



HAL
open science

Modélisation des diodes électroluminescentes organiques multicouches dopées. Application à de nouvelles architectures.

Christophe Pinot

► **To cite this version:**

Christophe Pinot. Modélisation des diodes électroluminescentes organiques multicouches dopées. Application à de nouvelles architectures.. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 2008. Français. NNT: . pastel-00005744

HAL Id: pastel-00005744

<https://pastel.hal.science/pastel-00005744>

Submitted on 21 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT

*présentée à l'École Polytechnique
pour obtenir le grade de*

DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Ingénierie Électronique

par

Christophe Pinot

Modélisation électrique des diodes électroluminescentes organiques multicouches dopées. Application à de nouvelles architectures

soutenue le 17 décembre 2008 devant le Jury composé de :

M. Bernard Drévillon
M. Yvan Bonnassieux
M. Gilles Horowitz
M. Jean-Paul Parneix
M. Henri Doyeux
M. Salvatore Cinà

Président du Jury
Co-directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord Henri Doyeux (CEA-LETI), qui m'a proposé ce sujet de thèse. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait confiance pour mener ce projet. J'ai apprécié la qualité de son encadrement, sa grande disponibilité et le temps consacré à lire et corriger mes travaux. Je voudrais également remercier mon directeur de thèse, Yvan Bonnassieux (LPICM), pour son accueil lors des missions au laboratoire, pour avoir su aiguiller ce sujet et enfin pour sa constante bonne humeur. Un grand merci aussi à Gunther Haas (Microoled) qui a soutenu ce projet, à l'ANRT qui a financé ce doctorat et à Christophe Féry (Thomson) qui m'a aidé à monter le dossier. Je remercie Gérard Rilly (Thomson) pour avoir accepté, à mi-parcours, de reprendre à son compte l'engagement de sa société à mon égard, et avoir apporté son soutien personnel et son regard d'électronicien. Merci également à Bernard Geffroy (CEA-LITEN) pour avoir pris le temps de relire mon manuscrit.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Bernard Dréwillon (Directeur du LPICM) pour tenir la présidence du Jury, à Gilles Horowitz (Professeur à l'Université Paris Diderot) et à Jean-Paul Parneix (Professeur à l'Université Bordeaux I) pour avoir consenti à la tâche d'en être les rapporteurs, ainsi qu'à Salvatore Cinà (Thomson) pour avoir accepté d'en être examinateur.

À l'heure du bilan, je souhaiterais tout particulièrement remercier :

- Diep Van Bui, qui a été le précurseur du modèle composants. Je me souviens des premiers codes `MATLAB`, commentés en vietnamien (*daoham* signifie dérivé)
- Oumkelthoum Moustapha (LPICM), pour m'avoir aidé à coder le modèle en `VERILOG-A` et surtout pour son soutien permanent dans les moments difficiles

Je remercie également Razvan Negru et Pierrette Rivallin (CEA-LETI) qui m'ont beaucoup appris sur le simulateur `ATLAS` et m'ont permis de dompter l'environnement Linux. Merci également à Hassina Derbal (POMA), qui m'a gentiment accueilli pour faire des dépôts et des mesures de mobilités.

J'ai bien sûr une pensée particulière pour les membres de l'équipe que j'ai côtoyés pendant plus de 3 ans. Ce fut un réel plaisir de travailler en votre compagnie. Merci à :

- Hélène Cloarec (ou devrais-je dire Dr Cloarec) pour ses crêpes bretonnes
- David Vaufrey (Dr et Ceipiste), pour ses réponses sur la physique des OLEDs et surtout son courage et son abnégation de soutenir...l'équipe de Sochaux
- Tony Maindron, bilingue français/québécois, *merci d'avoir chauffé le char dans la noirceur à Santaaa Monicaaa tabarnak*

- Christophe Prat, pour ses chemises hawaïennes, son style inimitable au badminton et m'avoir fait découvrir la cuisine japonaise
- Georgio Conti, pour me rappeler régulièrement que Philippe Laval et Dave ont été des chanteurs à succès et pour ses succulentes lasagnes
- Tony Jullien, pour avoir réalisé des OLEDs de qualité

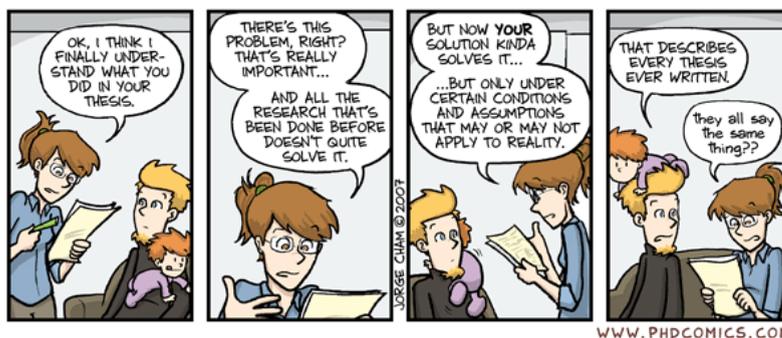
Je voudrais également remercier les membres du laboratoire DRT/CEA-LETI, MINATEC/DIHS/LTCV/51A/210, que je noterai *LTCV* dans la suite du document, pour des raisons d'encombrement stérique. Votre accueil et votre bonne humeur ont facilité mon intégration durant la dernière année. Merci à :

- Christophe Wyon, gardien de but -sans les mains- de l'équipe RGB (et accessoirement chef de laboratoire), pour m'avoir corrigé *ze English* dans la dernière publication
 - Frédéric Sermet, pour son accent marseillais, son calme (olympien ?) et pour m'avoir dessiné de belles figures dans ce manuscrit
 - François Templier, pour ses tirades d'acteur
 - Patrick Demars, pour ses connaissances encyclopédiques -formulaires du CEA en 3 volumes, à paraître chez *Plon (Plomb ?)* - et pour le choix avisé de ses posters
 - Bernard Aventurier, pour notamment certains déstressants pouvant nuire gravement à mon entourage
 - Thierry Claret, pour son approche intéressante du sport
 - Denis Sarrasin, pour me supporter en tant que nouveau colocataire
- et **attention attention** je n'oublie pas la FLS qui rend les évacuations des bâtiments suite à une fuite de gaz particulièrement hilarantes.

Je n'oublie pas les stagiaires qui ont jalonné ces trois années : Marie, Vincent, Jean-Marie, Malik, Jocelyn, Miguel et Julien.

Enfin, mes derniers remerciements s'adressent à ma famille et en particulier à mes parents, qui m'ont permis de faire des études. Je dédie cette thèse à ma mère.

à Grenoble, le 06/10/2008
 Christophe Pinot



Glossaire

Notation (glossaries)	Description (glossaries)
a-Si :H ACTFEL	Silicium amorphe hydrogéné. <i>Alternating-Current Thin-Film Electroluminescent</i> ▷ électroluminescence en couches minces à excitation alternative.
Alq ₃ AMOLED	Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum. <i>Active-Matrix Organic Light-Emitting Device</i> ▷ dispositif électroluminescent organique à matrice active.
CDM	<i>Correlated Disorder Model</i> ▷ modèle du désordre corrélé.
CL	<i>Capping Layer</i> ▷ couche de recouvrement optique.
CuPc	Phtalocyanine de cuivre.
DOS	<i>Density of States</i> ▷ densité d'états.
EBL	<i>Electron Blocking Layer</i> ▷ couche de blocage d'électrons.
EML	<i>Emissive Layer</i> ▷ couche émissive.
ETL	<i>Electron Transport Layer</i> ▷ couche de transport d'électrons.
F ₄ -TCNQ	tetrafluorotetracyano-p-quinodimethane.
F-D	Fermi-Dirac.
F-N	Fowler-Nordheim.
FEM	<i>Finite Element Method</i> ▷ méthode des éléments finis.
FOLED®	<i>Flexible Organic Light-Emitting Device</i> ▷ dispositif électroluminescent organique flexible.
GDM	<i>Gaussian Disorder Model</i> ▷ modèle du désordre gaussien.

Notation (glossaries)	Description (glossaries)
HBL	<i>Hole Blocking Layer</i> ▷ couche de blocage de trous.
HIL	<i>Hole Injection Layer</i> ▷ couche d'injection de trous.
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ▷ plus haute orbitale moléculaire occupée.
HTL	<i>Hole Transport Layer</i> ▷ couche de transport de trous.
I-V-L	Intensité-Tension-Luminance.
IOO	Interface organique/organique.
ISC	<i>Intersystem Crossing</i> ▷ conversion inter-systèmes.
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> ▷ oxyde d'indium-étain.
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i> ▷ afficheur à cristaux liquides.
LiF	Fluorure de Lithium.
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ▷ plus basse orbitale moléculaire vacante.
M-B	Maxwell-Boltzmann.
M-S	Mott-Schottky.
MEH-PPV	poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene].
NPB	N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine.
OCS	<i>Organic Chemical Sensor</i> ▷ capteur chimique organique.
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i> ▷ diode électroluminescente organique.
OMD	<i>Organic Memory Device</i> ▷ dispositif à mémoire organique.
OPD	<i>Organic Photodetector</i> ▷ photodétecteur organique.
OPT	<i>Organic Phototransistor</i> ▷ phototransistor organique.
OPVC	<i>Organic Photovoltaic Cell</i> ▷ cellule photovoltaïque organique.
OTFT	<i>Organic Thin Film Transistor</i> ▷ transistor organique en couches minces.
p c-Si	Silicium polycristallin de type p.

Notation (glossaries)	Description (glossaries)
P-F	Poole-Frenkel.
PEDOT :PSS	poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
	poly(styrenesulfonate).
PHOLED™	<i>Phosphorescent Organic Light-Emitting Diode</i>
	▷ OLED phosphorescente.
PLED	<i>Polymer Light-Emitting Diode</i> ▷ diode électro-
	luminescente à polymère.
PMOLED	<i>Passive-Matrix Organic Light-Emitting Device</i>
	▷ dispositif électroluminescent organique à
	matrice passive.
PPV	poly(p-phenylene vinylene).
R-S	Richardson-Schottky.
S.I.	unités du système international.
SC	Semi-conducteur.
SCLC	<i>Space-Charge Limited Currents</i> ▷ courants limi-
	tés par la charge d'espace.
SCO	Semi-conducteur organique.
SPICE	<i>Simulation Program with Integrated Circuit</i>
	<i>Emphasis</i> ▷ programme de simulation orienté
	circuits intégrés.
SRH	Shockley Read Hall.
TCAD	<i>Technology Computer-Aided Design</i> for se-
	miconductor manufacturing technology ▷
	conception assistée par ordinateur pour
	la technologie de fabrication des semi-
	conducteurs.
TCLC	<i>Trap-Charge Limited Currents</i> ▷ courants limi-
	tés par les charges piégées.
TEOLED	<i>Top Emission Organic Light-Emitting Diode</i> ▷
	OLED à émission vers le haut.
TOLED®	<i>Transparent Organic Light-Emitting Diode</i> ▷
	OLED transparente.
TPD	N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-
	(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine.
UPS	<i>Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy</i> ▷ spec-
	troscopie photoélectronique par rayons UV.
WOLED	<i>White Organic Light-Emitting Diode</i> ▷ OLED
	blanche.

Notation (glossaries)	Description (glossaries)
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> ▷ spectroscopie photoélectronique par rayons X.
ZnPc	Phthalocyanine de zinc.

Notations & Symboles (unités S.I. non précisées)

Notation (glossaries)	Description (glossaries)
Ω/\square	ohm par carré.
Φ_m	travail de sortie du métal.
Φ_n	barrière d'injection pour les électrons.
Φ_p	barrière d'injection pour les trous.
ϵ_0	permittivité du vide ($\approx 8.854187 \times 10^{-12}$ F/m).
ϵ_r	permittivité relative.
\hbar	constante de Planck réduite ($\frac{h}{2\pi}$).
λ	longueur d'onde.
μ_n	mobilité des électrons.
μ_p	mobilité des trous.
h	constante de Planck ($\approx 6.62606896 \times 10^{-34}$ J.s).
$^{\circ}\text{C}$	degré celsius.
A	constante de Richardson.
A^*	constante effective de Richardson.
AE	affinité électronique.
Ag	Argent.
Al	Aluminium.
C	capacité du condensateur.
c	vitesse de la lumière dans le vide (≈ 299792458 m/s).
cd/m ²	candela par mètre carré.
Cs	Césium.
D	composant diode.
D_n	coefficient de diffusion des électrons.
D_p	coefficient de diffusion des trous.
E_F	niveau de Fermi.
E_g	énergie de la bande interdite.
E_t	énergie caractéristique de la distribution de pièges.
F	champ électrique.

Notation (glossaries)	Description (glossaries)
I	énergie d'ionisation.
J_n	densité de courant d'électrons.
J_p	densité de courant de trous.
J_s	courant de saturation.
K	constante de la loi en puissance pour R_{bulk} .
k_B	constante de Boltzmann ($\approx 1.3806504 \times 10^{-23}$ J/K).
Li	Lithium.
lm	lumen.
m	exposant de la loi en puissance pour R_{bulk} .
m^*	masse effective.
m_e	masse de l'électron libre.
mA/cm^2	milliampère par centimètre carré.
Mg	Magnésium.
N	facteur d'idéalité du composant diode.
n	concentration d'électrons libres.
N_t	densité totale de pièges.
n_t	concentration d'électrons piégés.
N_{HOMO}	densité d'états dans HOMO.
N_{LUMO}	densité d'états dans LUMO.
ns	nanoseconde.
p	concentration de trous libres.
p_t	concentration de trous piégés.
pA	picoampère (10^{-12} A).
q	charge électronique élémentaire ($\approx 1.60217653 \times 10^{-19}$ C).
R_p	résistance parallèle.
R_s	résistance série.
R_{bulk}	résistance volumique non-linéaire.
Si	Silicium.
T	température.
V_{bi}	<i>built-in voltage</i> ▷ potentiel de diffusion.
V_{th}	<i>threshold voltage</i> ▷ tension seuil.
VL	niveau du vide.

Table des figures

1	Molécules d'anthracène (à gauche) et de naphthalène (à droite) étudiées par Koenigsberger et Schilling en 1910	1
2	Le polymère polyacétylène à l'origine des polymères conducteurs	2
3	à gauche la molécule Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (Alq_3) ; à droite le polymère poly(p-phenylene vinylene) (PPV)	2
4	Principe de fonctionnement d'une OLED	3
5	Répartition des applications dans le marché des écrans plats (2005-2006) .	3
6	Répartition des applications et prévision du marché des écrans plats pour la technologie OLED	4
7	Technologies existantes utilisées comme sources de lumière	5
1.1	Représentation des orbitales de la molécule d'éthylène	9
1.2	Niveaux énergétiques d'une molécule conjuguée π	10
1.3	Représentation schématique de l'alignement des niveaux du vide (VL). Φ_n et Φ_p sont les barrières d'injection pour les électrons et les trous, Φ_m est le travail de sortie du métal, I est l'énergie d'ionisation, AE est l'affinité électronique et Φ_{org} est le travail de sortie de l'organique	12
1.4	Diagramme énergétique de l'interface avec courbure de bande. Les niveaux énergétiques sont courbés par la redistribution des charges dans la couche organique afin d'atteindre l'équilibre avec l'alignement des niveaux de Fermi. Il en résulte la création d'un potentiel de diffusion (V_{bi}) dans la couche de diffusion de longueur W	12
1.5	Diagramme énergétique de l'interface avec un décalage Δ du niveau du vide (VL) dû à la formation d'un dipôle. Dans le cas représenté, le côté organique est chargé positivement, permettant une injection d'électrons plus aisée et rendant Δ négatif	13
1.6	Diagramme énergétique de l'interface avec courbure de bande et présence d'un dipôle interfacial	14
1.7	Illustration du modèle de Davids <i>et al.</i> . La diminution de barrière par effet Schottky est représentée en rouge, E_F est le niveau de Fermi du métal, J_{R-S} est l'émission thermoionique Richardson-Schottky, J_{F-N} est l'émission par effet tunnel de Fowler-Nordheim et J_{back} est le courant de recombinaison à l'interface du SC vers le métal	16
1.8	Diagramme énergétique à partir de spectroscopie UPS/XPS montrant le niveau du vide, le niveau HOMO et le niveau de Fermi E_F du SCO ZnPc sur ITO ; à gauche ZnPc non dopé, à droite ZnPc dopé F_4 -TCNQ	17

1.9	Diagramme énergétique (avant contact) de la structure Al/Alq ₃ /TPD/ITO obtenu par UPS. La condition de bande plate a été supposée	19
1.10	Structure <i>p-i-n</i> : les ronds noirs (resp. blancs) représentent les électrons (resp. trous), les flèches vertes symbolisent une injection des porteurs facilitée tandis que les flèches rouges montrent un confinement énergétique	35
1.11	Illustration du mécanisme de Dexter	36
1.12	Illustration du mécanisme de Förster	37
1.13	Illustration de l'annihilation Triplet-Triplet	37
1.14	Interférences onde directe/onde réfléchi (à gauche) ; effets de cavité (à droite). Les traits pleins représentent l'interférence des ondes lumineuses, les pointillés sont les différentes réflexions subies par les ondes. .	39
1.15	Spectre de réflexion démontrant les conséquences d'un couplage fort entre la lumière (photon dans le mode de cavité) et la matière (exciton) ; lorsque le couplage est important, de nouvelles résonances apparaissent à ω_{\pm} . .	42
2.1	Comparaison des champs électriques moyens simulés et expérimentaux dans la structure ITO/NPB/Alq ₃ /Al	52
2.2	Circuit équivalent de Chen et Krupka pour un dispositif ACTFEL à un isolant. L'isolant est représenté par une capacité. Le phosphore est représenté par une capacité en parallèle avec une résistance variable représentant la conduction	56
2.3	Circuit équivalent proposé pour une diode silicium à hétérojonction n a-Si:H/p c-Si	56
2.4	Modèle SPICE multi-diodes de Bender pour une structure OLED multicouche. La diode tient compte du caractère rectifiant de la couche, la résistance décrit la résistivité volumique de la couche (faible mobilité) tandis que la résistance série additionnelle est la résistance carrée de l'ITO	57
2.5	Modèle SPICE mono-diode de Bender. La diode tient compte du courant total rectifié dans l'OLED, la résistance R_s est la résistivité totale volumique de toutes les couches, la résistance R_p représente toujours la résistance carrée de l'ITO	57
2.6	Modèle SPICE proposé par Li <i>et al.</i> tenant compte des effets du potentiel de diffusion V_{bi} , la résistance variable tient compte de la barrière Schottky	58
2.7	Modèle SPICE général de l'OLED proposé par D. V. Bui <i>et al.</i>	58
2.8	Modèle SPICE complet de l'OLED proposé par D. V. Bui <i>et al.</i>	58
2.9	Circuit équivalent proposé par Kanicki <i>et al.</i>	59
3.1	Schéma du module de test avec \mathcal{A}_{Al}	66
3.2	Schéma et photo du module de test complet	66
3.3	Schéma synoptique du système d'évaporation multi-chambres	67
3.4	Schéma global de la structure après encapsulation	69
3.5	Schéma synoptique du banc de mesures complet J-V-L	70
3.6	Tests de répétabilité de la courbe J-V	71
3.7	Schéma synoptique du banc pulsé	72

