-02 (2007).
- [60] F. Hao and P. Nordlander, "Efficient dielectric function for FDTD simulation of the optical properties of silver and gold nanoparticles," *Chem. Phys. Lett.* 446, 115-118 (2007).
- [61] A. Vial and T. Laroche, "Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for FDTD simulations," *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* 93, 139-143 (2008).
- [62] H. Raether, "Surface plasmons on smooth and rough surfaces and gratings," Springer, Berlin (1986).
- [63] J. D. Jackson, "Classical electrodynamics," Jhon wiley and Sons. Inc., New York (1962).
- [64] C. F. Bohren and D. R. Huffman, "Absorption and scattering of light by small particles," Wiley, New York (1983).
- [65] K. S. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media," *IEEE Trans. Antennas Propag.* 14, 302-307 (1966).
- [66] J. Berenger, "Three-dimensional perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves," *J. Comput. Phys.* 127, 363-379 (1996).
- [67] N. Ashcroft and N. D. Mermin, "Physique des solides," EDP Science, Les Ulis (2002).
- [68] A. Taflove and S. C. Hagness, "Computational Electrodynamics. The Finite-Difference Time-Domain Methode," 2nd ed., Artech House, Norwood, MA (2005).
- [69] M. A. Garcia, "Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications," *J. phys. D: Appl. Phys.* 44, 283001-21 (2011).

- 
- [70] E. Petryayeva and U. J. Krull, “Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing—A review,” *Analytica Chimica Acta.* 706, 8–24 (2011).
- [71] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz, “Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles,” *J. Chem. Phys.* 116, 6755-6759 (2002).
- [72] M. Hamidi, “Modélisation par la méthode FDTD des plasmons de surface localisés,” thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2012).
- [73] P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani<sup>1</sup>, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, “Searching for better plasmonic materials,” *Laser Photonics Rev.* 4, 795–808 (2010).
- [74] P. Tobiska, O. Hugon, A. Trouillet and H. Gagnaire, “An integrated optic hydrogen sensor based on SPR on palladium,” *Sens. Actuators B*, 74, 168–172 (2001).
- [75] D. A. Bobb, G. Zhu, M. Mayy, A. V. Gavrilenko, P. Mead, V. I. Gavrilenko, and M. A. Noginov, “Engineering of low-loss metal for nanoplasmonic and metamaterials applications,” *Appl. Phys. Lett.* 95, 151102-05 (2009).
- [76] K. H. Kim, K. C. Park and D. Y. Ma, “Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering,” *J. Appl. Phys.* 81, 7764-7772 (1997).
- [77] I. Hamberg and C. G. Granqvist, “Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows,” *J. Appl. Phys.* 60, 123–159 (1986).
- [78] A. J. Hoffman, L. Alekseyev, S. S. Howard, K. J. Franz, D. Wasserman, V. A. Podolskiy, E. E. Narimanov, D. L. Sivco, and C. Gmachl, “Negative refraction in semiconductor metamaterials,” *Nat. Mater.* 6, 946–950 (2007).
- [79] J. A. Schuller, R. Zia, T. Taubner, and M. L. Brongersma, “Dielectric metamaterials based on electric and magnetic resonances of silicon carbide particles,” *Phys. Rev. Lett.* 99, 107401-04 (2007).
- [80] Z. Q. Li, E. A. Henriksen, Z. Jiang, Z. Hao, M. C. Martin, P. Kim, H. L. Stormer, and D. N. Basov, “Dirac charge dynamics in graphene by infrared spectroscopy,” *Nat. Phys.* 4, 532-535 (2008).
- [81] F. Stern, “Polarizability of a Two-Dimensional Electron Gas,” *Phys. Rev. Lett.* 18, 546–548 (1967).
- [82] E. H. Hwang and S. Das Sarma, “Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene,” *Phys. Rev. B*, 75, 205418-24 (2007).