3.8	Position de la mesure par rapport à l'impulsion de courant $I(t)$; τ_m est la durée de la mesure et Δ est l'intervalle de temps entre le début de l'impulsion et le début de la mesure. Les valeurs typiques utilisées sont $T=10$ ms, $\tau=80$ μ s, $\tau_m=20$ μ s et $\Delta=50$ μ s.	73
4.1	Entrées/sorties du simulateur ATLAS	76
4.2	Exemple de maillage en 2D pour une structure multicouche. Le maillage très fin dans les couches organiques apparaît continu tandis que le maillage dans les électrodes est plus espacé	77
4.3	Définition des niveaux (accepteur et donneur) d'énergie des pièges	79
4.4	(à gauche) diagramme énergétique d'une structure multicouche de type \mathcal{A}_{ITO} ; (à droite) diagramme énergétique équivalent en supposant des contacts ohmiques pour les interfaces ITO/p* et Al/n*. Les pointillés indiquent les niveaux donneur et accepteur des dopants colorés (rouge et vert)	80
4.5	Exemple d'ajustement de courbe J-V pour les structures β_R et δ_R avec le jeu de paramètres du tableau 4.1 ; influence de l'épaisseur de la couche EML	81
4.6	Ajustement de courbe J-V pour les structures γ_R et δ_R ; influence de l'épaisseur de la couche EBL	82
4.7	Ajustement de la courbe J-V pour les structures β_V et δ_V . L'encart est le même résultat en échelle logarithmique	82
4.8	Profil typique du champ électrique dans les structures étudiées ($V_0=8$ V)	83
4.9	Cartographie du profil typique du potentiel dans les structures étudiées ($V_0=8$ V)	84
4.10	Profil de la concentration des porteurs de charge dans les structures étudiées ($V_0=8$ V)	84
4.11	Schéma de la structure étudiée comportant une anode nanostructurée	85
4.12	Caractéristiques J-V pour différentes longueurs de plots d'Al (en μ m), $T=0.6$ μ m	86
4.13	Caractéristiques J-V pour différentes longueurs de plots d'Al (en % de taux de remplissage), $T=5$ μ m	86
5.1	Circuit équivalent proposé de l'OLED en mode statique	90
5.2	Topographie de V_{bulk} en fonction du couple (K, m) pour $J=1$ mA/cm ²	91
5.3	Zones de la courbe J-V où les paramètres initiaux des composants (R_p , D , R_{bulk}) sont extraits	93
5.4	Modélisation comportementale analogique du circuit équivalent	95
5.5	Exemple d'ajustement de courbe J-V pour \mathcal{A}_{Al} ; (à gauche) échelle linéaire, (à droite) échelle logarithmique. Motifs carrés : mesures expérimentales, ligne de points : courbe J-V simulée à partir des paramètres extraits initialement, pointillés : courbe J-V optimisée, tirets-points avec losange : caractéristique de R_{bulk} , traits pleins avec triangle : caractéristique de la diode D	95
5.6	Variations du paramètre K pour les 14 structures ; en trait plein (rouge) la moyenne arithmétique de K	97

5.7	Courbes expérimentales J-V en échelle linéaire pour les structures Rpr.1, Rpr.2, Rpr.3 et Rpr.4. L'encart montre le même résultat en échelle logarithmique	97
5.8	Variation du paramètre K (trait plein) et V_{bulk} à 10 mA/cm^2 (pointillés) en fonction des épaisseurs des couches organiques	98
5.9	Exemple de caractéristique $J(V)=f(T)$ pour \mathcal{A}_{ITO}	99
5.10	Linéarité de $V=f(T)$ pour $J=1, 50, 500, 2000, 7000 \text{ mA/cm}^2$ pour la structure α_G	99
5.11	$ s =f(J)$ en échelle logarithmique pour les structures β_B et δ_B , l'encart montre le même résultat en échelle linéaire ; influence de l'épaisseur de EML	100
5.12	(à gauche) $ s =f(J)$ en échelle linéaire pour les structures α_R et β_R : influence de l'épaisseur de HBL ; (à droite) $ s =f(J)$ en échelle linéaire pour les structures γ_B et δ_B : influence de l'épaisseur de EBL	101
5.13	$ s =f(J)$ en échelle logarithmique pour une diode silicium 1N4148	101
5.14	$K=f(T)$ est une exponentielle croissante, $m=f(T)$ décroît linéairement. La barre d'erreur en X a été fixée à $\pm 5^\circ\text{C}$	102
5.15	Linéarité de $V_{bulk}=f(T)$ pour $J=10 \text{ mA/cm}^2$, $V_{inj}=V_{bi}+V_D$ est quasi constant avec T, $V_{tot} = V_{inj} + V_{bulk}$. La barre d'erreur en X a été fixée à $\pm 5^\circ\text{C}$	103
5.16	Variation du paramètre K pour les 7 structures de type \mathcal{A}_{Al} étudiées, correspondant aux différents couples de dopage (n,p)	104
5.17	Schéma de la structure constituée de matrices de pixels	105
5.18	(à gauche) comparaison des caractéristiques J-V entre diode et matrice; (à droite) comparaison de l'efficacité entre diode et matrice	105
5.19	Schéma du courant de pixel et du courant latéral au bord d'un pixel	106
5.20	Modèle proposé pour simuler les effets de bords dans des structures de matrices de pixels	107
5.21	Dimensions des zones représentées par les composants. Les pointillés localisent les composants OLEDs parasites	108
5.22	Efficacité simulée d'une matrice pour différentes valeurs de résistance R_* de la couche dopée p : $R_*=100 \text{ M}\Omega$, $1 \text{ G}\Omega$ et $10 \text{ G}\Omega$	108
5.23	Circuit équivalent en régime AC : V_0 est la tension continue de fonctionnement et $v(t)$ est l'amplitude des petits signaux	109
5.24	Parties réelle $\Re(Z)$ et imaginaire $\Im(Z)$ de l'impédance complexe Z en fonction de la pulsation de la tension modulée pour une structure de type \mathcal{A}_{Al}	111
5.25	Modèle équivalent complet	111

Table des matières

Remerciements	i
Abréviations, acronymes et notations	iii
Table des figures	ix
Introduction	1
I État de l'art de la physique des semiconducteurs organiques (SCO) et de la modélisation électrique des OLEDs	7
1 Physique des SCO : éléments théoriques	9
1.1 Structure électronique des SCO	9
1.1.1 Molécules conjuguées	9
1.1.2 Amorphicité	10
1.2 Injection des charges	11
1.2.1 Interface métal/organique	11
1.2.1.1 Règles de Mott-Schottky (M-S)	11
1.2.1.2 Dipôle interfacial	13
1.2.1.3 Modèle de Richardson-Schottky (R-S) : émission thermo- ionique assistée par le champ	14
1.2.1.4 Effet tunnel	15
1.2.1.5 Modèle de Davids <i>et al.</i>	15
1.2.2 Dopage électrique	16
1.2.2.1 Principe	17
1.2.2.2 Effets du dopage électrique dans les OLEDs	18
1.2.3 Interface organique/organique (IOO)	18
1.2.3.1 Problématique de l'alignement des niveaux énergétiques	18
1.2.3.2 Modèles quantitatifs pour les IOO	19
1.2.4 Modèle d'injection basé sur le saut	19
1.3 Transport des charges	20
1.3.1 Notion de charge d'espace	21
1.3.1.1 Courants limités par la charge d'espace (SCLC)	21
1.3.1.2 Courants limités par les charges piégées (TCLC)	22
1.3.2 Formalisme des courants de conduction/diffusion	23
1.3.2.1 Distribution statistique des charges libres (n,p)	25

1.3.2.2	Relation d'Einstein généralisée pour les coefficients de diffusion (D_n, D_p)	26
1.3.3	Conduction par piègeages multiples	27
1.3.3.1	Notion de piège électronique pour les organiques	27
1.3.3.2	Modélisation des pièges	28
1.3.4	Conduction par sauts	28
1.3.4.1	Modèle du désordre gaussien (GDM)	29
1.3.4.2	Modèle du désordre corrélé (CDM)	30
1.3.4.3	Modèle du mouvement brownien	31
1.3.4.4	Notion de température effective	31
1.3.4.5	Concept d'énergie de transport effectif	32
1.4	Recombinaison des charges	33
1.4.1	Notion d'exciton	33
1.4.2	Modèle de Langevin	33
1.4.3	Modèle de Shockley-Read-Hall (SRH)	34
1.4.4	Recombinaison aux interfaces, cas des hétérojonctions <i>p-i-n</i>	34
1.5	Fluorescence et phosphorescence	34
1.5.1	Transfert triplet-triplet	36
1.5.2	Transfert singulet-singulet	36
1.5.3	Transferts triplet-singulet et singulet-triplet	37
1.5.4	Conversion inter-systèmes (ISC)	37
1.5.5	Annihilation triplet-triplet (T-T)	37
1.5.6	Processus d'extinction (<i>quenching</i>)	37
1.6	Couplage optique de sortie	38
1.6.1	Problématique de l'extraction de lumière	38
1.6.2	Mécanismes interférentiels (modèles ondulatoires)	39
1.6.2.1	Modèle du dipôle électrique	39
1.6.2.2	Matrices de diffusion	39
1.6.2.3	Application aux OLEDs multicouches	40
1.6.3	Émission spontanée en microcavité (modèles quantiques)	40
1.6.3.1	Couplage faible exciton-photon : effet Purcell	41
1.6.3.2	Couplage fort exciton-photon : notion de polariton	41
1.7	Conclusion chapitre 1	43
	Bibliographie chapitre 1	43
2	État de l'art de la modélisation électrique des OLEDs	49
2.1	Modèles continus de bandes d'énergie	49
2.1.1	Applications : structures modélisées	49
2.1.1.1	Structures monocouches	50
2.1.1.2	Structures multicouches	51
2.1.2	Modèles de transport incluant la modélisation optique	52
2.1.3	Simulateurs disponibles commercialement	53
2.1.4	Modèles de transport incluant la conduction par sauts	54
2.1.5	Modèles numériques alternatifs	54
2.2	Modèles phénoménologiques	55
2.2.1	Historique	56

2.2.2	Application aux OLEDs	56
2.3	Conclusion chapitre 2	59
Bibliographie chapitre 2		60
II Modélisation et simulation d’OLEDs multicouches dopées		63
3	Structures expérimentales étudiées	65
3.1	OLEDs multicouches dopées	65
3.1.1	Modules de test	66
3.1.2	Substrat	67
3.1.2.1	Si/SiO ₂ /Al	67
3.1.2.2	Verre/ITO	67
3.1.2.3	Traitement de surface	67
3.1.3	Empilement des couches organiques	67
3.1.3.1	Couches de transport dopées (ETL*,HTL*)	68
3.1.3.2	Couches de blocage (EBL,HBL)	68
3.1.3.3	Couche émissive (EML)	68
3.1.4	Électrode supérieure (cathode)	68
3.1.5	Encapsulation	69
3.1.6	Notation des structures	69
3.2	Méthodes de caractérisation	69
3.2.1	Mesures Intensité-Tension-Luminance (J-V-L)	69
3.2.1.1	Banc de test	69
3.2.1.2	Erreurs de mesure	70
3.2.2	Mesures J-V-L en mode pulsé	71
3.2.2.1	Banc de test	72
3.2.2.2	Mesures en température	72
3.3	Conclusion chapitre 3	72
Bibliographie chapitre 3		73
4	Modèle continu de bandes d’énergie	75
4.1	Simulateur technologique et électrique ATLAS	75
4.1.1	Environnement	75
4.1.2	Méthode des éléments finis	76
4.2	Modélisation physique	77
4.2.1	Équations de base	77
4.2.2	Statistique des porteurs de charge	78
4.2.3	Relation d’Einstein	78
4.2.4	Recombinaisons	78
4.2.5	Conditions aux limites	79
4.2.6	Modélisation du désordre	79
4.2.7	Piégeage	79
4.2.8	Diagramme énergétique de la structure	80
4.3	Résultats et discussion	80

4.3.1	Extraction des paramètres	81
4.3.2	Caractéristiques électriques obtenues par simulation	82
4.3.2.1	Courbes J-V	82
4.3.2.2	Profil du champ électrique et du potentiel	83
4.3.2.3	Distribution de la concentration des porteurs de charge	84
4.3.3	Influence de la nanostructuration de l'anode, simulation 2D	84
4.3.3.1	Structure étudiée	85
4.3.3.2	Influence de la longueur des plots	85
4.3.3.3	Influence du pas du réseau	86
4.3.3.4	Discussion	87
4.4	Conclusion chapitre 4	87
Bibliographie chapitre 4		87
5	Modèle phénoménologique : approche « composants »	89
5.1	Présentation du modèle	89
5.1.1	Composants physiques (V_{bi}, D) relatifs à l'injection des charges	89
5.1.2	Composant physique (R_{bulk}) relatif au transport des charges	90
5.1.3	Composants physiques (R_p, R_s) relatifs aux courants de fuite et à la résistance d'accès	92
5.2	Méthode de simulation	93
5.2.1	Extraction initiale de paramètres	93
5.2.2	Construction de la courbe simulée	93
5.2.3	Optimisation des paramètres d'ajustement	94
5.2.4	Compatibilité SPICE	94
5.3	Résultats et discussion	94
5.3.1	Exemple d'ajustement de courbe J-V	94
5.3.1.1	Région basse tension	94
5.3.1.2	Région haute tension	96
5.3.1.3	Erreur relative de l'ajustement de courbes	96
5.3.2	Reproductibilité des mesures	96
5.3.3	Influence de l'épaisseur des couches organiques	98
5.3.4	Influence du stress en température et en densité de courant	98
5.3.4.1	Caractéristiques $J(V)=f(T)$	99
5.3.4.2	Linéarité de $V=f(T)$	99
5.3.4.3	Pente $ s =f(J)$	100
5.3.4.4	Variations des paramètres du modèle composants en fonction de la température	102
5.3.5	Etude du dopage électrique	104
5.3.6	Effets de la miniaturisation des pixels	104
5.3.6.1	Structure étudiée	105
5.3.6.2	Modélisation des effets de bord	106
5.3.6.3	Résultats	107
5.3.7	Mode dynamique	109
5.3.7.1	Circuit équivalent en régime AC petits signaux	109
5.3.7.2	Mesures d'impédance complexe	110
5.3.7.3	Comportement en mode transitoire grands signaux	111

5.4 Conclusion chapitre 5	112
Bibliographie chapitre 5	112
Conclusion générale	115
Annexes	117
A Résolution analytique des mécanismes de charge d'espace	I
A.1 Loi de Mott-Gurney	I
A.1.1 Hypothèses	I
A.1.2 Convention de signe	I
A.1.3 Résolution	I
A.2 TCLC	II
A.2.1 Hypothèses	II
A.2.2 Convention de signe	II
A.2.3 Résolution	II
B Codes sources	V
B.1 ATLAS	V
B.2 MATLAB	IX
Index	XXXV

Introduction

« Il est très malaisé de parler beaucoup sans dire quelque chose de trop. »

Louis XIV. Extrait de *Instructions pour le Dauphin*.

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

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

Historique

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

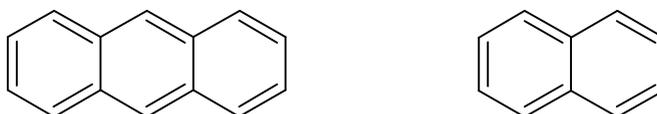


Figure 1 – Molécules d'anthracène (à gauche) et de naphthalène (à droite) étudiées par Koenigsberger et Schilling en 1910

Une découverte importante a lieu au début des années 1960 lorsque Pope *et al.* met en évidence l'électroluminescence dans des cristaux d'anthracène [2] *i.e.* une émission lumineuse lors de l'application d'un champ électrique externe. Ces premiers dispositifs électroluminescents organiques n'ont pas connu d'utilisation pratique car la tension de fonctionnement atteignait plusieurs centaines de volts, avec une efficacité lumineuse très faible.

En ce qui concerne les polymères, en 1977, une étape fondamentale est franchie lorsque Shirakawa, MacDiarmid et Heeger mesurent une conductivité électrique im-

portante en dopant du polyacétylène [3], *cf.* figure 2. Cette découverte des propriétés semi-conductrices de polymères organiques leur a valu le prix Nobel de Chimie en 2000.

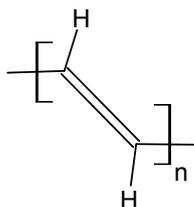


Figure 2 – Le polymère polyacétylène à l'origine des polymères conducteurs

Les étapes décisives ont lieu à la fin des années 80. D'une part, C. W. Tang et S. A. Van Slyke de la société Eastman Kodak utilisent la petite molécule Alq_3 (*cf.* figure 3) dans une hétérostructure p-n [4]. D'autre part, Burroughes *et al.* réalisent quant à eux les premiers dispositifs électroluminescents avec un polymère conjugué¹ [5], le PPV (voir figure 3).

Ces premières diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), avec des tensions de fonctionnement faibles et des efficacités lumineuses assez élevées, ont permis d'envisager des applications commerciales potentielles, tout d'abord dans les afficheurs puis plus récemment dans l'éclairage.

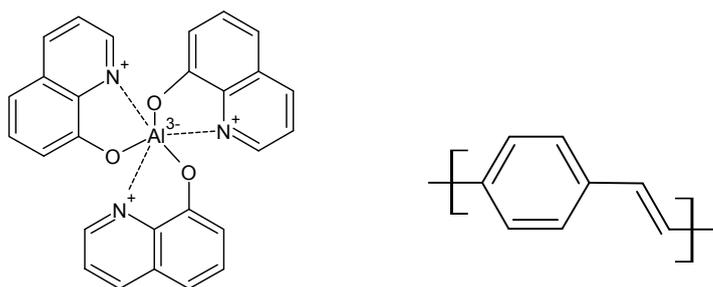


Figure 3 – à gauche la molécule Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (Alq_3) ; à droite le polymère poly(p-phenylene vinylène) (PPV)

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

1. alternance de liaisons simples et doubles C-C

Principe de fonctionnement des OLEDs

Le fonctionnement des OLEDs repose sur le phénomène d'électroluminescence. En présence d'un champ électrique obtenu en appliquant une tension entre deux électrodes, les semi-conducteurs organiques peuvent émettre des photons. La différence de potentiel entre les électrodes permet d'injecter et de transporter des charges positives et négatives dans les couches organiques. La recombinaison de ces charges conduit à la création et à l'émission de photons à travers un substrat transparent (*cf.* figure 4). L'étude approfondie de ces mécanismes physiques est effectuée au chapitre 1, dans la partie I du manuscrit.

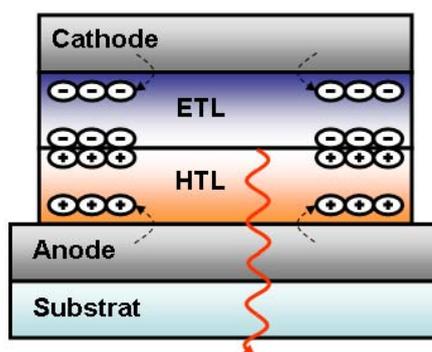


Figure 4 – Principe de fonctionnement d'une OLED

Contexte

Le marché mondial des OLEDs

L'application principale de la technologie OLED est l'affichage pour les écrans plats. Le marché des écrans plats est en expansion ces dernières années et a atteint plus de 80 milliards de \$ en 2006 et 2007 avec plus de 80 % du marché occupé par la technologie LCD [6]. La répartition des applications dans ce marché est illustrée figure 5 [6].

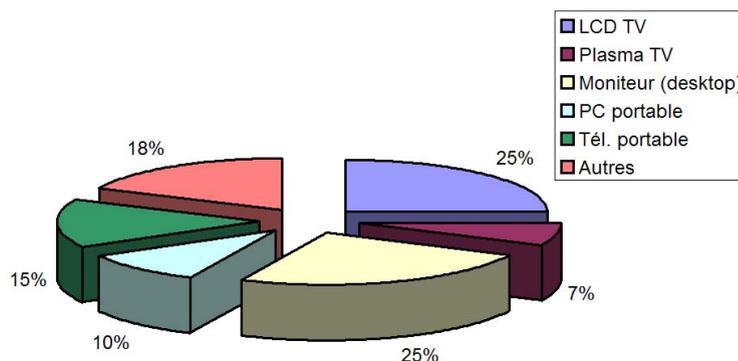


Figure 5 – Répartition des applications dans le marché des écrans plats (2005-2006)

La moitié du marché concerne les téléviseurs LCD et les moniteurs d'ordinateurs de bureau ; les moniteurs d'ordinateurs portables et les écrans des téléphones portables constituent 1/4 du marché.

Face à la technologie LCD dominante, la technologie OLED, émergente, prend environ 5% des parts de marché des écrans plats. La répartition des applications et les prévisions du marché pour la technologie OLED sont représentées figure 6 [7].

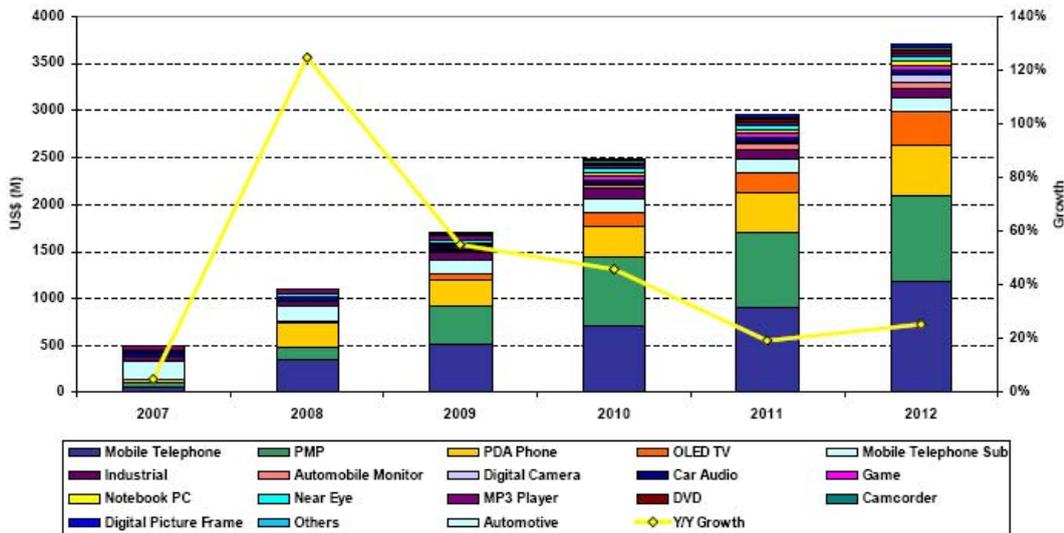


Figure 6 – Répartition des applications et prévision du marché des écrans plats pour la technologie OLED

En 2007, les écrans secondaires des téléphones portables étaient l'application principale. Les prévisions de marché montrent que les écrans principaux des téléphones portables, les lecteurs audio/video portables (PMP) et les PDA devraient être, à court terme, les applications principales du marché OLED.

Un autre marché potentiel pour la technologie OLED est celui de l'éclairage (lampes et installations fixes), de l'ordre de 100 milliards de \$ en 2006 [8]. Les différentes technologies existantes sont regroupées dans l'organigramme de la figure 7. Le marché est dominé par les lampes fluorescentes compactes pour l'éclairage résidentiel et par les LEDs inorganiques pour l'éclairage automobile, les panneaux de signalisation ou le rétro-éclairage LCD.

Pour le moment, la technologie OLED n'a pas encore pénétré ce marché. Les applications principales susceptibles d'émerger dans les 5 prochaines années sont le rétro-éclairage LCD et l'éclairage architectural [9].

Cadre des travaux du doctorat

Le contexte initial était le développement de briques technologiques de simulation pour 2 applications principales :

- afficheurs pour écrans plats de type PMP
- éclairage architectural

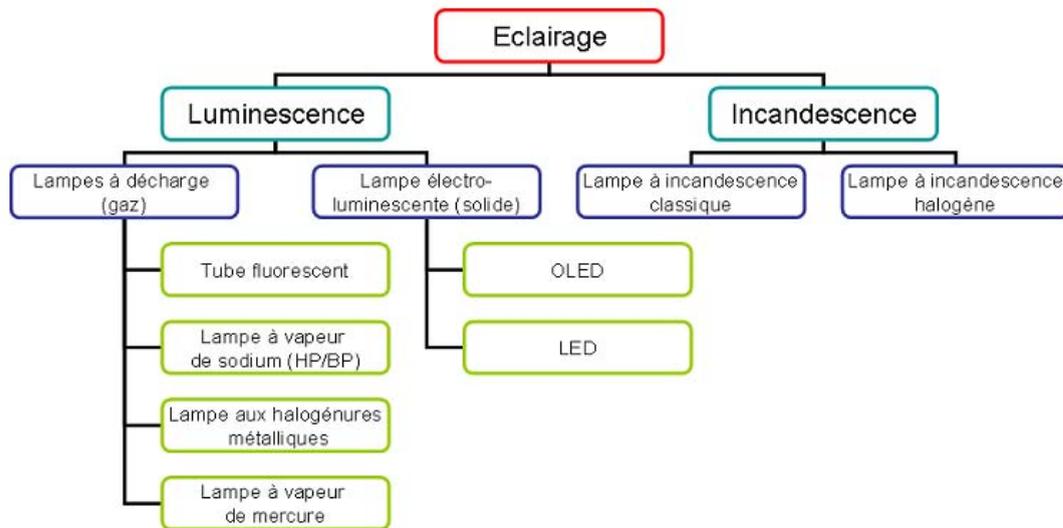


Figure 7 – Technologies existantes utilisées comme sources de lumière

Ce contexte a évolué pour se diriger vers la fabrication de micro-afficheurs.

Problématique et objectifs du doctorat

Le développement de dispositifs OLED pour les afficheurs ou l'éclairage repose généralement sur une approche expérimentale où les nouvelles idées sont testées sur des dispositifs réels. La phase d'optimisation nécessite alors de passer en revue tous les paramètres clés qui sont susceptibles d'influencer les performances du dispositif. L'une des solutions est de procéder à une série d'expériences pour analyser ces paramètres mais les essais peuvent s'avérer longs et coûteux, en particulier les matériaux et l'instrumentation.

Le principe d'un modèle est de remplacer un système complexe en un objet simple reproduisant ses aspects ou comportements principaux. En l'occurrence, le système complexe est le dispositif OLED multicouche et son comportement principal se manifeste par les caractéristiques électro-optiques Intensité-Tension-Luminance, notées J-V-L. Face à l'ampleur de cette thématique, les efforts se sont concentrés sur la modélisation des caractéristiques électriques J-V. Les objectifs d'une modélisation électrique sont donc multiples :

- améliorer la compréhension physique des résultats expérimentaux c'est-à-dire reproduire et prédire les courbes J-V
- améliorer les performances des structures (tension de fonctionnement faible, efficacité lumineuse, intégration de nouveaux matériaux)
- limiter le nombre d'échantillons à réaliser
- contrôler à terme la qualité d'une production (reproductibilité, détection des dérives par exemple)

La **partie I** du manuscrit est un état de l'art succinct de la physique des SCO et de la modélisation électrique des OLEDs :

- le *chapitre 1* est un aperçu des connaissances (concepts et théories) permettant la description des 4 principales étapes de l'électroluminescence :
 1. l'injection des charges
 2. le transport des charges
 3. la recombinaison des charges
 4. l'extraction de lumière
- le *chapitre 2* traite des principaux modèles qui ont été développés dans la littérature pour simuler des structures complètes d'OLEDs en utilisant les éléments théoriques des SCO développés au chapitre précédent

La **partie II** du manuscrit est consacrée aux travaux de modélisation et aux simulations d'OLEDs multicouches dopées réalisés durant le doctorat.

- le *chapitre 3* décrit les 2 principaux types d'architectures étudiées et les méthodes de caractérisation électro-optiques utilisées
- le *chapitre 4* aborde les modèles continus de bandes d'énergie via l'utilisation du simulateur technologique et électrique ATLAS² par éléments finis 2D
- le *chapitre 5* expose une modélisation compacte avec une approche phénoménologique de type « composants »

Bibliographie

- [1] J. Koenigsberger et K. Schilling, « On the conduction of electricity in solid elements and compounds », *Ann. Physik*, **32**, 179, (1910).
- [2] M. Pope, H. P. Kallmann et P. Magnante, « Electroluminescence in organic crystals », *J. Chem. Phys.*, **38**, (1963), 2042–2043.
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau *et al.*, « Electrical conductivity in doped polyacetylene », *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 17, (1977), 1098–1101.
- [4] C. W. Tang et S. A. V. Slyke, « Organic electroluminescent diodes », *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 12, (1987).
- [5] J. Burroughes, D. Bradley, A. Brown *et al.*, « Light-emitting diodes based on conjugated polymers », *Nature*, **347**, 11, (1990), 539–541.
- [6] Rapport technique, DisplaySearch, (01/2007).
- [7] Rapport technique, OLED Emitter, (04/2008).
- [8] Rapport technique, Freedomia Group, Inc, (2006).
- [9] Rapport technique, NanoMarkets, (09/2008).

2. de la société Silvaco®, http://www.silvaco.com/products/device_simulation/atlas.html

Première partie

État de l'art de la physique des semiconducteurs organiques (SCO) et de la modélisation électrique des OLEDs

Chapitre 1

Physique des SCO : éléments théoriques

« Il ne faut pas beaucoup d'esprit pour montrer ce qu'on sait; mais il en faut infiniment pour enseigner ce qu'on ignore. »

Montesquieu. Extrait de *Lettres Persanes*.

Dans ce chapitre, nous allons donner un aperçu des différentes théories qui ont été formulées sur la physique des SCO et plus spécifiquement dans le cas de l'utilisation des petites molécules. Nous rappellerons tout d'abord la structure électronique des SCO puis les différents mécanismes de l'injection, du transport et de la recombinaison des charges.

1.1 Structure électronique des SCO

1.1.1 Molécules conjuguées

Dans les deux classes de semiconducteurs organiques (petites molécules et polymères), ceux-ci ont en commun un système d'électrons π conjugués. Ce système d'électrons π est formé par des orbitales p_z entre des atomes de carbone hybride sp^2 (combinaison linéaire des orbitales $2s$, $2p_x$ et $2p_y$), comme le montre la figure 1.1.

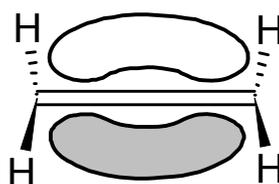


Figure 1.1 – Représentation des orbitales de la molécule d'éthylène

Le recouvrement des orbitales sp^2 donne une liaison forte de type σ tandis que les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques $2p_z$ donnent les orbitales moléculaires

π (orbitale liante occupée) et π^* (orbitale anti-liante inoccupée), cf. figure 1.2. Pour les organiques, on parle respectivement d'orbitales HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

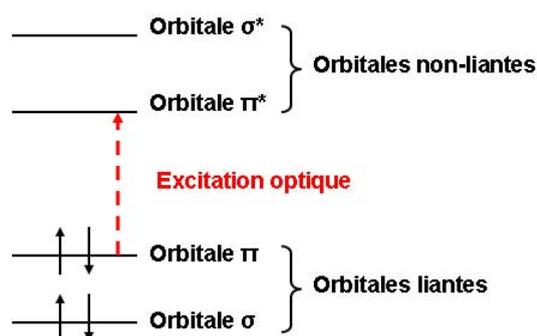


Figure 1.2 – Niveaux énergétiques d'une molécule conjuguée π

Lorsqu'une molécule possède une alternance de liaison simples et doubles, celle-ci est conjuguée. Les électrons π (*i.e.* dans l'orbitale moléculaire π) sont fortement délocalisés. Les barrières entre sites sont ainsi diminuées et les électrons π peuvent se déplacer d'un site à l'autre, expliquant ainsi les propriétés conductrices de ces matériaux. Cependant, ce système d'électrons π ne s'étend pas dans tout le matériau de manière périodique, cf. section 1.1.2.

1.1.2 Amorphicité

L'immense majorité des organiques utilisés dans les OLEDs (polymères ou petites molécules) se comportent comme des SC amorphes¹. De par ce désordre structural, il n'existe pas d'états d'énergie délocalisés étendus². Le transport des charges n'est donc pas un mouvement cohérent dans des bandes d'énergie parfaitement définies. On ne peut donc pas appliquer directement la théorie des SC inorganiques cristallins. Le transport des charges est plutôt un procédé aléatoire de sauts entre états énergétiques localisés, se faisant par effet tunnel assisté par les phonons.

S'il existe un certain ordre dans le matériau organique, les orbitales π se recouvrent sur une grande distance et les niveaux d'énergie se regroupent en bandes (bande de conduction et bande de valence, comme pour les SC cristallins). Une des spécificités des SCO est leur possibilité de se déformer lorsqu'une charge est ajoutée. Cette déformation permet d'atteindre une configuration plus favorable sur le plan énergétique, et ainsi de piéger la charge. L'association de la charge et de la déformation locale est appelée *polaron*. D'un point de vue énergétique, la formation d'un polaron est équivalente à la création de niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite. Les effets polaroniques seront négligés par la suite, car nous nous intéressons uniquement au cas des

1. certains organiques sont sous forme cristalline comme les molécules de pentacène et d'anthracène

2. en d'autres termes un faible recouvrement orbitalaire

petites molécules. Le formalisme du polaron est en effet plutôt associé aux polymères conducteurs ou aux cristaux moléculaires car le couplage aux phonons est fort à cause de la présence d'une certaine périodicité inter-chaînes.

1.2 Injection des charges

L'objectif est de décrire l'injection des porteurs de charge aux interfaces électro-organique et aux interfaces organique/organique. Le choix des interfaces est très important pour les performances des dispositifs car il détermine les courants majoritaires et minoritaires et donc le taux de recombinaison et l'efficacité dans les structures OLED.

1.2.1 Interface métal/organique

Nous allons tout d'abord rappeler les caractéristiques du modèle Mott-Schottky (M-S), validé pour l'interface métal/SC inorganique et qui a été le premier modèle utilisé dans les années 90 pour étudier le contact métal/SCO. Ensuite, nous aborderons les théories plus récentes qui ont démontré que les hypothèses de M-S étaient invalides, mettant en évidence la présence d'un dipôle interfacial. Enfin, nous donnerons un aperçu des différents modèles quantitatifs permettant de décrire l'émission de charges à travers l'interface métal/organique.

1.2.1.1 Règles de Mott-Schottky (M-S)

Les règles de M-S utilisées pour les contacts métal/inorganique ont été pendant longtemps le modèle de référence pour les contacts métal/organique. Lorsqu'un SCO et un métal sont isolés, les diagrammes énergétiques sont alignés avec le niveau du vide. Lors de la mise en contact, le modèle M-S suppose :

- (i) un alignement du niveau du vide à l'interface, représenté figure 1.3 (source [1])
- (ii) une courbure de bande dans la couche de charge d'espace afin d'aligner les niveaux de Fermi (E_F), représentée figure 1.4 (source [1])

Avec la courbure de bande, l'alignement des niveaux de Fermi est un concept fondamental dans le modèle M-S. On fait ainsi l'hypothèse d'un état d'équilibre thermique pour lequel E_F est constant dans le système. Sous cette hypothèse, le potentiel de diffusion V_{bi} (*built-in voltage*) qui correspond à l'écart de tension dans la couche de charge d'espace est égal à la différence entre les travaux de sortie : $qV_{bi} = |\Phi_m - \Phi_{org}|$. Les barrières d'injection pour les porteurs (Φ_n pour les électrons, Φ_p pour les trous) sont ainsi définies par :

$$\Phi_p = I - \Phi_m \quad (1.1)$$

$$\Phi_n = \Phi_m - AE = E_g - \Phi_p \quad (1.2)$$

où :

- I est l'énergie d'ionisation
- AE est l'affinité électronique
- E_g est l'énergie de la bande interdite
- Φ_m est le travail de sortie du métal

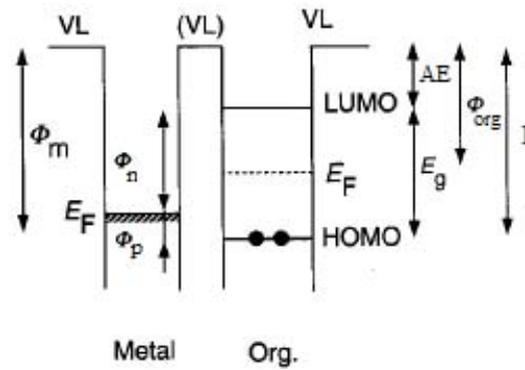


Figure 1.3 – Représentation schématique de l'alignement des niveaux du vide (VL). Φ_n et Φ_p sont les barrières d'injection pour les électrons et les trous, Φ_m est le travail de sortie du métal, I est l'énergie d'ionisation, AE est l'affinité électronique et Φ_{orgE} est le travail de sortie de l'organique

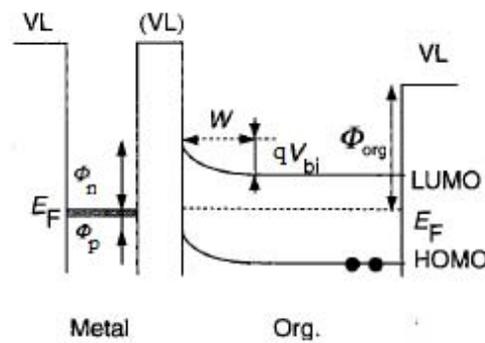


Figure 1.4 – Diagramme énergétique de l'interface avec courbure de bande. Les niveaux énergétiques sont courbés par la redistribution des charges dans la couche organique afin d'atteindre l'équilibre avec l'alignement des niveaux de Fermi. Il en résulte la création d'un potentiel de diffusion (V_{bi}) dans la couche de diffusion de longueur W

1.2.1.2 Dipôle interfacial

Le modèle M-S a été utilisé pendant très longtemps pour discuter des interfaces métal/organique. Concernant l'hypothèse (i), des études de spectroscopie de photoémission ont montré que l'alignement du niveau du vide n'existe pas dans la plupart des interfaces métal/organique à cause de la formation d'un dipôle interfacial (cf. figure 1.5, source [1]) qui induit un décalage Δ du niveau du vide (par ex. [2]). Donc la hauteur de barrière du modèle M-S doit tenir compte de Δ ; ainsi $qV_{bi} = |\Phi_m + \Delta - \Phi_{org}|$. Les barrières d'injection pour les porteurs de charges deviennent :

$$\Phi_p = I - \Phi_m - \Delta \quad (1.3)$$

$$\Phi_n = \Phi_m - AE + \Delta = E_g - \Phi_p \quad (1.4)$$

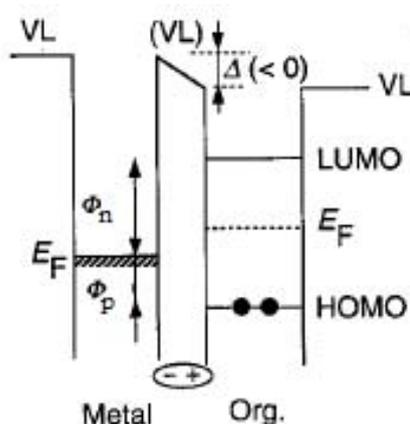


Figure 1.5 – Diagramme énergétique de l'interface avec un décalage Δ du niveau du vide (VL) dû à la formation d'un dipôle. Dans le cas représenté, le côté organique est chargé positivement, permettant une injection d'électrons plus aisée et rendant Δ négatif

L'origine du dipôle interfacial reste controversée ; plusieurs hypothèses ont été émises [1] :

- transfert de charges
- force miroir
- réarrangement surfacique
- interaction chimique
- état interfacial
- dipôle permanent
- répulsion de Pauli (« Cushion » effect)

Pour ce qui est de l'hypothèse (ii), l'alignement des niveaux de Fermi par courbure de bande représentée figure 1.6 (source [1]) est seulement possible s'il existe un nombre suffisant de porteurs de charge libres [1], condition remplie si la couche organique est suffisamment épaisse ou possède de bonnes propriétés semi-conductrices. Ishii *et al.* ont démontré que certaines interfaces métal/organique ne pouvaient atteindre l'équilibre thermodynamique et qu'ainsi l'alignement des niveaux de Fermi et la courbure de bande n'étaient pas systématiquement vérifiés [3].