- 
- [83] V. Ryzhii, A. Satou, and T. Otsuji, "Plasma waves in two-dimensional electron-hole system in gated graphene heterostructures," *J. Appl. Phys.* 101, 024509-14 (2007).
- [84] A. A. Dubinov, V. Y. Aleshkin, M. Ryzhii, T. Otsuji and V. Ryzhii, "Terahertz laser with optically pumped graphene layers and Fabri-Perot resonator," *Appl. Phys. Exp.* 2, 092301-04 (2009).
- [85] J. B. Khurgin and A. Boltasseva, "Reflecting upon the losses in plasmonics and metamaterials," *MRS Bulletin*, 37, 768-779 (2012).
- [86] J. B. Khurgin and G. Sun, "Enhancement of optical properties of nanoscaled objects by metal nanoparticles," *J. Opt. Soc. Am. B*, 26, B83-95 (2009).
- [87] S. Maier, "Plasmonic field enhancement and SERS in the effective mode volume picture," *Opt. Express* 14, 1957-1964 (2006).
- [88] M. Westphalen, U. Kreibig, J. Rostalski, H. Luth and D. Meissner, "Metal cluster enhanced organic solar cells," *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 61, 97-105 (2000).
- [89] B. P. Rand, P. Peumans and S. R. Forrest, "Long-range absorption enhancement in organic tandem thin-film solar cells containing silver nanoclusters," *J. Appl. Phys.* 96, 7519-7526 (2004).
- [90] L. Tang, S. E. Kocabas, S. Latif, A. K. Okyay, D. S. Ly-Gagnon, K. C. Saraswat and D. A. B. Miller, "Nanometre-scale germanium photodetector enhanced by a near-infrared dipole antenna," *Nature Photon.* 2, 226-229 (2008).
- [91] D. M. Schaadt, B. Feng and E. T. Yu, "Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.* 86, 063106-09 (2005).
- [92] K. Y. Yang, K. C. Choi and C. W. Ahn, "Surface plasmon-enhanced spontaneous emission rate in an organic light-emitting device structure: Cathode structure for plasmonic application," *Appl. Phys. Lett.* 94, 173301-04 (2009).
- [93] K. Y. Yang, K. C. Choi and C. W. Ahn, "Surface plasmon-enhanced energy transfer in an organic light-emitting device structure," *Opt. Express*, 17, 11495-11504 (2009).
- [94] A. Fujiki, T. Uemura, N. Zettsu, M. Akai-Kasaya, A. Saito and Y. Kuwahara, "Enhanced fluorescence by surface plasmon coupling of Au nanoparticles in an organic electroluminescence diode," *Appl. Phys. Lett.* 96, 043307-10 (2010).
- [95] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard and V. Thierry-Mieg, "Enhanced Spontaneous Emission by Quantum Boxes in a Monolithic Optical Microcavity," *Phys. Rev. Lett.* 81, 1110-1113 (1998).

- 
- [96] E. M. Purcell, H. C. Torrey and R. V. Pound “Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid,” *Phys. Rev.* 69, 37-38 (1946).
- [97] G. Sun, J. B. Khurgin and R. A. Soref, “Plasmonic lightemission enhancement with isolated metal nanoparticles and their coupled arrays,” *J. Opt. Soc. Am. B* 25, 1748–1755 (2008).
- [98] G. Sun and G. B. Khurgin, “Plasmon Enhancement of Luminescence by Metal Nanoparticles,” *IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics*, 17, 110-118 (2011).
- [99] G. Sun, G. B. Khurgin and R. A. Soref, “Practical enhancement of photoluminescence by metal nanoparticles,” *Appl. Phys. Lett.* 94, 101103-06 (2009).
- [100] G. Lozano, D. J. Louwers, S. R. K. Rodriguez, S. Murai, O. T. A. Jansen, M. A. Verschuuren and J. Gomez Rivas, “Plasmonics for solid-state lighting: enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources,” *Light Sci. Appl.* 2, e66-73 (2013).
- [101] S. Kéna-Cohen, A. Wiener, Y. Sivan, P. N. Stavrinou, D. D. C. Bradley, A. Horsfield and S. A. Maier, “Plasmonic Sinks for the Selective Removal of Long-Lived States,” *ACS Nano*. 5, 9958-9965 (2011).
- [102] G. Sun and J. B. Khurgin, “Theory of optical emission enhancement by coupled metal nanoparticles: An analytical approach,” *Appl. Phys. Lett.* 98, 113116-19 (2011).
- [103] Y. Xiao, J. P. Yang, P. P. Cheng, J. J. Zhu, Z. Q. Xu, Y. H. Deng, S. T. Lee, Y. Q. Li and J. X. Tang, “Surface plasmon-enhanced electroluminescence in organic light-emitting diodes incorporating Au nanoparticles,” *Appl. Phys. Lett.* 100, 013308-12 (2012).
- [104] F. Yan and X. W. Sun, “A plasmonically enhanced charge generation layer for tandem organic light emitting device,” *Appl. Phys. Lett.* 102, 043303-07 (2013).
- [105] B. Masenelli, A. Gagnaire, L. Berthelot, J. Tardy and J. Joseph, “Controlled spontaneous emission of a tri(8-hydroxyquinoline) aluminum layer in a microcavity,” *J. Appl. Phys.* 85, 3032–3037 (1999).
- [106] V. Bulović, V. B. Khalfin, G. Gu, P. E. Burrows, D. Z. Garbuzov and S. R. Forrest, “Weak microcavity effects in organic light-emitting devices,” *Phys. Rev. B* 58, 3730–3740 (1998).