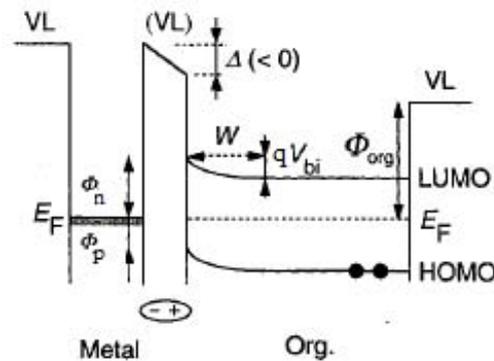


Figure 1.6 – Diagramme énergétique de l'interface avec courbure de bande et présence d'un dipôle interfacial

1.2.1.3 Modèle de Richardson-Schottky (R-S) : émission thermoionique assistée par le champ

Les premiers travaux sur la modélisation de l'injection d'électrons par *émission thermoionique* (à une température T) de la surface d'un métal dans le vide sont issus de Richardson et Dushman au début du XX^e siècle ([4] et [5]). Le courant émis a la forme suivante :

$$J_R = AT^2 \exp \left[-\frac{W}{k_B T} \right] \text{ avec } A = \frac{qm_e k_B^2}{2\pi^2 \hbar^3} \quad (1.5)$$

où :

- A est la constante de Richardson
- $W = \Phi_m$ est le travail de sortie du métal
- m_e est la masse de l'électron libre
- k_B est la constante de Boltzmann
- \hbar est la constante réduite de Planck
- q est la charge électronique élémentaire
- T est la température

Ce résultat peut être généralisé à l'injection d'un métal vers un SC cristallin car comme dans le vide, les électrons se propagent librement. Pour cela, on substitue la masse de l'électron libre m par une masse effective m^* . La constante de Richardson devient la constante effective de Richardson A^* et l'on ajuste également le travail de sortie afin de tenir compte de l'affinité électronique AE du SC cristallin, $W = \Phi_m - AE$. Malheureusement, en l'espèce, ce calcul n'est pas approprié pour les SCO amorphes car les états électroniques sont fortement localisés et le transport de charges n'est pas un mouvement balistique.

Afin d'améliorer la représentation physique, Bethe a considéré l'influence de l'effet Schottky et de l'application d'un champ électrique F sur l'émission thermoionique [6]. L'effet Schottky est la diminution de la hauteur de la barrière provoquée par l'effet de la force image en présence d'un champ électrique. Lorsqu'un électron est extrait du

métal, il induit une charge positive à l'intérieur du métal que l'on appelle charge image. L'équation de l'émission thermoionique devient :

$$J_{R-S} = A^* \exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right) \exp\sqrt{f} \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (1.6)$$

avec $f = \frac{q^3 F}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B^2 T^2}$ et $W = \Phi_m - AE$

Le second terme exponentiel décrit l'effet Schottky tandis que le dernier terme exponentiel tient compte de la tension appliquée. On parle d'émission thermoionique assistée par le champ.

1.2.1.4 Effet tunnel

Fowler et Nordheim (F-N) ont étudié l'injection d'un porteur de charge par *effet tunnel* à travers une barrière de potentiel triangulaire [7] en présence d'un champ électrique élevé. L'effet de la force image et de la contribution des porteurs chauds sont négligés. La densité de courant à travers l'interface métal/SC est donnée par la relation :

$$j_{F-N}(F) = CF^2 \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m^*}W^{3/2}}{3\hbar qF}\right] \text{ avec } C = \frac{q^3}{16\pi^2\hbar W} \quad (1.7)$$

où :

- F est le champ électrique à l'interface
- m^* est la masse effective du porteur de charge dans le SC
- q est la charge élémentaire de l'électron
- \hbar est la constante de Planck réduite
- W est la hauteur de barrière

Dans le cas des électrons, la densité de courant est calculée avec $W = \Phi_m^{cathode} - AE$; pour les trous $W = I - \Phi_m^{anode}$ où :

- W est le travail de sortie de l'électrode
- AE est l'affinité électronique du SC
- I est l'énergie de ionisation du SC

1.2.1.5 Modèle de Davids *et al.*

Le modèle le plus couramment utilisé pour modéliser le contact métal/organique a été développé par Davids *et al.* [8]. Ce modèle considère 3 composantes pour le courant émis par le contact, illustré figure 1.7.

En plus du courant par effet tunnel et par émission thermoionique décrit dans les sections précédentes, il existe un courant de recombinaisons à l'interface qui va du SC vers le métal (J_{back}). J_{back} est proportionnel à la concentration des porteurs à l'interface. Si l'on prend l'exemple des trous :

$$J_{back} = \frac{A^* T^2}{N} p(L) \quad (1.8)$$

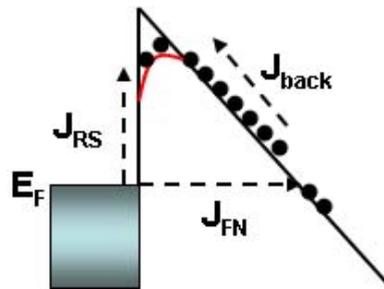


Figure 1.7 – Illustration du modèle de Davids *et al.*. La diminution de barrière par effet Schottky est représentée en rouge, E_F est le niveau de Fermi du métal, J_{R-S} est l'émission thermoionique Richardson-Schottky, J_{F-N} est l'émission par effet tunnel de Fowler-Nordheim et J_{back} est le courant de recombinaison à l'interface du SC vers le métal

où A^* est la constante effective de Richardson, N est la densité d'états, $p(L)$ est la concentration de trous en L (longueur du dispositif)

Le courant émis s'écrit donc :

$$J = J_{R-S} + J_{F-N} - J_{back} \quad (1.9)$$

1.2.2 Dopage électrique

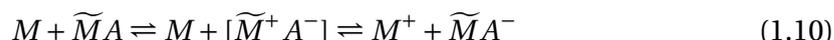
Comme la plupart des petites molécules possèdent des mobilités assez faibles de par leur structure électronique, le dopage apparaît intéressant afin d'augmenter leur conductivité. On utilisera le terme *dopage* emprunté aux SC cristallins bien qu'il ne s'agisse pas de l'introduction d'impuretés mais plutôt d'un mélange entre une petite molécule (matrice) et un autre composé en faible pourcentage massique (dopant de type donneur -n- ou accepteur -p-).

Le dopage électrique de petites molécules a été peu tenté avant le début des années 2000 pour différentes raisons [9] :

1. Les molécules à système d'électrons π conjugués, sont pour la plupart intrinsèques *i.e.* sans porteurs de charges libres. Néanmoins, la plupart des petites molécules ont une mobilité plus importante pour un type de porteur (électron, trou). Cela peut être dû aux impuretés ou à des défauts structuraux. La conception de dispositifs OLED est ainsi possible en choisissant un matériau transporteur d'électrons ou de trous
2. Le dopage de couches organiques en ajoutant des atomes ou des gaz mène généralement à des couches instables à cause d'une diffusion aisée pour le dopant
3. Le choix d'un système matrice/dopant moléculaire efficace est très dépendant des procédés de fabrication. La prédiction de l'efficacité du dopage n'est pas possible à partir uniquement des niveaux énergétiques de la matrice et du dopant

1.2.2.1 Principe

D'un point de vue chimique, l'exemple du dopage p d'une molécule de la matrice M (donnant un ou plusieurs électrons) avec un dopant A (de type accepteur) peut être décrit par la loi d'action des masses suivantes [9] :



où :

- M est une molécule aléatoire de la matrice
- \widetilde{M} est une molécule de la matrice près du dopant A

La première étape de la réaction est le transfert de charges initial décrivant le transfert d'un électron de la matrice vers l'accepteur le plus proche. L'état intermédiaire du transfert de charge $[\widetilde{M}^+ A^-]$ peut se dissocier en un état non-lié c'est-à-dire que la molécule \widetilde{M}^+ portant la charge positive est trop éloignée du dopant ionisé, avec ainsi une faible attraction coulombienne. Donc la charge positive peut se déplacer à travers la couche organique par saut et la densité de M^+ détermine la densité de trous libres à l'équilibre. Le dopage de la matrice M avec le dopant A est efficace si l'équilibre de la réaction 1.10 est privilégié de gauche à droite *i.e.* la densité de trous libres doit approcher la densité d'accepteurs A.

Dopage p Le dopage p des couches de transport de trous est obtenu en ajoutant de forts accepteurs d'électrons dans la matrice organique. Le dopage s'effectue par un transfert direct d'électrons entre le niveau HOMO de l'hôte et le niveau LUMO du dopant. La position des niveaux moléculaires (HOMO/LUMO) par rapport au niveau de Fermi du métal est contrôlée par les interactions métal/organique et est indépendante du dopage (alignement des niveaux de Fermi) [10].

En dopant du ZnPc avec du F₄-TCNQ (fort accepteur), Blochwitz *et al.* a notamment montré que le niveau de Fermi dans la couche ZnPc est décalé vers le niveau HOMO (de 0.6 eV) et une courbure de bande plus accentuée est observée [11], contrairement au cas non-dopé (figure 1.8, source [11]).

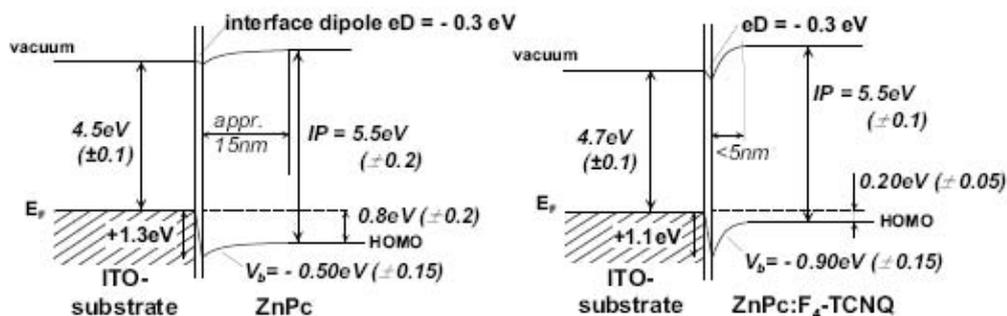


Figure 1.8 – Diagramme énergétique à partir de spectroscopie UPS/XPS montrant le niveau du vide, le niveau HOMO et le niveau de Fermi E_F du SCO ZnPc sur ITO ; à gauche ZnPc non dopé, à droite ZnPc dopé F₄-TCNQ

Dopage n Le dopage n est beaucoup plus difficile à réaliser que le dopage p car le niveau HOMO du dopant doit être plus important que le niveau LUMO de la matrice, ce qui rend ces matériaux extrêmement instables [12]. Une approche alternative est d'utiliser des métaux alcalins (Li, Cs) [12]. Contrairement au dopage moléculaire dont le rapport matrice/dopant (M/D) est de quelques pour cent, le M/D pour le dopage atomique est de l'ordre de 1 :1. La stabilité du dopage n avec les matériaux alcalins n'est pas encore entièrement résolue, avec notamment des problèmes de diffusion.

1.2.2.2 Effets du dopage électrique dans les OLEDs

L'utilisation de couches de transport dopées présente des avantages importants [13]. Tout d'abord, du fait de la conductivité importante, le champ électrique dans les couches de transport est très faible. La courbe intensité-tension J-V est déterminée par l'hétérojonction *p/n* et non par les courants limités par la charge d'espace dans les couches de transport ; J-V a ainsi des caractéristiques exponentielles. Par rapport à des couches non dopées, la rectification est améliorée (pente plus importante), ce qui est un avantage important pour certaines applications, comme l'adressage par matrice passive. D'autre part, la tension de fonctionnement des dispositifs est proche de l'énergie du photon $V = \frac{1}{q} \frac{hc}{\lambda}$, soit 2.5 V pour un émetteur vert.

Par ailleurs, un autre effet bénéfique du dopage électrique est la formation de contacts quasi-ohmiques malgré une différence de barrière d'injection entre le travail de sortie du métal et le niveau énergétique du SCO. Le dopage permet la création d'une fine barrière d'injection dans la couche de charge d'espace à travers laquelle les porteurs peuvent être injectés par effet tunnel.

1.2.3 Interface organique/organique (IOO)

La structure électronique des hétérojonctions organique/organique est très importante pour les structures multicouches. Ces hétérojonctions contrôlent le transport de charges entre les couches organiques et la zone de recombinaisons. Les discontinuités entre les niveaux HOMO ΔE_H et LUMO ΔE_L sont des paramètres importants pour déterminer le comportement et les propriétés de ces interfaces.

1.2.3.1 Problématique de l'alignement des niveaux énergétiques

Contrairement à la règle de M-S de l'alignement du niveau du vide qui a été infirmée pour l'interface métal/organique, celle-ci semble communément utilisée pour les IOO. Lorsque 2 SCO sont en contact, le niveau du vide serait aligné et les bandes d'énergie plates *i.e.* pas de courbure de bande. L'exemple de l'interface Alq₃/TPD est représenté figure 1.9 (source [1]).

Il n'existe pas beaucoup de travaux théoriques sur cette thématique mais l'alignement du niveau du vide serait attribué aux faibles interactions intermoléculaires (de type Van der Waals) lorsque d'autres facteurs tels que la chimisorption³ ou la pré-

3. ou adsorption chimique, phénomène de fixation de molécules sur la surface d'un solide

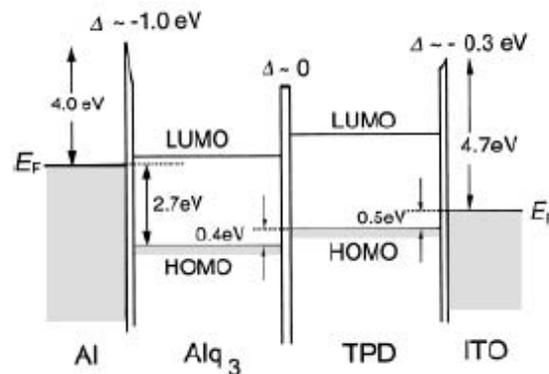


Figure 1.9 – Diagramme énergétique (avant contact) de la structure Al/Alq₃/TPD/ITO obtenu par UPS. La condition de bande plate a été supposée

sence de dipôles permanents sont négligeables.

Sous l'hypothèse de l'alignement du niveau du vide, ΔE_H et ΔE_L sont respectivement égaux à la différence énergétique des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques des 2 SCO. Cependant, des travaux récents ont remis en question l'applicabilité de cette règle. Tang *et al.* ainsi que Tengsted *et al.* ont notamment mis en évidence l'influence du substrat sur l'alignement des niveaux énergétiques à l'IOO ([14] et [15]).

Plus généralement Tang *et al.* ont montré que l'alignement des niveaux énergétiques dépend de la position du niveau de Fermi dans la bande interdite des SCO [16]. L'alignement des niveaux de Fermi a été observé avec une redistribution des charges à l'IOO avec une formation d'un dipôle interfacial et de couches de charges d'espace. L'alignement du niveau de vide est valide pour des IOO spécifiques, par exemple lorsque les bandes interdites sont très importantes.

1.2.3.2 Modèles quantitatifs pour les IOO

Comme en général, la condition de bande plate est supposée pour les IOO, l'effet tunnel est négligé. Le modèle utilisé classiquement reste celui de Davids sans utiliser la contribution de l'émission par effet tunnel.

Il existe néanmoins des modèles spécifiques d'injection (par sauts) tenant compte ainsi des spécificités des SCO, à savoir des états énergétiques fortement localisés. Ces modèles utilisés pour les IOO seront traités dans la section 1.2.4.

1.2.4 Modèle d'injection basé sur le saut

Les modèles classiques de l'injection décrits précédemment ne sont pas les plus adaptés⁴ pour les SCO, ne tenant pas compte de leur amorphicité et donc des états

4. Ces modèles utilisent la théorie des bandes d'énergie, adaptée lorsque les charges sont fortement délocalisées

énergétiques localisés. Des modèles pour l'injection ont été développés pour considérer cette spécificité.

Le modèle d'injection pour l'interface métal/organique se fait en 2 étapes. Le saut initial du porteur de charge de l'électrode vers le SCO est l'étape primordiale, définissant la dépendance en champ électrique et en température du processus d'injection [17]. L'étape suivante présente 2 cas possibles :

- le porteur de charge revient dans l'électrode
- le porteur de charge peut sauter vers d'autres sites dans le SCO

La formule du courant injecté est donnée par la formule suivante [18] :

$$J \propto \int_a^\infty \exp(-2\gamma x_0) w_{esc}(x_0) dx_0 \int_{-\infty}^\infty Bol(E) g\left(\frac{U(x_0)}{q} - E\right) dE \quad (1.11)$$

avec :

$$Bol(E) = \begin{cases} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) & \text{pour } E > 0 \\ 1 & \text{pour } E < 0 \end{cases}$$

où :

- a est la distance minimale entre l'électrode et un site où le porteur de charge peut sauter
- x_0 est la distance à laquelle se trouve le porteur après son premier saut (à partir de l'électrode)
- w_{esc} est la probabilité que le porteur de charge puisse s'échapper de l'électrode (calculée par la formule d'Onsager [19])
- g est la distribution gaussienne de la densité d'états localisés dans le SCO
- $1/\gamma$ est le rayon de localisation du porteur de charge
- k_B est la constante de Boltzmann
- T est la température
- q est la charge électrique élémentaire
- $U(x_0)$ est l'énergie potentielle électrostatique en x_0
- E est l'énergie du site, définie par rapport au niveau de Fermi du métal

En ce qui concerne les IOO, la description est similaire au modèle d'injection pour l'interface métal/organique, à l'exception de l'absence de force image. Cela a pour conséquence de modifier le niveau énergétique pour lequel les porteurs de charges sont injectés.

1.3 Transport des charges

L'objectif est de décrire le transport des électrons et des trous dans une couche organique. Il existe 2 représentations physiques communément utilisées pour expliquer le mode de conduction dans une couche organique [20] :

- piégeages multiples (*multiple trapping*) : le transport de charges se fait via des états énergétiques délocalisés étendus (bande d'énergie), interrompu par piégeages dans des états localisés

- modèle du saut (*hopping*) : les charges sautent directement entre des états localisés

Nous aborderons tout d'abord les courants limités par la charge d'espace (SCLC) développés pour les isolants cristallins qui a été historiquement la théorie pionnière pour le transport des SCO, étant donné leur faible mobilité. Nous traiterons également les courants limités par les charges piégées (TCLC).

Enfin, nous verrons le formalisme des courants de conduction/diffusion (issu des SC inorganiques) qui est généralement couplé au modèle de bandes d'énergie avec piègeages multiples ou au modèle du saut afin de tenir compte des spécificités des SCO.

1.3.1 Notion de charge d'espace

La charge d'espace est un concept utilisé pour un mode de conduction contrôlé par le volume, dans lequel les charges électriques sont considérées non pas comme des charges discrètes mais comme un continuum de charges distribuées dans une région de l'espace (volume ou surface). Nous allons évoquer 2 théories issues de ce concept : les courants limités par la charge d'espace et les courants limités par les charges piégées.

1.3.1.1 Courants limités par la charge d'espace (SCLC)

Cette théorie a été développée pour les isolants cristallins par Lampert et Mark [21]. Les hypothèses de travail sont :

1. un courant unipolaire
2. des courants de diffusion négligés
3. la cathode est considérée comme un réservoir infini d'électrons disponibles pour l'injection
4. un isolant parfait *i.e.* sans porteurs de charges intrinsèques et sans pièges
5. la mobilité est considérée constante

Ainsi, les conditions nécessaires pour qu'un courant de conduction soit limité par la charge d'espace sont [22] :

- (i) le courant dû aux porteurs injectés est celui d'un contact ohmique
- (ii) le temps de relaxation diélectrique⁵ du matériau est supérieur au temps de dérive des porteurs entre les 2 électrodes

On peut montrer (*cf.* annexe A.1) dans ces conditions que les SCLC obéissent à l'équation de Mott-Gurney (aussi connu sous le nom de loi de Child pour les solides) [21] :

5. Le temps de relaxation diélectrique τ_d est le temps nécessaire au rétablissement de la neutralité électrique : $\tau_d = \frac{\epsilon}{\sigma}$ où ϵ est la constante diélectrique du matériau et σ la conductivité du matériau

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (1.12)$$

où :

- ϵ_0 est la permittivité du vide
- ϵ_r est la permittivité relative du matériau organique
- μ est la mobilité
- d est l'épaisseur du matériau organique
- V est la tension appliquée

Cette valeur est importante puisqu'il s'agit de la valeur maximale d'un courant unipolaire qu'un échantillon peut supporter lorsqu'une tension donnée est appliquée. Mori *et al.* ont démontré que le modèle SCLC était rarement observé dans les OLEDs car la condition nécessaire (ii) n'était pas vérifiée pour les champs électriques élevés [22]. On peut atteindre des courants bipolaires plus élevés avec des charges de signe opposé qui sont capables de mutuellement compenser une partie de la charge d'espace.