- 
- [107] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher and J. M. Phillips, "Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes," *J. Appl. Phys.* 80, 6954–6964 (1996).
- [108] H. Zhang, S. Chen and D. Zhao, "Surface-plasmon-enhanced microcavity organic light-emitting diodes," *Opt. Express*, 22, 1776-1782 (2014).
- [109] M. Hamidi, F. I. Baida, A. Belkhir and O. Lamrous, "Implementation of the critical points model in a SFM-FDTD code working in oblique incidence," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 245101-09 (2014).
- [110] E. Palik, "Handbook of optical constants of solids," Academic Press (1985).
- [111] J. J. Mock, D. R. Smith and S. Schultz, "Local Refractive Index Dependence of Plasmon Resonance Spectra from Individual Nanoparticles," *Nano Lett.* 3, 485–491 (2003).
- [112] A. Curry, G. Nusz, A. Chilkoti and A. Wax, "Substrate effect on refractive index dependence of plasmon resonance for individual silver nanoparticles observed using dark field microspectroscopy," *Opt. Express*, 13, 2668-2677 (2005).
- [113] M. B. Ross and G. C. Schatz, "Radiative effects in plasmonic aluminum and silver nanospheres and nanorods," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48, 184004-184013 (2015).
- [114] D. Liu, M. Fina, L. Ren and S. S. Mao, "Enhanced luminance of organic light-emitting diodes with metal nanoparticle electron injection layer," *Appl. Phys. A*, 96, 353-356 (2009).
- [115] D. Hohertz and J. Gao, "How Electrode Work Function Affects Doping and Electroluminescence of Polymer Light Emitting Electrochemical Cells," *J. Adv. Mater.* 20, 3298-3302 (2008).
- [116] P. Echlin, "Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis," Springer (2009).
- [117] X. D. Feng, R. Khangura and Z. H. Lu, "Metal-organic-metal cathode for high-contrast organic light-emitting diodes," *App. Phys. Lett.* 85, 497-500 (2004).
- [118] Y. C. Chen, C. Y. Gao, K. L. Chen, T. H. Meen and C. J. Huang, "Enhancement and quenching of fluorescence by silver nanoparticles in organic light-emitting diode," *J. Nanomater.* 841436-41 (2013).
- [119] Q. Gu, B. Slutsky, F. Vallini, J. S. T. Smalley, M. P. Nezhad, N. C. Frateschi, and Y. Fainman, "Purcell effect in sub-wavelength semiconductor lasers," *Opt. Express*, 21, 15603-15617 (2013).

- 
- [120] B. Masenelli, A. Gagnaire, L. Berthelot, J. Tardy and J. Joseph, “Controlled spontaneous emission of a tri(8-hydroxyquinoline) aluminum layer in a microcavity,” *J. Appl. Phys.* 85, 3032–3037 (1999).
- [121] V. Bulović, V. B. Khalfin, G. Gu, P. E. Burrows, D. Z. Garbuzov and S. R. Forrest, “Weak microcavity effects in organic light-emitting devices,” *Phys. Rev. B*, 58, 3730–3740 (1998).
- [122] A. Dodabalapur, L. J. Rothberg, R. H. Jordan, T. M. Miller, R. E. Slusher and J. M. Phillips, “Physics and applications of organic microcavity light emitting diodes,” *J. Appl. Phys.* 80, 6954–6964 (1996).
- [123] A. Coens, M. Chakaroun, A. P. A. Fischer, M. W. Lee, A. Boudrioua, B. Geffroy and G. Vemuri, “Experimental optimization of the optical and electrical properties of a half-wavelength-thick organic hetero-structure in a Micro-cavity,” *Opt. Express*, 20, 29252-29259 (2012).
- [124] N. Takada, T. Tsutsui and S. Saito, “Electroluminescent diodes using an optical-microcavity structure,” *Appl. Phys. Lett.* 63, 2032-2034 (1993).
- [125] M. B. Ross, C. A. Mirkin and C. Schatz, “Optical properties of one, two and three-dimensional arrays of plasmonic nanostructures,” *J. Phys. Chem. C* 120, 816-830 (2016).
- [126] A. D. Humphrey and W. L. Barnes, “Plasmonic surface lattice resonances in arrays of metallic nanoparticle dimers,” *J. Opt.* 18, 035005-12 (2016).
- [127] A. D. Humphrey and W. L. Barnes, “Plasmonic surface lattice resonances on arrays of different lattice symmetry,” *Phys. Rev. B*, 90, 075404-12 (2014).
- [128] B. Auguie and W. L. Barnes, “Collective resonances in gold nanoparticle arrays,” *Phys. Rev. Lett.* 101, 143902-06 (2008).
- [129] H. L. Huang, C. F. Chou, S. H. Shiao, Y. C. Liu, J. J. Huang, S. U. Jen, and H. P. Chiang, “Surface plasmon-enhanced photoluminescence of DCJTb by using silver nanoparticle arrays,” *Opt. Express*, 21, A901-A908 (2013).
- [130] R. M. Bakker, V. P. Drachev, Z. Liu, H. K. Yuan, R. H. Pedersen, A. Boltasseva, J. Chen, J. Irudayaraj, A. V. Kildishev and V. M. Shalaev, “Nanoantenna array-induced fluorescence enhancement and reduced lifetimes,” *New J. Phys.* 10, 125022-38 (2008).
- [131] W. Zhou, M. Dridi, J. Y. Suh, C. H. Kim, D. T. Co, M. R. Wasielewski, G. C. Schatz and T. W. Odom, “Lasing action in strongly coupled plasmonic nanocavity arrays,” *Nat. Nanotech.* 8, 506-511 (2013).