Jusqu'ici, nous avons considéré une mobilité constante (hypothèse 5). Une solution analytique a également été trouvée en supposant une mobilité de type Poole-Frenkel (P-F) :

$$\mu(F) = \mu_0 \exp(\beta \sqrt{F}) \quad (1.13)$$

où :

- μ_0 est la mobilité à champ nul
- F est le champ électrique appliqué dans la couche
- β est le paramètre caractéristique de dépendance en champ électrique

Cette forme de la mobilité est souvent observée dans les matériaux moléculaires amorphes. La densité de courant dans ce cas peut être approximée par le produit de SCLC et de la mobilité P-F (approximation de Murgatroyd) [23].

$$J_{SCLC}^{(PF)} \approx \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_0 \frac{V^2}{d^3} \exp(0.89 \beta \sqrt{V/d}) \quad (1.14)$$

Contrairement à ce qui est précisé dans certains travaux ([24] et [25]), l'approximation de Murgatroyd ne conduit pas à une expression en V^m , avec m constante⁶ par rapport à V .

1.3.1.2 Courants limités par les charges piégées (TCLC)

On modifie l'hypothèse 4 en supposant une distribution exponentielle de pièges H_t .

6. En notant $\gamma = \frac{0.89\beta}{\sqrt{d}}$ et $x = V$, il s'agit de démontrer : $\forall x \in \mathbb{R}_+^* \exists ! a \in \mathbb{R} \mid \exp(\gamma \sqrt{x}) = x^a, \gamma > 0 \iff \forall x \in \mathbb{R}_+^* \exists ! a \in \mathbb{R} \mid \exp(\gamma \sqrt{x}) = \exp(a \ln x)$, (i), par définition de la fonction puissance. Soit $x \in \mathbb{R}_+^* - \{1\}$, supposons l'existence de a , la bijectivité de la fonction exponentielle permet de montrer l'unicité et d'exhiber la solution $a = \gamma \frac{\sqrt{x}}{\ln x} \in \mathbb{R}$ (donc dépendant de x). L'existence est vérifiée aisément en injectant a dans la proposition (i). Pour $x=1$, il n'y a pas de solutions car $\exp \gamma \neq 1$

$$H_t(E) = \frac{N_t}{E_t} \exp\left(\frac{-(E_{LUMO} - E)}{E_t}\right), \quad -\infty \leq E \leq E_{LUMO} \quad (1.15)$$

avec :

- E_t l'énergie caractéristique de la distribution de pièges
- E le niveau énergétique discret considéré
- E_{LUMO} est le niveau LUMO
- N_t la densité totale de pièges

L'approximation de Mark-Helfrich considère que tous les porteurs piégés auront une énergie inférieure au quasi-niveau de Fermi des électrons E_{F_n} lorsque $E_t \gg k_B T$. La probabilité d'occupation $f(E)$ est définie par :

$$f(E) = \begin{cases} 1 & \text{pour } -\infty < E < E_{F_n} \\ 0 & \text{pour } E > E_{F_n} \end{cases}$$

Ainsi la concentration d'électrons piégés s'exprime par :

$$\begin{aligned} n_t &= \int_{-\infty}^{E_{LUMO}} H_t(E) f(E) dE = \frac{N_t}{E_t} \int_{-\infty}^{E_{F_n}} \exp\left(\frac{-(E_{LUMO} - E)}{E_t}\right) dE \quad (1.16) \\ \Rightarrow n_t &= N_t \exp\left(\frac{-(E_{LUMO} - E_{F_n})}{E_t}\right) \end{aligned}$$

La résolution analytique (cf. annexe A.2) donne une équation en V^m avec $m > 2$, appelée loi de Mark-Helfrich [21] :

$$J_{TCLC} = \mu N_{tot} q \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r l}{N_t q (l+1)}\right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \text{ avec } l = \frac{E_t}{k_B T} \quad (1.17)$$

où :

- N_{tot} est la densité d'états (DOS) au niveau LUMO (pour les électrons) ou au niveau HOMO (pour les trous)
- q est la charge électronique élémentaire
- k_B est la constante de Boltzmann

Si l'on inclut une distribution de pièges et une mobilité dépendante du champ électrique (modification des hypothèses 4 et 5), seules des solutions numériques sont possibles. Cette modélisation a été particulièrement efficace pour étudier des diodes Schottky (ex : [26]). La situation réelle dans les OLEDs est encore plus complexe puisqu'il existe un courant bipolaire et des recombinaisons.

1.3.2 Formalisme des courants de conduction/diffusion

L'immense majorité des modélisations développées pour les SC amorphes utilisent un cadre identique. Il s'agit du même formalisme que pour les SC cristallins : le transport des électrons et des trous est décrit par les équations de continuité, de courants

de conduction/diffusion, couplées à l'équation de Poisson. L'hypothèse sous-jacente est de considérer un milieu continu. On se place donc à l'échelle macroscopique. Nous verrons dans la section 2.1.5 une alternative à ce formalisme, développée par Tutiš *et al.* pour des structures multicouches [27], qui discrétise les charges.

La modélisation se fait en 1D, suffisant de par la géométrie des structures étudiées⁷. En statique⁸, les courants de conduction/diffusion des électrons et des trous ont la forme suivante :

$$J_n = q\mu_n nF + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (1.18)$$

$$J_p = q\mu_p pF - qD_p \frac{dp}{dx} \quad (1.19)$$

où :

- μ_n (resp. μ_p) est la mobilité des électrons (resp. trous)
- q est la charge électronique élémentaire
- F est le champ électrique
- D_n (resp. D_p) est le coefficient de diffusion des électrons (resp. trous)
- n (resp. p) est la concentration d'électrons (resp. trous) libres qui participent à la conduction

L'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{dF}{dx} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (1.20)$$

avec :

- ρ est la densité totale des charges
- ϵ_0 (resp. ϵ_r) est la permittivité du vide (resp. permittivité relative du matériau)

L'équation de continuité s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} - R \quad (1.21)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} - R \quad (1.22)$$

$$R = R_{SRH} + R_L \quad (1.23)$$

où :

- R est le taux de recombinaison total
- R_{SRH} le taux de recombinaison de Shockley-Read-Hall
- R_L est le taux de recombinaison de Langevin

7. typiquement un empilement organique de 100 nm sur une largeur de 0.1 cm

8. les phénomènes transitoires ne sont pas étudiés ici

L'expression des taux de recombinaison sera traitée dans les sections 1.4.2 et 1.4.3. Les autres processus de recombinaison/génération (par ex. recombinaison Auger, génération par effet Avalanche) sont négligeables dans les SCO [28].

Les équations précédentes sont les plus générales possibles et leur résolution combinée permet d'obtenir la courbe J-V. Le concept de courants de conduction/diffusion hérité des SC cristallins est *a priori* légitime⁹ pour les SC amorphes, avec certaines précautions. En effet, il faudra utiliser des expressions adaptées, tenant compte du désordre structural des SCO, pour les paramètres suivants :

- distribution des charges libres (n, p)
- coefficients de diffusion des porteurs (D_n, D_p)
- distribution des pièges (n_t, p_t)
- mobilités des porteurs (μ_n, μ_p)

1.3.2.1 Distribution statistique des charges libres (n,p)

En ce qui concerne les charges libres (n, p), les électrons étant des fermions¹⁰, la distribution de Fermi-Dirac (F-D) doit être envisagée. Par définition, c'est la distribution statistique de fermions *indiscernables* sur les états d'énergie d'un système à l'équilibre thermodynamique. Le caractère indiscernable est dû à la superposition des fonctions d'onde des particules qui conduit à des phénomènes quantiques.

La quasi totalité des travaux de modélisation suppose que le système est non-dégénéré (limite de faible densité), de telle sorte que la distribution F-D tend vers la distribution de Maxwell-Boltzmann (M-B) avec des effets quantiques négligeables (équation 1.24).

$$\begin{aligned} n &= N_{LUMO} \exp\left(\frac{qV + AE - E_{F_n}}{k_B T}\right) \\ p &= N_{HOMO} \exp\left(\frac{E_{F_p} - qV - E_g - AE}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (1.24)$$

où :

- E_{F_n} (resp. E_{F_p}) est le quasi-niveau de Fermi pour les électrons (resp. pour les trous)
- AE est l'affinité électronique du SCO
- V est le potentiel électrostatique
- N_{LUMO} (resp. N_{HOMO}) est la DOS au niveau LUMO (resp. HOMO)
- k_B est la constante de Boltzmann
- T est la température du dispositif
- E_g est l'énergie de la bande interdite

La validité de cette approximation communément admise a été remise en question par Preezant *et al.* par des simulations de distributions gaussiennes de DOS de différente largeur [29]. Preezant montre notamment que quelle que soit la densité de

9. si l'on se place à l'échelle macroscopique

10. particules à spin demi-entier

charge, à température ambiante, une distribution gaussienne de DOS de largeur $\sigma = 4k_B T$ rend le SCO dégénéré. Cet effet est accentué près des interfaces où les charges ont tendance à s'accumuler. Ding a effectué des mesures du niveau de Fermi en température pour Alq_3 et CuPc dopé Cs et Na [30]. Dans le cas de l'approximation M-B, on doit observer une dépendance linéaire de la pente en $k_B T$ qui n'a pas été vérifiée pour ces matériaux. En résumé, la largeur de la distribution énergétique conditionne l'hypothèse de dégénérescence dans le SCO et donc la validité de l'approximation de M-B.

Une autre approche possible pour déterminer si un système doit être considéré de manière quantique (F-D) ou classique (M-B) est de comparer la longueur d'onde thermique de de Broglie (λ_{th}) à la distance intermoléculaire (d_{mol}).

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m^* k_B T}} \quad (1.25)$$

où :

- h est la constante de Planck
- m^* est la masse effective de l'électron
- k_B est la constante de Boltzmann
- T est la température de l'électron

Si $d_{mol} \gg \lambda_{th}$, alors les effets quantiques sont négligeables, et l'approximation de M-B peut être utilisée. Pour les SCO, $m^* \leq 25m_e$ [31], m_e étant la masse de l'électron libre. Pour $T=300$ K, l'application numérique donne $\lambda_{th} \geq 0.9$ nm. Or la distance intermoléculaire typique dans les SCO est inférieure à 1 nm [32]. Par conséquent, l'approximation M-B pour les charges libres (n, p) n'est pas en toute rigueur utilisable à température ambiante.

1.3.2.2 Relation d'Einstein généralisée pour les coefficients de diffusion (D_n, D_p)

Dans le cas des SC inorganiques cristallins, la relation entre le coefficient de diffusion et la mobilité est donnée par la formule d'Einstein [33]

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = \frac{k_B T}{q} \quad (1.26)$$

La plupart des modèles supposent la validité de cette relation pour les SCO amorphes. En effet, lorsqu'on fait l'hypothèse d'une distribution M-B pour les porteurs libres, ceci implique que la relation d'Einstein est valide [34] -proposition (i)-.

Des simulations de DOS gaussiennes ont mis en évidence que la formule d'Einstein devait être adaptée pour les SCO. Roichman *et al.* ont introduit la relation généralisée d'Einstein [35] :

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = \eta \frac{k_B T}{q} \text{ avec } \eta \gg 1 \quad (1.27)$$

D'autres simulations de DOS plus récentes ont mené également à la formule 1.27 ([36] et [37]). Peng *et al.* ont notamment montré que le rapport D/μ possède un maximum dans le cas de SCO avec dopage coloré [37].

En 2008, des mesures de microscopie à sonde locale de Kelvin ont été réalisées pour des couches organiques fines dopées et non-dopées et ont confirmé expérimentalement la relation généralisée d'Einstein [38]. Par ailleurs, la contraposée de la proposition (i) montre que la distribution M-B n'est pas vérifiée pour les SCO étudiés.

Nous allons détailler par la suite les différentes hypothèses les plus communément utilisées pour la mobilité des porteurs et pour les densités de charges piégées, qui diffèrent selon le mode de conduction envisagé.

1.3.3 Conduction par piégeages multiples

Dans ce mode de conduction, le transport de charges se fait via des états énergétiques délocalisés étendus (bande d'énergie), interrompus par piégeages dans des états localisés (prenant en compte le désordre).

1.3.3.1 Notion de piège électronique pour les organiques

Le transport électrique est toujours accompagné par des captures plus ou moins fréquentes des porteurs de charges dans des états localisés. Ces porteurs de charges piégées peuvent être libérées ou peuvent se recombinaison avec les porteurs de charge opposée. Dans le cas où le taux de libération est supérieur au taux de recombinaison, l'état localisé est appelé *piège*. Lorsque le taux de recombinaison est prédominant, l'état localisé forme un *centre de recombinaison*. Un état localisé peut être soit un piège soit un centre de recombinaison selon la température ou le rapport entre les charges majoritaires et minoritaires.

Les sources de pièges dans les SCO peuvent être des impuretés résiduelles liées à la synthèse du matériau. Contrairement aux SC inorganiques, les impuretés agissent plutôt comme des pièges¹¹ plutôt que des sources de charges libres. Les autres pièges sont structuraux, dus au désordre des molécules. Même s'il n'existe que des molécules de la même nature, les niveaux HOMO/LUMO ne sont pas uniquement déterminés par la structure chimique de la molécule elle-même. La polarisation électronique des molécules environnantes intervient également.

Les pièges modifient les propriétés de transport de manière importante car les porteurs piégés ne participent plus au transport des charges. Cependant, leur charge coulombienne influence la distribution du champ électrique dans la structure. De plus, si le taux de libération des charges piégées est très faible, le temps nécessaire afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique en sera d'autant plus long.

11. Un contre-exemple est le PPV

1.3.3.2 Modélisation des pièges

Il existe 2 possibilités principales pour modéliser ces pièges :

1. on suppose explicitement une distribution discrète ou exponentielle de pièges (piégeage profond)
2. on suppose seulement une mobilité des porteurs dépendant du champ électrique, généralement de type Poole-Frenkel (équation 1.30), qui entraîne implicitement un piégeage (peu profond)

Dans ce mode de conduction, l'équation de Poisson devient

$$\frac{dF}{dx} = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon_r} (p - n + p_t - n_t) \quad (1.28)$$

où n_t (resp. p_t) est la concentration totale d'électrons (resp. trous) piégés

L'hypothèse la plus utilisée pour la distribution de pièges est la distribution exponentielle en énergie explicitée dans l'équation 1.15. On n'écrira les équations que pour les électrons piégés pour simplifier.

$$n_t = \int_{LUMO}^{HOMO} \frac{H_t(\epsilon)}{1 + g^{-1} \exp\left(\frac{\epsilon - E_F}{k_B T}\right)} d\epsilon \quad (1.29)$$

où g est la dégénérescence des pièges.

1.3.4 Conduction par sauts

Dans ce mode de conduction, le transport des charges dans les couches organiques amorphes est principalement déterminé par un transfert de charges entre 2 molécules adjacentes ou 2 segments de la même chaîne de polymère.

Cette représentation physique a été développée afin d'expliquer les résultats expérimentaux des mobilités d'une grande majorité de matériaux organiques fournis par les mesures de temps de vol (TOF *Time of Flight*). Ces mobilités sont de la forme Poole-Frenkel, explicitée dans l'équation 1.30, avec une dépendance en température formulée par Gill [39].

$$\mu(F, T) = \mu_0(T) \exp\left(\beta \sqrt{F}\right) \quad (1.30)$$

$$\mu_0(T) = \mu_\infty \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (1.31)$$

$$\alpha = B \left(\frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T_0} \right) \quad (1.32)$$

où μ_∞ , Δ , B , T_0 sont des caractéristiques du matériau dépendant du degré de désordre. La mobilité est thermiquement activée *i.e.* proportionnelle à $\exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right)$, Δ étant l'énergie d'activation.

L'objectif des modèles de conduction par sauts est de rendre compte d'une mobilité Poole-Frenkel dans une plage de champ électrique vaste. A cet égard, ces modèles doivent tenir compte de 2 types de phénomènes :

- *intermoléculaire* dû au désordre topologique local qui conduit à une distribution énergétique des différents sites de saut
- *intramoléculaire* dû aux déformations moléculaires en ajoutant ou enlevant un électron aux sites de transport

Il existe différents modèles selon l'importance attribuée aux phénomènes intermoléculaires et intramoléculaires. Dans le cas des petites molécules, il est communément admis que les phénomènes intramoléculaires sont négligeables devant les phénomènes intermoléculaires car le couplage électron/phonons est faible (peu de périodicité).

Nous ne traiterons donc pas le modèle du polaron qui suppose que le désordre énergétique est négligeable devant l'énergie associée à la déformation moléculaire. Ce modèle est particulièrement adapté aux semi-conducteurs π -conjugués [40] possédant une certaine périodicité ou aux cristaux moléculaires avec un couplage électron/phonon important. Pour le transport des polymères, il existe également le modèle du grand polaron qui tient compte du mouvement intra-chaîne [41].

1.3.4.1 Modèle du désordre gaussien (GDM)

Dans l'hypothèse où les phénomènes intermoléculaires sont prépondérants, l'objectif est de décrire le désordre énergétique. Le formalisme du GDM suppose un transport intermoléculaire par saut dans une distribution gaussienne de densité d'états donnée par l'équation 1.33 :

$$\rho(E) = \frac{N}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-E^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.33)$$

où N est la densité de molécules, σ l'écart type et E l'énergie relative par rapport au centre de la densité d'états. Le choix de cette distribution tient à 2 éléments :

- la bande d'absorption excitonique est d'allure gaussienne
- la somme des fluctuations des énergies¹² des sites moléculaires converge vers une distribution gaussienne (Théorème de la limite centrale¹³)

Il existe de nombreux travaux théoriques sur les mobilités des systèmes moléculaires organiques, utilisant le formalisme du GDM. C'est Bäessler qui le premier utilisa ce formalisme [42]. Dans ce modèle, la probabilité de saut d'une charge d'un site i vers un site j est supposée de type Miller-Abrahams (saut à distance variable) :

12. énergies de polarisation de la charge localisée sur le site moléculaire dépendant des interactions charge-dipôle et dipôle-dipôle (liaison Van der Waals)

13. L'hypothèse étant que les énergies soient des variables aléatoires et indépendantes.

$$\begin{aligned}
v_{ij} &= v_0 \exp(-2\gamma R_{ij}) f(E_i, E_j) \\
f(E_i, E_j) &= \begin{cases} \exp\left[\frac{-(E_j - E_i)}{k_B T}\right] & \text{si } E_j > E_i \\ 1 & \text{si } E_j < E_i \end{cases}
\end{aligned} \tag{1.34}$$

où :

- R_{ij} est la distance entre les sites i et j
- $\frac{1}{\gamma}$ est le rayon de localisation du porteur de charge

Lorsqu'un champ électrique \vec{F} est appliqué, les énergies des sites incluent également l'énergie électrostatique.

Le GDM prévoit effectivement la dépendance Poole-Frenkel de la mobilité, mais uniquement pour des champs électriques importants ($F > 10^5$ V/cm) et sur un intervalle restreint [43].

$$\mu_{GDM} = \mu_0 \exp\left[-(2\hat{\sigma}/3)^2 + C(\hat{\sigma}^2 - \Sigma^2)\sqrt{F}\right] \tag{1.35}$$

où C est une constante déterminée par les simulations, $\hat{\sigma} = \sigma/k_B T$ est la largeur de la densité d'états par rapport à $k_B T$ et Σ décrit le désordre spatial.

Le GDM a permis l'amélioration de la compréhension des mécanismes de transport dans les matériaux organiques. Néanmoins l'intervalle de validité restreinte pour le champ électrique et l'hypothèse d'indépendance des énergies moléculaires (utilisée pour le théorème de la limite centrale) ont conduit à modifier le formalisme du GDM afin de tenir compte des différentes corrélations existant entre les sites de transport.