- [132] M. Dridi and G. C. Schatz, "Lasing action in periodic arrays of nanoparticles," *J. Opt. Soc. of Am. B*, 32, 818-823 (2015).
- [133] K. H. Cho, J. Y. Kim, D. G. Choi, K. J. Lee, J. H. Choi and K. C. Choi, "Surface plasmon-wave guide hybrid polymer light-emitting device using hexagonal Ag dots," *Opt. Lett.* 37, 761-763 (2012).
- [134] M. Jung, D. M. Yoon, M. Kim, T. Lee, J. H. Kim, S. Lee, S. H. Lim, and D. Woo, "Enhancement of hole injection and electroluminescence by ordered Ag nanodot array on indium tin oxide anode in organic light emitting diode," *Appl. Phys. Lett.* 105, 013306-09 (2014).
- [135] E. L. Wolf, "Nanophysics and nanotechnology: an introduction to modern concepts in nanoscience," Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 69 (2004).
- [136] H. Nakanotani, T. Oyamada and Y. Kawamura, "Low-Damage Indium Tin Oxide Formation on Organic Layers Using Unique Cylindrical Sputtering Module and Application in Transparent Organic Light-Emitting Diodes," *Jpn J. Appl. Phys.* 45, L213-216 (2006).
- [137] F. Liu and J. M. Nunzi, "Enhanced organic light emitting diode and solar cell performances using silver nano-clusters," *Org. Electron.* 13, 1623-1632 (2012).
- [138] R. Mertens, "The OLED Handbook A guide to OLED Technology," Industry and Market (2012).
- [139] A. C. Grimsdale, "In Search of Stable Blue Emission from Phenylene-based Conjugated Polymers," *Curr. Org. Chem.* 14, 2196-2217 (2010).
- [140] K. L. Chan, M. Sims, S. I. Pascu, M. Ariu, A. B. Holmes and D. D. Bradley, "Understanding the nature of the state responsible for green emission in oxidized PDAFs," *C. Adv. Funct. Mater.* 19, 2147-2147 (2009).
- [141] F. Montilla and R. Mallavia, "On the Origin of Green Emission Bands in Fluorene-Based Conjugated Polymers," *Adv. Funct. Mater.* 17, 71-78 (2007).
- [142] M. Y. Odoi, N.I. Hammer, H. P. Rathnyake, P. M. Lahti and M. D. Barnes, "Single Molecule Studies of a Model Fluorenone," *Chem. Phys. Chem.* 8, 1481-1486 (2007).
- [143] L. Romaner, A. Pogantsch, P. Scanducci De Freitas, U. Scherf, M. Gaal, E. Zojer and E. J. W. List, "The Origin of Green Emission in Polyfluorene-Based Conjugated Polymers: On-Chain Defect Fluorescence," *Adv. Funct. Mater.* 13, 597-601 (2003).
- [144] K. Müllen and U. Scherf, "Organic lightemittingdevices: synthesis, properties and applications," Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim (2006).

- [145] M. Sims, D. D. C. Bradley, M. Ariu, M. Koeberg, A. Asimakis, M. Grell and D. G. Lidzey, "Understanding the Origin of the 535 nm Emission Band in Oxidized Poly (9, 9-dioctylfluorene): The Essential Role of Inter-Chain/Inter-Segment Interactions," *Adv. Funct. Mater.* 14, 765-781 (2004).
- [146] X. Gong, P. K. Iyer, D. Moses, G. C. Bazan, A. J. Heeger and S. S. Xiao, "Stabilized Blue Emission from Polyfluorene-Based Light-Emitting Diodes: Elimination of Fluorenone Defects," *Adv. Funct. Mater.* 13, 325–330 (2003).
- [147] Z. Qi, Z. Hao, Z. Xiao-Wen, X. Tao, W. Bin, "Exciplex formation and electroluminescent absorption in ultraviolet organic light-emitting diodes," *Chin. Phys. B*, 24, 024222-27 (2014).
- [148] D. D. Gebler, Y. Z. Wang, J. W. Blatchford, S. W. Jessen, D. K. Fu, T. M. Swager, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, "Exciplex emission in bilayer polymer light-emitting devices," *App. Phys. Lett.* 70, 1644-47 (1997).
- [149] D. Wang, K. Yasui, M. Ozawa, K. Odoi, S. Shimamura and K. Fujita, "Hole injection enhancement by sparsely dispersed Au nanoparticles on indium tin oxide electrode in organic light-emitting devices," *Appl. Phys. Lett.* 102, 023302-05 (2013).
- [150] P. J. Jesuraj and K. Jeganathan, "Improved hole injection in organic light emitting devices by gold nanoparticles," *RSC Adv.* 684, 684-689 (2015).
- [151] P. J. Jesuraj, K. Jeganathan, M. Navaneethan, and Y. Hayakawa, "Far-field and hole injection enhancement by noble nanoparticles in organic light emitting devices," *Synt. Met.* 211, 155-160 (2016).
- [152] K. Xu, Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, and W. Xie, "Effect of gold nanoparticles on the performances of the phosphorescent organic light-emitting devices," *Curr. Appl. Phys.* 14, 53-56 (2014).
- [153] T. Kim, H. Kang, S. Jeong, D. J. Kang, C. Lee, C. H. Lee, M. K. Seo, J. Y. Lee and B. J. Kim, "Au polymer core-shell nanoparticles for simultaneously enhancing efficiency and ambient stability of organic optoelectronic devices," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 16956-65 (2014).
- [154] M. Meier, A. Wokann and P. F. Liao, "Enhanced fields on rough surfaces: dipolar interactions among particles of sizes exceeding the Rayleigh limit," *J. Opt. Soc. Am. B*, 2, 931-949 (1985).



## Résumé

Nous rapportons dans ce travail de thèse l'utilisation du plasmon de surface localisées (LSP) généré par des nanoparticules (NPs) métalliques en vue d'améliorer les performances des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Deux types de nanoparticules ont été étudiés, les NPs aléatoires (RMN) et les NPs périodiques (PMN). Afin d'optimiser les paramètres des NPs pour obtenir des LSPR dans le domaine du visible, des simulations numériques de l'effet des paramètres des NPs ont été menées à l'aide de la méthode FDTD. Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à la fabrication des NPs aléatoires d'argent par évaporation thermique insérées à l'intérieur des hétérostructures OLED. Les effets de la taille des NPs ainsi que leur distance par rapport à la couche émissive ont été étudiés. Pour les paramètres optimisés, une exaltation de 20% de l'efficacité des OLED incorporant les NPs a été démontrée. L'insertion de cette OLED plasmonique dans une demi-cavité verticale a permis d'exalter l'électroluminescence d'un facteur 2 accompagné d'un rétrécissement spectral jusqu'à 11 nm. Dans la deuxième partie, nous avons considéré des réseaux périodiques de NPs métalliques fabriquées par lithographie électronique sur des substrats verre/ITO. Après optimisation des paramètres des NPs, des  $\mu$ -OLED vertes et bleues ont été fabriquées sur les NPs d'Al. Ces dernières ont permis d'exalter l'efficacité des  $\mu$ -OLED avec des taux avoisinant 20 %. L'analyse du spectre d'EL de la  $\mu$ -OLED bleue indique la présence d'un pic attribué à l'émission d'exciplexes formés entre le NPB et le CBP qui a été supprimé par l'incorporation des NPs d'Al. Le fait marquant dans cette étude est que la présence des NPs n'affecte pas les caractéristiques J-V de l'OLED bleue et sa luminance, donc le nombre de photons générés, augment pratiquement de 25% comparativement à l'OLED sans NPs. Les NPs d'Ag ont été utilisées pour l'étude de  $\mu$ -OLED rouges. Dans ce cas, le mécanisme d'injection de trous a été considérablement amélioré ce qui a conduit à un déséquilibre de charge dans la couche émissive induisant une chute de l'efficacité.

## Abstract

In this work, we report the use of localized surface plasmon (LSP) effect generated by metallic nanoparticles (NPs) to improve the performances of organic light emitting diodes (OLED). We have considered two types of nanoparticles, random metallic NPs (RMN) and periodic metallic NPs (PMN). In order to optimize the NPs parameters to obtain LSPR in the visible spectrum, numerical simulations of the effect of the NPs parameters have been carried out using the FDTD method. In the first part of the experimental work, we focused on the study of silver RMN fabricated by thermal evaporation during the OLED fabrication process. The effects of the size of NPs and their distance from the emitting layer have been studied. For optimal parameters, we showed a 20% enhancement of the efficiency of the OLED with NPs. The insertion of this optimized plasmonic OLED in a half vertical cavity allowed a 2 fold enhancement of the electroluminescence with a spectral narrowing up to 11 nm. In the second part of the experimental work, we considered PMN structures of silver and aluminum fabricated by electron beam lithography on glass/ITO substrates with precise control of the NPs parameters. After optimization, green and blue  $\mu$ -OLED have been fabricated on the Al NPs. We showed a 20% enhancement of the efficiency of the  $\mu$ -OLED with Al NPs in both cases. The EL spectrum of the blue  $\mu$ -OLED indicates the presence of a peak attributed to the exciplex emission formed between the NPB and CBP that was removed by the incorporation of Al NPs. In addition, despite the fact that the J-V characteristic of the blue  $\mu$ -OLED is not affected by the Al-NPs, their luminance, thus the number of photons generated, is increased by 25% compared to the OLED without NPs. The Ag NPs have been used to study red OLED. In this case, the hole injection mechanism has been greatly improved which leads to a charge imbalance in the emissive layer inducing a drop of the  $\mu$ -OLED efficiency.