1.3.4.2 Modèle du désordre corrélé (CDM)

Gartstein et Conwell ont suggéré qu'un désordre énergétique corrélé spatialement pourrait augmenter l'intervalle de validité pour le champ électrique [44] afin de retrouver la loi Poole-Frenkel. L'origine physique de ces corrélations spatiales provient des interactions charge-dipôles à longue portée. Dans le cas de systèmes dopés, les dipôles électriques permanents interagissent avec les porteurs de charges. Novikov *et al.* ont proposé une équation empirique de la mobilité [43] pour le CDM :

$$\mu_{CDM} = \mu_0 \exp\left[-(3\hat{\sigma}/5)^2 + C_0(\hat{\sigma}^{3/2} - \Gamma)\sqrt{\frac{qaF}{\sigma}}\right] \tag{1.36}$$

où :

- C_0 et Γ sont des constantes déterminées par la simulation
- a est la maille du réseau cubique utilisé pour le maillage
- q est la charge électronique élémentaire
- F est le champ électrique appliqué

1.3.4.3 Modèle du mouvement brownien

Ke *et al.* a formulé une théorie du mouvement brownien pour des mobilités de saut en 1D afin de décrire la conduction par sauts entre états localisés [45]. La probabilité de saut dans la direction du champ électrique appliqué et la durée du saut entre les états localisés sont supposés dépendant du champ électrique et thermiquement activées. La forme générale du mouvement brownien (équation 1.37) a permis de décrire des mesures de temps de vol pour Alq₃ sur une grande plage de champ électrique :

$$\mu_{Br} = \tanh\left(\frac{\beta\sqrt{F}}{k_B T}\right) \frac{qd^2}{\tau_0\beta\sqrt{F}} \exp\left(\frac{\beta\sqrt{F} - \Delta}{k_B T}\right) \quad (1.37)$$

où

- $\beta = \frac{q^3}{\pi\epsilon\epsilon_0}$
- τ_0 est le temps caractéristique pour un saut inter-sites
- Δ est l'énergie d'activation thermique du saut
- d est la distance parcourue par un saut
- F est le champ électrique appliqué
- q est la charge électronique élémentaire
- k_B est la constante de Boltzmann
- T est la température

De plus, le modèle du mouvement brownien peut être adapté afin de rendre compte de la dépendance de la mobilité pour des champs électriques et des températures plus élevées.

1.3.4.4 Notion de température effective

Dans le cas du transport par sauts dans les matériaux désordonnés, nous avons déjà mis en évidence que la mobilité des porteurs de charge dépend fortement du champ électrique et de la température. Jansson *et al.* ont montré que la distribution énergétique et la mobilité des porteurs de charge dans les systèmes avec une distribution gaussienne de DOS peuvent être décrites par un seul paramètre : la température effective T_{eff} [46]. La température effective dépend de l'ordre de grandeur du champ électrique mais pas de la concentration des porteurs de charge. Ce concept est valide pour les systèmes avec ou sans corrélations spatiales dans la distribution des états localisés.

$$T_{eff} = \left[T^\beta + \left(\kappa \frac{qFl}{k_B} \right)^\beta \right]^{1/\beta} \quad (1.38)$$

où :

- β et κ sont les paramètres du modèle
- l est la longueur caractéristique du site où sont localisés les porteurs de charge
- k_B est la constante de Boltzmann
- q est la charge électronique élémentaire
- F est le champ électrique appliqué

1.3.4.5 Concept d'énergie de transport effectif

Arkhipov *et al.* ont proposé un modèle analytique pour la conductivité par sauts pour un SCO désordonné et en présence d'une densité de charges élevée [47]. La distribution énergétique des porteurs de charge à l'équilibre (ρ_{eq}) dans un système désordonné d'états localisés s'écrit :

$$\rho_{eq}(E) = g(E) f_{eq}(E) = \frac{g(E)}{1 + \exp\left[\frac{(E-E_F)}{k_B T}\right]} \quad (1.39)$$

où :

- $g(E)$ est la distribution de la DOS
- $f_{eq}(E)$ est la statistique de Fermi-Dirac
- k_B est la constante de Boltzmann
- T est la température

Le niveau de Fermi est relié à la densité de porteurs de charges par la relation suivante :

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{eq}(E) dE = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(E)}{1 + \exp\left[\frac{(E-E_F)}{k_B T}\right]} dE \quad (1.40)$$

Dans le cadre du modèle du saut à distance variable régi par l'équation de Miller-Abrahams (1.34), la quantité de sauts et par voie de conséquence la mobilité sont contrôlées par les sauts des porteurs de charges issus des états énergétiques les plus profonds, sites où sont situés la plupart des charges à l'équilibre, vers les états moins profonds, qui jouent le rôle de sites de transport. Comme la probabilité de saut décroît exponentiellement avec la distance et la différence énergétique entre les sites « source » et « cible », une charge va sauter plus probablement sur un site combinant une distance et une différence énergétique optimale. Le niveau du site cible est appelé *énergie de transport effectif* E_{tr} .

Cette énergie de transport effectif dépend de la température, de la distance inter-sites ($1/\gamma$) et de la distribution DOS :

$$\int_{-\infty}^{E_{tr}} \frac{g(E)(E_{tr} - E)^3}{1 + \exp\left[\frac{-(E-E_F)}{k_B T}\right]} dE = \frac{6}{\pi} (\gamma k_B T)^3 \quad (1.41)$$

Arkhipov a explicité la mobilité de saut qui est obtenue par la formule suivante :

$$\mu = \frac{q v_0}{n k_B T} \left[\int_{-\infty}^{E_{tr}} g(E) dE \right]^{-2/3} \times \int_{-\infty}^{E_{tr}} \frac{g(E) \exp\left(\frac{E-E_{tr}}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left[\frac{-(E-E_F)}{k_B T}\right]} dE \quad (1.42)$$

1.4 Recombinaison des charges

1.4.1 Notion d'exciton

Les états électroniques sont localisés dans les OLEDs à cause du désordre énergétique et positionnel dans les semi-conducteurs organiques amorphes, de par les faibles interactions intermoléculaires de type Van der Waals *i.e.* dipôle-dipôle. Ainsi, lorsqu'un électron et un trou se recombinent dans la couche émissive, un état excité (*exciton*) localisé se forme avec une énergie de liaison pouvant atteindre 1 eV. Il existe deux modèles pour décrire les excitons. On parle d'exciton de *Frenkel* lorsque l'électron et le trou sont fortement liés et d'exciton de *Wannier* lorsque les 2 charges sont faiblement liées. Dans le cas des semi-conducteurs amorphes, il est communément admis que les excitons sont de type Frenkel car les charges constituant l'exciton sont fortement localisées.

1.4.2 Modèle de Langevin

Un exciton se forme par attraction coulombienne dès lors que l'électron et le trou se trouvent à une distance inférieure à un rayon de capture critique r_c , appelé rayon de Coulomb :

$$r_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (1.43)$$

- q est la charge élémentaire de l'électron
- ϵ_0 la permittivité du vide
- ϵ_r la permittivité relative du matériau organique
- k_B est la constante de Boltzmann
- T est la température

A température ambiante ($T=300$ K), pour un matériau organique typique ($\epsilon_r \sim 3$), on obtient $r_c \sim 18$ nm. Dans le cas de SCO amorphes, le libre parcours moyen des porteurs de charges est de l'ordre de grandeur de la distance inter-sites, soit inférieur à 1 nm [48] et donc négligeable devant r_c . Donc la probabilité de thermalisation des porteurs de charges autour du centre de capture est très faible. Ainsi, le mécanisme qui régit la recombinaison des porteurs est donné par la formule de Langevin :

$$R_L = \xi np \quad (1.44)$$

$$\xi = \frac{q [\mu_n(F, T) + \mu_p(F, T)]}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (1.45)$$

avec

- n (resp. p) est la concentration des électrons (resp. des trous)
- μ_n (resp. μ_p) est la mobilité des électrons (resp. des trous)

1.4.3 Modèle de Shockley-Read-Hall (SRH)

Afin de tenir compte des recombinaisons des charges piégées dans la couche émissive par les dopants, le taux de recombinaison électron/trou via les pièges est généralement calculé en utilisant le modèle SRH [49] :

$$R_{SRH} = \frac{np - n_1 p_1}{\tau_{p_0}(n + n_1) + \tau_{n_0}(p + p_1)} \quad (1.46)$$

$$n_1 = n + N_{LUMO} \exp\left[\frac{-(E_{LUMO} - E_t)}{k_B T}\right] \quad (1.47)$$

$$p_1 = p + N_{HOMO} \exp\left[\frac{-(E_{HOMO} - E_t)}{k_B T}\right] \quad (1.48)$$

où τ_{n_0} (resp. τ_{p_0}) sont les temps de recombinaison des électrons (resp. des trous).

Dans le cas d'un formalisme de courants de conduction/diffusion, ce taux de recombinaison doit être inclus dans les équations de continuité.

1.4.4 Recombinaison aux interfaces, cas des hétérojonctions *p-i-n*

La recombinaison bimoléculaire de Langevin convient parfaitement pour décrire des systèmes où les électrons et les trous peuvent se déplacer librement dans un espace 3D. En revanche, la situation est plus complexe lorsque les porteurs de charges sont confinés dans un plan¹⁴, par exemple à l'interface entre deux SCO.

Nikitenko *et al.* ont testé l'applicabilité du modèle de Langevin à l'IOO d'une OLED bicouche. Il en résulte que la validité de la recombinaison bimoléculaire de Langevin dépend fortement de la hauteur minimale de la barrière énergétique à l'interface organique organique qui doit être suffisamment importante (0.3-0.4 eV) [50]. Dans le cas contraire, il faut tenir compte du désordre spatial à l'interface et de la probabilité de sauts en arrière des porteurs de charge sur les états initialement occupés. Plus récemment Greenham [51] et Jurić [52] ont développé des modèles numériques (2D et 3D) avec le modèle du saut pour simuler la recombinaison aux IOO.

Dans le cas des hétérojonctions *p-i-n*, représentées figure 1.10, la configuration des niveaux énergétiques est choisie de telle sorte que le transport des électrons (resp. trous) est facilité à l'interface *n/i* (resp. *p/i*). De plus, les électrons (resp. trous) sont confinés énergétiquement à l'interface *p/i* (resp. *n/i*) afin de maximiser le taux de recombinaison dans la couche émissive *i* et limiter la formation d'exciplexes¹⁵.

1.5 Fluorescence et phosphorescence

L'exciton possède un spin. Dans les matériaux fluorescents, seuls les excitons avec un spin total $S=0$ peuvent émettre de la lumière tandis que pour les matériaux phos-

14. *i.e.* une couche très mince

15. dans ce cas, un exciton formé entre une molécule de la couche *n* (ou *p*) et une molécule de la couche *i*

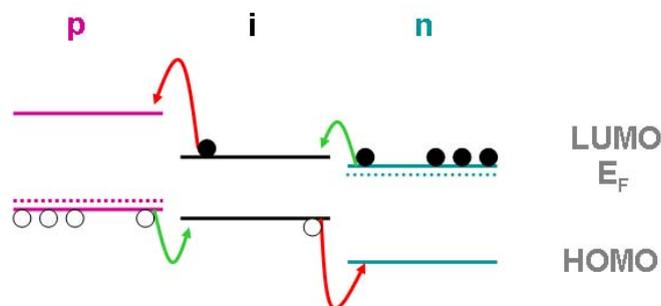


Figure 1.10 – Structure *p-i-n* : les ronds noirs (resp. blancs) représentent les électrons (resp. trous), les flèches vertes symbolisent une injection des porteurs facilitée tandis que les flèches rouges montrent un confinement énergétique

phorescents, les excitons avec un spin total $S=1$ luminescent également. Dans une OLED, la conversion de l'énergie électrique en énergie lumineuse est réalisée par l'intermédiaire des excitons dont les propriétés sont déterminantes pour l'efficacité lumineuse dégagée. Un exciton peut être représenté physiquement par un système de 2 électrons. Un électron est excité dans une orbitale moléculaire non remplie tandis que le second se situe à l'état fondamental. Le spin total S du système est $S=0$ ou $S=1$. Les électrons possèdent un nombre quantique magnétique m compris entre $-S$ et $+S$. Pour $S=0$, $m=0$ est la solution unique. La fonction d'onde de $S=0$ est antisymétrique :

$$\sigma_{m=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \uparrow(1) \downarrow(2) - \downarrow(1) \uparrow(2) \} \quad (1.49)$$

où \uparrow et \downarrow représentent les états de spin possibles de chaque électron (1) et (2).

Pour $S=1$, m peut prendre les valeurs $-1, 0, 1$. Il existe 3 fonctions d'ondes pour $S=1$:

$$\sigma_{m=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \uparrow(1) \downarrow(2) + \downarrow(1) \uparrow(2) \} \quad (1.50)$$

$$\sigma_{m=1} = \uparrow(1) \uparrow(2) \quad (1.51)$$

$$\sigma_{m=-1} = \downarrow(1) \downarrow(2) \quad (1.52)$$

La dégénérescence de l'état $S=0$ est appelée singulet tandis que la dégénérescence de l'état $S=1$ est appelée triplet. Si un exciton est formé par une combinaison de 2 électrons non-corrélés, le processus de formation aléatoire donnerait un ratio triplet/singulet de 3 : 1 soit une fraction d'excitons singulets $\chi_s = \frac{1}{4}$. L'état fondamental de la plupart des molécules est un état singulet. Comme l'émission d'un photon conserve la symétrie de la fonction d'onde de spin, seuls les excitons singulets peuvent se désexciter efficacement vers l'état fondamental et émettre de la lumière. La désexcitation radiative des singulets est appelée *fluorescence* et la désexcitation radiative des triplets la *phosphorescence*. La probabilité de luminescence des triplets est généralement très faible de telle sorte que leur énergie est perdue dans des processus non-radiatifs.

Bien que la désexcitation radiative des triplets soit rare, ce processus peut devenir efficace dans certains matériaux. En effet, si les états singulets et triplets sont mélangés dans des molécules avec un couplage spin-orbite important avec la présence de

matériaux lourds (Pt, Ir), les états triplets peuvent avoir un caractère singulet. Pour que le processus soit efficace, le transfert des excitons singulets et triplets de la couche de transport de charges (*host*) doit s'effectuer vers le matériau phosphorescent (*guest*).

Il existe plusieurs transferts énergétiques possibles entre le donneur D (*host*) et l'accepteur A (*guest*). Ces transferts d'exciton permettent d'expliquer la luminescence dans les OLEDs utilisant des dopants colorés (phosphorescents et fluorescents).

1.5.1 Transfert triplet-triplet



où les états singulets et triplets sont respectivement représentés par les exposant 1 et 3 et l'astérisque désigne un état excité.

Ce transfert est de type *Dexter*. Ce mécanisme à courte-distance, illustré figure 1.11, permet de diffuser les excitons des sites D vers A via un échange intermoléculaire d'électrons. Ce mécanisme requiert que le spin total d'une paire D-A reste inchangé d'après les règles de Wigner-Witmer [53]. Ainsi, ce mécanisme est également possible pour le transfert singulet-singulet.

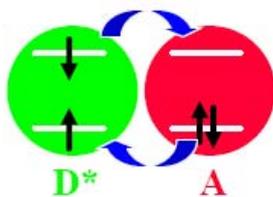


Figure 1.11 – Illustration du mécanisme de Dexter

1.5.2 Transfert singulet-singulet



Il existe 2 mécanismes possibles pour ce transfert. Comme précisé précédemment, le mécanisme de Dexter est envisageable ici. Si le spectre d'absorption de A et le spectre de fluorescence de D se recouvrent, le transfert peut être de type *Förster*. C'est un mécanisme longue-distance (4-10 nm), illustré figure 1.12, qui permet de diffuser les excitons via le couplage dipôle-dipôle de D et A. Ce mécanisme ne peut transférer de l'énergie que pour les états singulets de A car les transitions de l'état fondamental vers les états excités doivent être autorisées à la fois pour D et A. Lorsque les concentrations des molécules A sont faibles, le transfert de Förster prédomine par sa nature longue-distance [54].

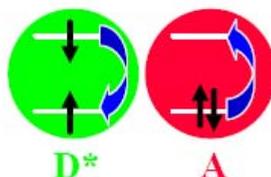


Figure 1.12 – Illustration du mécanisme de Förster

1.5.3 Transferts triplet-singulet et singulet-triplet

Ces transferts de type Förster sont beaucoup plus improbables car ils nécessitent la dissociation de l'exciton donneur (qui a typiquement une énergie de liaison de 1 eV) pour se reformer sur l'accepteur.

1.5.4 Conversion inter-systèmes (ISC)

Il s'agit de transitions non-radiatives qui ont lieu dans une molécule (ou entre 2 molécules) entre le premier état singulet excité S_1 vers le premier état triplet excité T_1 . T_1 est situé entre S_1 et S_0 , où S_0 est le niveau fondamental de l'état singulet. La probabilité d'une telle inversion de spin de l'exciton est très faible car la transition $S_1 \rightarrow T_1$ ne suit pas le principe d'exclusion de Pauli. Cette relaxation devient plus probable si le couplage spin-orbite est important.

1.5.5 Annihilation triplet-triplet (T-T)

L'annihilation T-T (ou fusion d'excitons triplet), illustrée figure 1.13, est due à la collision de deux excitons triplet qui conduit à la création d'un état singulet au niveau fondamental et un état singulet excité.

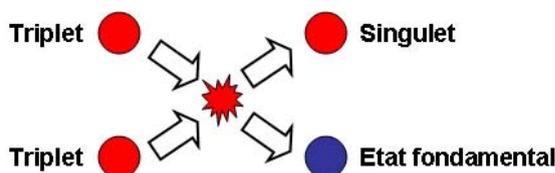


Figure 1.13 – Illustration de l'annihilation Triplet-Triplet

La décroissance du rendement quantique en fonction du courant dans les matériaux phosphorescents est due essentiellement à l'annihilation T-T.

1.5.6 Processus d'extinction (*quenching*)

Les processus d'extinction font décroître la durée de vie d'un état excité. Cela a pour conséquence principale une réduction du rendement quantique. Des sources potentielles d'extinction sont notamment la diffusion d'impuretés des électrodes vers les organiques ainsi que l'interaction metal/organique. Si l'exciton est formé au voisinage de

l'électrode métallique, l'énergie excitonique sera transférée aux électrons injectés par le métal, constituant ainsi une source importante d'extinction.

1.6 Couplage optique de sortie

1.6.1 Problématique de l'extraction de lumière

Les performances d'une OLED peuvent être définies par le rendement quantique externe (η_{ext}), soit le nombre de photons émis à l'extérieur par rapport au nombre de charges injectées. Le rendement est défini par le produit :

$$\eta_{ext} = \eta_{opt} \cdot \eta_{int} \quad (1.55)$$

où :

- η_{int} est le rendement quantique interne relatif au taux de désexcitations radiatives des porteurs injectés
- η_{opt} est un coefficient qui prend en compte la lumière piégée à l'intérieur de la structure (guide d'onde)

L'optique géométrique avec la notion de rayons lumineux permet d'appréhender le problème de l'extraction de lumière. Considérons une couche organique d'indice n_1 émettant dans un milieu d'indice n_2 . Pour les indices optiques des matériaux organiques, on a $n_2 \geq 1.7$ ¹⁶. Donc en pratique, on est généralement confronté à la situation où $n_2 > n_1$. D'après la loi de Snell-Descartes de la réfraction, il existe un angle critique θ_c au-delà duquel on a une réflexion totale au niveau de l'interface :

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (1.56)$$

L'application numérique avec $n_2 = 1.7$ et $n_1 = 1$ (air) donne $\theta_c = 36^\circ$. Donc seuls les rayons contenus dans le cône de demi-angle 36° seront transmis. Dans le cas d'une source isotrope¹⁷ émettant dans le demi-espace, le rapport du flux extrait sur le flux total s'exprime par un rapport d'angle solide :

$$\eta_{opt} = \frac{\Omega_c}{\Omega} = \frac{2\pi(1 - \cos\theta_c)}{2\pi} = 1 - \cos\theta_c \quad (1.57)$$

L'application numérique donne $\eta_{opt} = 19\%$. Ce calcul préliminaire permet de mettre en évidence qu'une grande partie du flux lumineux est perdue par réflexion totale dans les couches organiques. En réalité, l'optique géométrique et le tracé de rayons ne permet pas de quantifier précisément η_{opt} dans une structure OLED, ne tenant pas compte des interférences (constructives) qui peuvent augmenter significativement η_{opt} [55].

Nous allons désormais évoquer différents modèles optiques envisagés pour décrire les structures OLED et optimiser η_{opt} .

16. $n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \approx \sqrt{\epsilon_r}$, or $\epsilon_r \geq 3$ dans la plupart des SCO

17. hypothèse vraisemblable dans le cas d'un rayonnement dipolaire

1.6.2 Mécanismes interférentiels (modèles ondulatoires)

1.6.2.1 Modèle du dipôle électrique

La recombinaison radiative d'un exciton peut être décrite analytiquement par un modèle basé sur l'équivalence avec un dipôle électrique classique [56]. La couche émissive est ainsi constituée d'un grand nombre de dipôles mutuellement incohérents, avec une orientation aléatoire. Cette approche est généralement suffisante¹⁸ pour décrire les effets interférentiels présents dans les structures OLED.

Les interférences dont les effets diffèrent selon la structure OLED étudiée [57] sont schématisées figure 1.14 :

- interférences onde directe/onde réfléchie
- effets de cavité

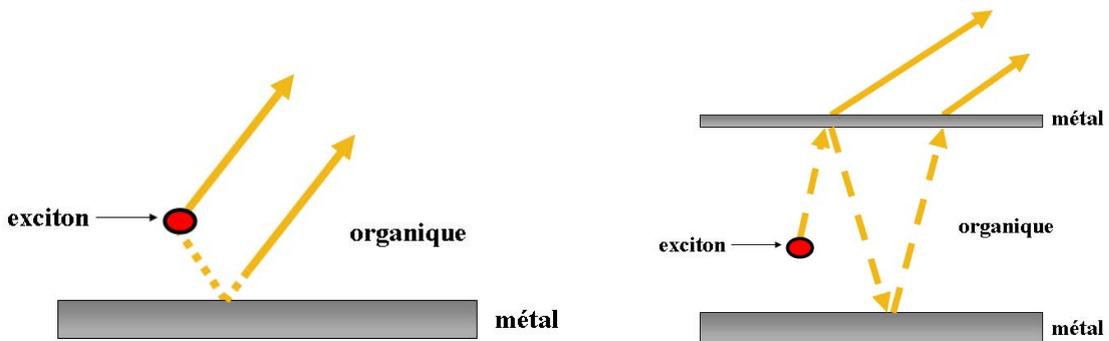


Figure 1.14 – Interférences onde directe/onde réfléchie (à gauche) ; effets de cavité (à droite). Les traits pleins représentent l'interférence des ondes lumineuses, les pointillés sont les différentes réflexions subies par les ondes.

1.6.2.2 Matrices de diffusion

Le formalisme des matrices de diffusion a été largement utilisé pour caractériser la propagation du champ électrique dans les milieux stratifiés [58]. On distingue les matrices de propagation $\mathbf{P}_i(L)$ dans un milieu i d'indice n_i et d'épaisseur L (équation 1.58) et les matrices d'interface $\mathbf{I}_{i,j}$ entre les milieux i et j (équation 1.59).

$$\mathbf{P}_i(L) = \begin{pmatrix} \exp(-i\beta) & 0 \\ 0 & \exp(i\beta) \end{pmatrix} \text{ avec } \beta = \frac{2\pi n_i L}{\lambda} \quad (1.58)$$

$$\mathbf{I}_{i,j} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{pmatrix} \quad (1.59)$$

où :

- r_{ij} sont les coefficients de réflexion du champ électrique lors du passage du milieu i vers le milieu j

¹⁸. Néanmoins, dans le cas d'un couplage exciton-photon en microcavité, seuls les modèles d'électrodynamique quantique permettent la description de ce système

- t_{ij} sont les coefficients de transmission du champ électrique lors du passage du milieu i vers le milieu j

La réponse optique d'un empilement passif (N couches) est calculée par une matrice de transfert M dont la forme générale est donnée par la loi de composition :

$$\mathbf{M} = \mathbf{I}_{0,1} \mathbf{P}_1(L_1) \mathbf{I}_{1,2} \dots \mathbf{I}_{i-1,i} \mathbf{P}_i(L_i) \dots \mathbf{P}_N(L_N) \mathbf{I}_{N,N+1} \quad (1.60)$$

Les couches 0 et $N+1$ représentent respectivement l'entrée et la sortie du système, L_i est l'épaisseur de la couche i .

1.6.2.3 Application aux OLEDs multicouches

Dans le cas d'une OLED, le système est actif et les excitons (source de lumière) sont à l'intérieur de la structure, ce qui rend le système plus complexe à résoudre. Le théorème de réciprocité de Lorentz [59] est une manière élégante de traiter le problème. Il énonce que le champ électrique en \vec{r}_b , $\vec{E}(\vec{r}_b)$, généré par un dipôle \vec{P}_a situé en \vec{r}_a est relié au champ électrique en \vec{r}_a , $\vec{E}(\vec{r}_a)$, généré par un dipôle \vec{P}_b situé en \vec{r}_b .

$$\vec{P}_b \cdot \vec{E}(\vec{r}_a) = \vec{P}_a \cdot \vec{E}(\vec{r}_b) \quad (1.61)$$

Ainsi, pour les OLEDs multicouches, cela revient à calculer le champ électrique généré par un dipôle en champ lointain. Cette approche a notamment été utilisée par Crawford [60]. Plus récemment Polerecký *et al.* ont développé une théorie permettant d'obtenir une formule explicite du champ électrique à l'extérieur du système multicouches en utilisant le formalisme des matrices de diffusion [61].

1.6.3 Émission spontanée en microcavité (modèles quantiques)

En règle générale, les modèles ondulatoires sont suffisants pour décrire la réponse optique d'une OLED typique. L'utilisation de modèles optiques quantiques est nécessaire lorsqu'on étudie l'influence du couplage des excitons avec les modes résonnants d'une cavité, cas envisageable pour les OLEDs à émission vers le haut avec 2 électrodes métalliques.

L'exciton est un système à 2 niveaux, l'état fondamental $|\phi_0\rangle$ et l'état excité $|\phi_1\rangle$ avec des énergies propres E_0 et E_1 , solutions de l'hamiltonien H_0 , en absence de toute perturbation. L'atome peut rejoindre son état fondamental par émission d'un photon d'énergie $E_{ph} = E_1 - E_0$. L'hamiltonien total du système H s'écrit :

$$H = H_0 + V \quad (1.62)$$

où V est le potentiel d'interaction entre l'exciton et les photons.

On distingue 2 régimes de couplage (faible ou fort) en fonction de la dégénérescence des états photoniques.

1.6.3.1 Couplage faible exciton-photon : effet Purcell

L'état final du système est donné par l'état fondamental de l'exciton $|\phi_0\rangle$ et un état photonique d'énergie fixée, appartenant à un continuum d'états. La probabilité de trouver le système dans l'état excité $|\phi_1\rangle$ après un certain temps t , $P_1(t)$, décroît exponentiellement [62] :

$$P_1(t) = \exp(-\Gamma t) \quad (1.63)$$

où Γ est le taux d'émission spontanée.

Donc le couplage d'un exciton à un continuum d'états finaux conduit à la désintégration irréversible de l'état initial (excité). La dégénérescence de l'état final par rapport à l'état initial favorise la désexcitation du système alors que le processus inverse, *i.e.* la réabsorption du photon, a une probabilité quasi-nulle.

Ces états finaux étant indiscernables physiquement, on s'intéresse à la probabilité de transition par unité de temps de l'exciton (taux d'émission spontanée) donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_0 | V | \phi_1 \rangle|^2 \rho(E_{ph}) \quad (1.64)$$

où $\rho(E_{ph})$ est la densité d'états photoniques.

Ainsi, le taux d'émission spontanée est proportionnel à la densité d'états photoniques. Purcell a mis en évidence cette propriété en montrant qu'un environnement modifiant la distribution spatiale et spectrale des modes électromagnétiques modifie également le taux d'émission spontanée de la source (*Effet Purcell*) [63].

X.-W. Chen *et al.* ont proposé un modèle analytique tenant compte de l'effet Purcell dans le cas d'OLEDs à émission vers le haut [64]. La cavité étudiée est composée d'une anode métallique (Ag) sur un wafer de silicium et d'une cathode métallique fine (Ag) surmontée d'une couche de recouvrement optique pour l'augmentation du couplage optique de sortie. Selon ces travaux, l'effet Purcell est non négligeable pour cette structure, le rendement quantique interne du dispositif pouvant être sous-estimée de 35% avec des matériaux phosphorescents. En d'autres termes, les effets de cavité ne modifient pas seulement le couplage optique de sortie des photons (η_{opt}) mais aussi le taux d'émission spontanée des excitons, et donc le rendement quantique interne η_{int} .

1.6.3.2 Couplage fort exciton-photon : notion de polariton

Dans ce cas, l'exciton n'est plus couplé à un continuum d'états photoniques mais à un seul état de photons, noté $|ph\rangle$. Expérimentalement, ce cas est possible lorsque l'exciton est à l'intérieur d'un résonateur optique n'autorisant idéalement qu'un mode électromagnétique (état photonique).

Considérons le cas où l'état photonique est en résonance avec la transition optique, soit $E_1 - E_0 = E_{ph}$. L'état final du système est cette fois parfaitement défini, $|\phi_0\rangle$ et $|ph\rangle$. Dans le calcul des probabilités de transition, les processus d'émission et d'absorption

sont symétriques. L'évolution temporelle du système est donnée par les oscillations entre $|\phi_0\rangle$ et $|\phi_1\rangle$, appelées *oscillations de Rabi*. La fréquence des oscillations dépend de l'intensité du couplage V entre le champ électromagnétique et la transition optique. La probabilité de trouver le système dans l'état excité $|\phi_1\rangle$ après un certain temps t , $P_1(t)$, devient [62] :

$$P_1(t) = \cos^2\left(\frac{Vt}{2\hbar}\right) \quad (1.65)$$

Ainsi, l'émission d'un photon est réversible dans le cas du couplage d'un exciton à un état photonique discret. Le photon peut être réabsorbé et réémis.

Lorsque la lumière est piégée dans un résonateur optique avec présence de matière, différents comportements dynamiques peuvent avoir lieu en fonction de 3 paramètres du système :

- le taux auquel la lumière et la matière transfèrent de l'énergie (g)
- le taux auquel la lumière sort de la cavité (κ)
- le taux auquel la matière perd sa polarisation (γ)

Nous allons considérer le cas où la matière est un matériau organique contenant des excitons, avec un fort couplage c'est-à-dire $g \gg (\kappa, \gamma)$. Sous cette hypothèse, les états propres du système (exciton, photon dans le mode de cavité) peuvent créer un état mixte exciton-photon appelé *polariton de microcavité*, illustré figure 1.15 (source [65]).

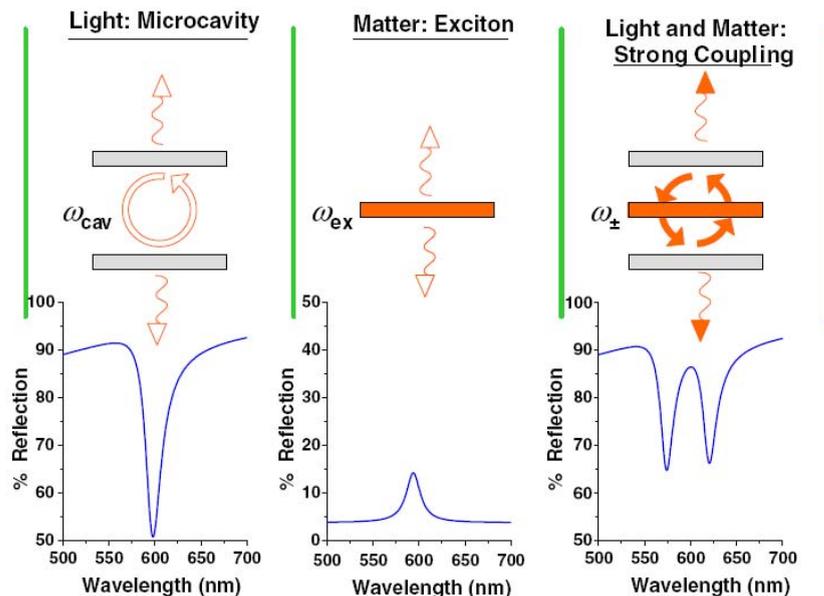


Figure 1.15 – Spectre de réflexion démontrant les conséquences d'un couplage fort entre la lumière (photon dans le mode de cavité) et la matière (exciton); lorsque le couplage est important, de nouvelles résonances apparaissent à ω_{\pm}

Près de la résonance, le couplage de l'exciton et du photon peut être décrit par un

système de 2 oscillateurs harmoniques amortis couplés. Les amortissements sont dus à la largeur spectrale du mode de la cavité et celle de l'exciton.

Les énergies propres du polariton s'expriment de la façon suivante :

$$E_{\pm} = \frac{E_{ex} + E_{ph}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\hbar\Omega_R)^2 + (E_{ex} - E_{ph})^2} \quad (1.66)$$

où :

- E_{ex} est l'énergie de l'exciton non-couplé ($E_1 - E_0$)
- E_{ph} est l'énergie du photon non-couplé
- $\hbar\Omega_R$ est le dédoublement de Rabi

Au voisinage de la résonance ($E_{ex} = E_{ph}$), les énergies propres du polariton sont séparées de la quantité $\hbar\Omega_R$, correspondant au dédoublement de Rabi.

Un aperçu des différentes avancées expérimentales récentes sur la compréhension des polaritons de microcavités dans le cas des SCO (petites molécules fluorescentes et phosphorescentes) a été réalisé par Holmes [66].

1.7 Conclusion chapitre 1

Dans ce chapitre, nous avons rappelé les théories et modèles développés pour la description de l'électroluminescence dans les SCO. Les mécanismes d'injection et de transport des charges dans les SCO sont toujours un sujet de recherche actuel. En effet, les modèles inspirés des SC cristallins (émission thermoionique et effet tunnel pour l'injection, courants de conduction/diffusion et bande d'énergie pour le transport) ne sont pas entièrement satisfaisants. Les modèles développés spécifiquement pour les SCO tenant compte du désordre structural (GDM, CDM par exemple) ont permis une avancée dans la compréhension physique mais certains problèmes persistent comme l'origine du dipôle interfacial, les intervalles de validité limités du champ électrique pour retrouver la loi Poole-Frenkel ou encore la grande difficulté d'exploiter ces modèles pour des structures multicouches. En revanche, la description purement optique (couplage de sortie) semble plus mature avec néanmoins des avancées récentes concernant des phénomènes quantiques observés dans des dispositifs organiques (effet Purcell, polaritons de cavité).

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser aux modèles développés dans la littérature, permettant la simulation des structures complètes d'OLEDs et utilisant les théories développées dans ce chapitre.

Bibliographie

- [1] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito *et al.*, « Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic-metal and organic-organic interfaces », *Adv. Mater.*, **11**, 8, (1999), 605–625.
- [2] I. G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz *et al.*, « Organic semiconductor interfaces : electronic structure and transport properties », *Appl. Surf. Sci.*, **166**, (2000), 354–362.

- [3] H. Ishii, N. Hayashi et E. Ito, « Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces : examination of Fermi level alignment », *Phys. Stat. Sol. (a)*, **201**, 6, (2004), 1075–1094.
- [4] O. W. Richardson *Philos. Mag.*, **28**, 633, (1914).
- [5] S. Dushman, « Electron emission from metals as a function of temperature », *Phys. Rev.*, **21**, (1923), 623–636.
- [6] H. Bethe *MIT Radiat. Lab. Rep.*, **43**, 12, (1942).
- [7] R. H. Fowler et L. Nordheim *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **119**, 173.
- [8] P. S. Davids, I. H. Campbell et D. L. Smith, « Device model for single carrier organic diodes », *J. Appl. Phys.*, **82**, 12, (1997), 6319–6325.
- [9] J. Blochwitz, *Organic light-emitting diodes with doped charge transport layers*. Thèse de doctorat, Technische Universität Dresden, (2001).
- [10] W. Gao et A. Kahn, « Electrical doping : the impact on interfaces of π -conjugated molecular films », *J. Phys. Cond. Matt.*, **15**, (2003), 2757–2770.
- [11] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer *et al.*, « Interface electronic structure of organic semiconductors with controlled doping levels », *Org. Elec.*, **2**, (2001), 97–104.
- [12] J. Kido et T. Matsumoto, « Bright organic electroluminescent devices having a metal-doped electron-injecting layer », *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2866, (1998).
- [13] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou *et al.*, « Doped organic semiconductors : physics and application in light-emitting diodes », *Org. Elec.*, **4**, (2003), 89–103.
- [14] J. X. Tang, K. M. Lau, C. S. Lee *et al.*, « Substrate effects on the electronic properties of an organic/organic heterojunction », *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 232103, (2006).
- [15] C. Tengstedt, W. Osikowicz, W. R. Salaneck *et al.*, « Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces », *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 053502, (2006).
- [16] J. X. Tang, C. S. Lee et S. T. Lee, « Electronic structures of organic-organic heterojunctions : from vacuum level alignment to Fermi level pinning », *J. Appl. Phys.*, **101**, 064504, (2007).
- [17] V. I. Arkhipov, U. Wolf et H. Bässler, « Current injection from a metal to a disordered hopping system. II. Comparison between analytic theory and simulation », *Phys. Rev. B*, **59**, (1999), 7514–7520.
- [18] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak *et al.*, « Charge injection into light-emitting diodes : Theory and experiment », *J. Appl. Phys.*, **84**, (1998), 848–856.
- [19] D. F. Blossey, « One-dimensional Onsager theory for carrier injection in metal-insulator systems », *Phys. Rev. B*, **9**, (1974), 5183–5187.
- [20] A. B. Walker, A. Kambili et S. J. Martin, « Electrical transport modelling in organic electroluminescent devices », *J. Phys. : Cond. Matter*, **14**, (2002), 9825–9876.
- [21] M. A. Lampert et P. Mark, *Current injection in solids*. New York : Academic Press, (1970).
- [22] T. Mori, T. Ogawa, D.-C. Cho *et al.*, « A discussion of conduction in organic light-emitting diodes », *Appl. Surf. Sci.*, **212-213**, (2003), 458–463.

- [23] P. N. Murgatroyd, « Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect », *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **3**, (1970), 151–156.
- [24] W. Gao, *Electrical doping of organic molecular semiconductors*. Thèse de doctorat, Princeton University, (2004).
- [25] A. Ioannidis, E. Forsythe, Y. Gao *et al.*, « Current-voltage characteristic of organic light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 23, (1998), 3038–3040.
- [26] S. C. Jain, W. Geens, A. Mehra *et al.*, « Injection and space-charge limited currents in doped conducting organic materials », *J. Appl. Phys.*, **89**, (2001), 3804–3810.
- [27] E. Tutiš, M. N. Bussac, B. Masenelli *et al.*, « Numerical model for organic light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, **89**, (2001), 430–439.
- [28] W. Brütting, *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, (2005).
- [29] Y. Preezant, Y. Roichman et N. Tessler, « Amorphous organic devices-degenerate semiconductors », *J. Phys. : Cond. Matter*, **14**, (2002), 9913–9924.
- [30] H. Ding et Y. Gao, « Alkali metal doping and energy level shift in organic semiconductors », *Appl. Surf. Sci.*, **252**, (2006), 3943–3947.
- [31] R. J. Fleming, « Upper limit of electron effective mass in organic semiconductors », *J. Chem. Phys.*, **56**, 10, (1972), 4911–4916.
- [32] H. Ichikawa, T. Shimada et A. Koma, « Ordered growth and crystal structure of Alq₃ on alkali halide surfaces », *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 3A, (2001), 225–227.
- [33] S. M. Sze, *Semiconductor devices : Physics and Technology*. Wiley, (1985).
- [34] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Rinehart and Winston, (1988).
- [35] Y. Roichman et N. Tessler, « Generalized Einstein relation for disordered semiconductors-implications for device performance », *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 11, (2002), 1948–1950.
- [36] T. H. Nguyen et S. K. O’Leary, « Generalized Einstein relation for disordered semiconductors with exponential distributions of tail states and square-root distributions of band states », *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 10, (2003), 1998–2000.
- [37] Y.-Q. Peng, J.-H. Yang, F.-P. Lu *et al.*, « Einstein relation in chemically doped organic semiconductors », *Appl. Phys. A*, **86**, (2007), 225–229.
- [38] O. Tal, I. Epstein, O. Snir *et al.*, « Measurements of the Einstein relation in doped and undoped molecular thin films », *Phys. Rev. B*, **77**, 201201, (2008).
- [39] W. D. Gill, « Drift mobilities in amorphous charge-transfer complexes of trinitrofluorene and poly-n-vinylcarbazole », *J. Appl. Phys.*, **43**, 12, (1972), 5033–5040.
- [40] M. Wohlgenannt, « Polarons in π -conjugated semiconductors : absorption spectroscopy and spin-dependent recombination », *phys. stat. sol. (a)*, **201**, 6, (2004), 1188–1204.
- [41] M. N. Bussac et L. Zuppiroli, « High-field mobility in an assembly of conjugated polymer segments », *Phys. Rev. B*, **54**, 7, (1996), 4674–4679.
- [42] H. Bässler, « Charge transport in disordered organic photoconductors : a monte-carlo simulation study », *phys. stat. sol. (b)*, **175**, 15, (1993).

- [43] S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre *et al.*, « Essential role of correlations in governing charge transport in disordered organic materials », *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 20, (1998), 4472–4475.
- [44] Y. N. Gartstein et E. M. Conwell, « High-field hopping mobility in molecular systems with spatially correlate denergetic disorder », *Chem. Phys. Lett.*, **245**, (1995), 351–358.
- [45] L. Ke, S. J. Chua, R. C. C. Han *et al.*, « Brownian motion field dependant mobility theory of hopping transport process », *J. Appl. Phys.*, **99**, 114512, (2006).
- [46] F. Jansson, S. D. Baranovskii, F. Gebhard *et al.*, « Effective temperature for hopping transport in a gaussian density of states », *Phys. Rev. B*, **77**, 195211, (2008).
- [47] V. I. Arkhipov, P. Heremans, E. V. Emelianova *et al.*, « Charge carrier mobility in doped semiconducting polymers », *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 19, (2003), 3245–3247.
- [48] M. A. Baldo, Z. G. Soos et S. R. Forrest, « Local order in amorphous organic molecular thin films », *Chem. Phys. Lett.*, **347**, (2001), 297–303.
- [49] W. Shockley et W. T. Read, « Statistics of the recombinations of holes and electrons », *Phys. Rev.*, **87**, 5, (1952), 835–842.
- [50] V. R. Nikitenko, O. V. Salata et H. Bässler, « Comparison of models of electroluminescence in organic double-layer light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, **92**, 5, (2002), 2359–2367.
- [51] N. C. Greenham et P. A. Bobbert, « Two-dimensional electron-hole capture in a disordered hopping system », *Phys. Rev. B*, **68**, 245301, (2003).
- [52] I. Jurić, I. Batistić et E. Tutiš, « Recombination at heterojunctions in disordered organic media : modeling and numerical simulations », *Phys. Rev. B*, **77**, 165304, (2008).
- [53] M. Klessinger et J. Michl, *Excited states and photochemistry of organic molecules*. VCH publishers, (1995).
- [54] M. A. Baldo et D. F. O'Brien, « Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film », *Phys. Rev. B*, **60**, 20, (1999), 14422–14428.
- [55] M.-H. Lu et J. C. Sturm, « Optimization of external coupling and light emission in organic light-emitting devices », *J. Appl. Phys.*, **91**, 2, (2002), 595–604.
- [56] W. Lukosz, « Theory of optical-environment-dependant spontaneous emission rates for emitters in thin layers », *Phys. Rev. B*, **22**, 6, (1980), 3030–3038.
- [57] H. Riel, S. Karg, T. Beierlein *et al.*, « Tuning the emission characteristics of top-emitting organic light-emitting devices by means of a dielectric capping layer : an experimental and theoretical study », *J. Appl. Phys.*, **94**, 8, (2003), 5290–5296.
- [58] P. Yeh, *Optical waves in layered media*. Wiley, (1988).
- [59] Landau, *Electromagnetics of continuous media*. Pergamon, New York, (1960).
- [60] O. H. Crawford, « Radiation from oscillating dipoles embedded in a layered system », *J. Chem. Phys.*, **89**, 10, (1988), 6017–6027.
- [61] L. Polerecký, J. Hamrle et B. D. MacCraith, « Theory of the radiation of dipoles placed within a multilayer system », *Appl. Opt.*, **39**, (2000), 3968–3977.

- [62] C. Cohen-Tannoudji, *Mécanique quantique II*. (1977).
- [63] E. M. Purcell, « Spontaneous emission probabilities at radio frequencies », *Phys. Rev.*, **69**, 681, (1946).
- [64] X.-W. Chen, W. C. H. Choy, S. He *et al.*, « Comprehensive analysis and optimal design of top-emitting organic light-emitting devices », *J. Appl. Phys.*, **101**, 113107, (2007).
- [65] J. R. Tischler, M. S. Bradley, Q. Zhang *et al.*, « Solid state cavity QED : strong coupling in organic thin films », *Org. Elec.*, **8**, (2007), 94–113.
- [66] R. J. Holmes et S. R. Forrest, « Strong exciton-photon coupling in organic materials », *Org. Elec.*, **8**, (2007), 77–93.

Chapitre 2

État de l'art de la modélisation électrique des OLEDs

« La brillance conceptuelle ne rend pas les lois de la physique aveugles. »

N. Augustine

Ce chapitre traite des différents modèles électriques qui ont été développés pour simuler des structures complètes d'OLEDs en utilisant les éléments théoriques des SCO décrits au chapitre précédent. Nous aborderons les deux principaux types de modélisation :

- les modèles continus de bandes d'énergie avec les modes de conduction par piègeages multiples et par sauts
- les modèles compacts avec une approche phénoménologique de type composants

2.1 Modèles continus de bandes d'énergie

On traite le dispositif comme un empilement de milieux continus. Dans chaque milieu, la modélisation des densités d'états électroniques est inspirée de celle des SC cristallins (modèle de bandes d'énergie). Le transport des charges est décrit par les courants de conduction/diffusion, couplés aux équations de continuité et de Poisson. Le désordre structural dû au caractère amorphe des SCO étudiés est généralement pris en compte par une mobilité de type Poole-Frenkel.

2.1.1 Applications : structures modélisées

L'application de ces modèles électriques pour simuler les structures OLED nécessitent d'entrer précisément les paramètres de matériaux comme la densité d'états, la hauteur des barrières (niveaux HOMO et LUMO), la mobilité des porteurs de charges afin de fournir des résultats exploitables. Contrairement aux SC inorganiques, ces paramètres de matériaux sont mal connus ou difficilement accessibles par l'expérience. Afin d'obtenir une concordance avec les courbes expérimentales intensité-tension (J-V), il est souvent nécessaire d'ajuster la hauteur des barrières pour l'injection des charges,

la mobilité des porteurs de charges (dépendance en champ électrique). Les valeurs issues de la littérature sont généralement un premier point de départ pour les simulations numériques puis on fait varier ces valeurs jusqu'à l'obtention d'un accord parfait avec les courbes expérimentales, tout en contrôlant la cohérence des paramètres choisis avec les valeurs expérimentales connues.

2.1.1.1 Structures monocouches

Les premières structures qui ont été simulées sont des structures monocouches c'est-à-dire un SCO pris en sandwich entre 2 électrodes. Ces modèles conviennent plus particulièrement aux PLEDs (ex. historique : Al/PPV/ITO de Burroughes *et al.* [1]) alors que les OLEDs comportent généralement 2 couches ou plus (ex. historique : TPD/Alq₃ de Tang et Van Slyke [2]). On distingue 2 types de structures monocouches s'il s'agit de courants unipolaires (électrons ou trous) ou bipolaires (électrons et trous).

Structures unipolaires Davids *et al.* est un des premiers groupes à avoir développé un modèle unissant l'injection, le transport des charges et les effets de charge d'espace afin d'étudier des structures de type Al/MEH-PPV/ITO et Au/MEH-PPV/ITO [3]. Leur modélisation de l'injection des charges (voir paragraphe 1.2.1.5) utilisant la somme des contributions de l'émission thermoionique, de l'effet tunnel et du courant de recombinaison interfacial est encore utilisée actuellement dans les modèles continus de bandes d'énergie. Ces travaux ont également montré que la plupart des structures monocouches pouvaient être approximées comme unipolaires en présence d'une barrière importante pour les porteurs minoritaires. D'autre part, lorsque la barrière Schottky pour les porteurs majoritaires était inférieure à 0.3-0.4 eV, le courant était limité par la charge d'espace. Pour des hauteurs de barrière plus importantes, le courant était limité par l'injection.

Structures bipolaires Afin d'améliorer la représentation physique des PLEDs, les modélisations doivent tenir compte des 2 types de porteurs de charge et de leurs recombinaisons. Les expressions analytiques pour des courants bipolaires n'existent pas ou sont invalides (ex. : SCLC).

Crone *et al.* ont ainsi développé une modélisation pour les structures bipolaires, tenant compte ainsi de la recombinaison des porteurs de charge [4]. La densité de courant de recombinaisons J_r pour un dispositif de longueur L , l'anode et la cathode étant situées respectivement en $x=0$ et $x=L$, s'écrit :

$$J_r = \int_0^L qRdx = J_n(L) - J_n(0) = J_p(0) - J_p(L) \quad (2.1)$$

où :

- q étant la charge électronique élémentaire
- R est le taux de recombinaison de Langevin
- J_n (resp. J_p) est le courant d'électrons (resp. trous)

Les trous injectés en $x = 0$ peuvent soit se recombiner dans la couche organique (et contribuer à J_r) ou bien traverser la structure et contribuer à $J_p(L)$. Le raisonnement est similaire pour les électrons.

Le point primordial des travaux de modélisation des structures monocouches bipolaires, partagé par la majorité des auteurs (par ex. [4–10]), est l'importance de l'équilibre¹ des porteurs de charge dans la couche organique afin de maximiser l'efficacité des dispositifs, les porteurs minoritaires déterminant le taux de recombinaison.

2.1.1.2 Structures multicouches

La modélisation de structures multicouches est importante car l'immense majorité des OLEDs possèdent 2 couches ou plus. Nous traiterons dans un premier temps les structures bicouches, intensivement étudiées après les travaux de Tang et Van Slyke [2]. Puis nous évoquerons des simulations plus récentes de structures complexes comportant plus de 3 couches.

Structures bicouches Crone *et al.* ont étendu leur modèle précédent pour des structures bicouches [11]. Ils ont mis en évidence le rôle d'une structure bicouche, consistant à éloigner la zone de recombinaisons de l'électrode afin d'éviter les phénomènes de quenching.

Les structures comportant NPB (ou TPD) et Alq₃ ont été l'objet de nombreuses études. Ruhstaller *et al.* ont proposé un modèle statique et transitoire, s'appuyant sur des structures expérimentales de type ITO/CuPc/NPB (ou TPD)/Alq₃/Mg:Ag [12]. La méthode de simulation est l'utilisation du formalisme de courants de conduction/diffusion, couplé à la résolution des équations de Poisson et de continuité (*cf.* paragraphe 1.3.2), et étendu aux interfaces internes.

$$J_{e,h}^{drift} + J_{e,h}^{diff} = \begin{cases} \exp\left(\frac{-dE}{k_B T}\right) & \text{si } dE > 0 \\ 1 & \text{si } dE < 0 \end{cases} \quad (2.2)$$

Martin *et al.* ont réalisé des mesures de spectroscopie d'absorption afin d'étudier la distribution interne du champ électrique dans la structure ITO/NPB/Alq₃/Al [13]. Ils ont ensuite utilisé le formalisme de conduction/diffusion pour simuler le champ électrique dans cette structure. La concordance des simulations aux résultats expérimentaux (voir figure 2.1, source [13]) a permis de montrer l'intérêt d'une telle modélisation pour la compréhension physique de ces structures.

Lorsque $V < V_{bi}$, le champ électrique est homogène dans la structure car l'injection des porteurs à partir des 2 contacts est négligeable. Lorsque $V > V_{bi}$, les trous sont injectés dans NPB et les électrons injectés dans Alq₃ sont négligeables (différence de barrières d'injection de 0.5 eV entre les 2 contacts). Les trous injectés s'accumulent à l'interface NPB/Alq₃, provoquant une augmentation du champ électrique dans la couche d'Alq₃. Aux tensions plus élevées, les courbes expérimentales du champ électrique dans Alq₃ et NPB convergent, ce qui peut s'expliquer par l'injection des électrons

1. On parle également de balance de charges

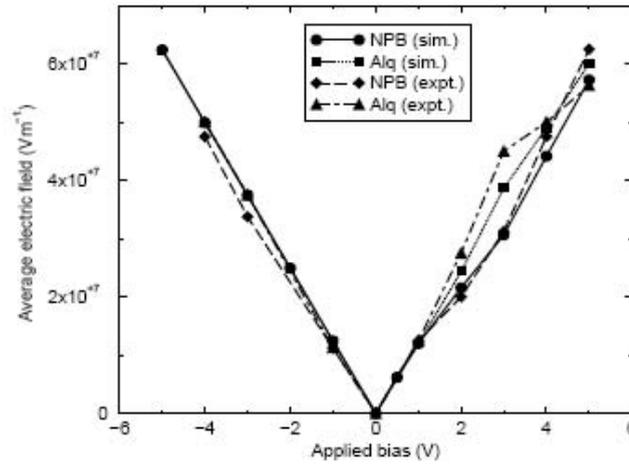


Figure 2.1 – Comparaison des champs électriques moyens simulés et expérimentaux dans la structure ITO/NPB/Alq₃/Al

dans Alq₃ qui s'accroissent à l'interface Alq₃/NPB, réduisant ainsi le champ électrique dans Alq₃.

Structures avec plus de 3 couches Chang *et al.* ont étudié l'influence de l'épaisseur de la couche émissive EML dans une structure de type ITO/TPD/EML/Alq₃/LiF/Al [14]. Plus récemment, C.-C. Lee *et al.* ont utilisé un modèle continu de bandes d'énergie avec le formalisme de courants de conduction-diffusion pour simuler des structures de type ITO/NPB/EML/Alq₃/LiF/Al, la couche émissive EML étant constituée d'un hôte avec des dopants fluorescents [15]. Le piégeage des porteurs de charge ainsi que les recombinaisons dans les dopants fluorescents ont été pris en compte. La même équipe a amélioré le modèle précédent en ajoutant la diffusion des singulets, le mécanisme de transfert d'énergie de Förster pour les excitons ainsi qu'un modèle ondulatoire pour le couplage optique de sortie [16].

2.1.2 Modèles de transport incluant la modélisation optique

Le rendement quantique externe doit tenir compte de la désexcitation radiative des excitons et du couplage optique de sortie.

En ce qui concerne la désexcitation radiative des excitons, l'équation de continuité des excitons singulets est donnée par la formule suivante :

$$\frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = R_{ST}R_L(x, t)n(x, t)p(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial S(x, t)}{\partial x} \right) - \frac{S(x, t)}{\tau_S} \quad (2.3)$$

où :

- $S(x, t)$ est la distribution spatiale et temporelle de la densité d'excitons singulets
- R_{ST} est la fraction de singulets formés
- $R_L(x, t)$ est la recombinaison de Langevin

- $n(x, t)$ (resp. $p(x, t)$) est la concentration d'électrons (resp. de trous)
- D_s est la constante de diffusion du singulet
- τ_s est la durée de vie du singulet, $D_s = L_s^2/\tau_s$, L_s étant la longueur de diffusion

Certains simulateurs disponibles commercialement (voir section 2.1.3) peuvent prendre également en compte la distribution des triplets, la conversion inter-systèmes et l'annihilation triplet-triplet. L'équation de continuité des singulets devient (polarons négligés) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(x, t)}{\partial t} = & R_{ST}R_L(x, t)n(x, t)p(x, t) + \frac{R_{ST}K_{TT}}{1 + R_{ST}}T^2(x, t) - K_{ISC}S(x, t) \\ & - K_{ST}S(x, t)T(x, t) - \frac{K_{SS}}{2}S^2(x, t) - K_{NRS}S(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial S(x, t)}{\partial x} \right) - \frac{S(x, t)}{\tau_s} \end{aligned} \quad (2.4)$$

où :

- $T(x, t)$ est la distribution spatiale et temporelle de la densité d'excitons triplets
- K_{TT} est la constante triplet-triplet
- K_{ISC} est la constante de conversion inter-systèmes
- K_{ST} est la constante singulet-triplet
- K_{SS} est la constante singulet-singulet
- K_{NRS} est la constante de désexcitation non radiative des singulets

L'équation de continuité des triplets est :

$$\begin{aligned} \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = & (1 - R_{ST})R_L(x, t)n(x, t)p(x, t) + K_{ISC}T(x, t) \\ & - K_{TT}T^2(x, t) - K_{NRT}T(x, t) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_T \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right) - \frac{T(x, t)}{\tau_T} \end{aligned} \quad (2.5)$$

où :

- K_{NRT} est la constante de désexcitation non radiative des triplets
- D_T est la constante de diffusion du triplet
- τ_T est la durée de vie du triplet

Ces modèles permettent donc d'avoir une approche du rendement quantique interne de l'OLED. En revanche, ils ne tiennent pas compte du couplage optique de sortie. Pour ce faire, l'intégration de modèles ondulatoires avec le formalisme des matrices de transfert décrit à la section 1.6.2 est la plus usitée.

Webster *et al.* ont simulé le rendement quantique externe pour une structure ITO/TPD/Alq₃/Mg, avec une épaisseur d'Alq₃ variant de 25 à 200 nm [17].

2.1.3 Simulateurs disponibles commercialement

Il existe plusieurs simulateurs électro-optiques de structures OLED disponibles commercialement :

- SimOLED®² (de sim4tec GmbH)
- SETFOS³ (de Fluxim)
- APSYS⁴ (de Crosslight Software Inc.)
- TiberCAD⁵ (de TiberLAB)
- AMPS-1D⁶ (Penn State University)
- ATLAS⁷ (de Silvaco®)

Ces modèles utilisent le formalisme de courants de conduction/diffusion, couplé à la résolution de l'équation de Poisson (généralement 1D) et à l'équation de continuité. La simulation optique est généralement prise en compte par l'équation de continuité des singulets 2.3. Les interfaces (métal/organique et organique/organique) sont traitées avec le modèle de Davids *et al.*, traité à la section 1.2.1.5.

Nous avons utilisé le simulateur ATLAS dont les caractéristiques seront abordées au chapitre 5, dans la partie II du manuscrit.

2.1.4 Modèles de transport incluant la conduction par sauts

La méthode la plus répandue permettant de concilier le formalisme de courants de conduction/diffusion et la conduction par sauts est d'utiliser la mobilité résultante⁸ *i.e.* la forme empirique de Poole-Frenkel définie aux équations 1.13 et 1.30.

Cela étant, certains simulateurs proposent des solutions alternatives. Le simulateur ATLAS permet d'entrer des mobilités de saut issues du concept d'énergie de transport effectif (*cf.* section 1.3.4.5). Le simulateur SETFOS peut tenir compte des mobilités de saut (à effet de champ), développées par Vissenberg *et al.* pour des transistors organiques [18].

2.1.5 Modèles numériques alternatifs

La plupart des modèles continus de bandes d'énergie utilisent le concept de conduction/diffusion. Il existe néanmoins des modèles qui utilisent un cadre numérique différent, tenant compte du désordre dans les SCO. Tutiš *et al.* ont proposé un modèle 1D dans lequel les électrons et les trous sont confinés en des points discrets [19], représentant des molécules. A chaque nœud dans la simulation (site moléculaire), les densités d'électrons et de trous ainsi que les niveaux énergétiques sont calculés. La densité de charges évolue ainsi de site en site en tenant compte des contributions de l'injection, du transport et de la recombinaison des porteurs de charge. Les niveaux énergétiques varient dans la structure selon la molécule décrite au nœud. L'énergie locale LUMO d'un site au point x s'écrit :

2. <http://www.sim4tec.com>

3. <http://www.fluxim.com>

4. <http://www.crosslight.com>

5. <http://www.tibercad.org>

6. <http://www.cneu.psu.edu/amps/amps1d.html>

7. http://www.silvaco.com/products/device_simulation/atlas.html

8. On se place à l'échelle macroscopique

$$\bar{E}(x) = E_0 + E_{IF} + \sum_m E(x_m, x) \quad (2.6)$$

où E_0 est le niveau LUMO moyen, E_{IF} est la contribution de la force image et $E(x_m, x)$ est la contribution de la charge au nœud x_m . Le raisonnement est identique pour le niveau HOMO.

Les variations des densités d'électrons et de trous au nœud m (respectivement n_m et p_m) sont dues à 3 contributions : injection des charges à partir des électrodes (*inj*), transport entre les sites (*tran*) et recombinaison (*rec*).

$$\frac{dn_m}{dt} = \left(\frac{dn_m}{dt}\right)_{inj} + \left(\frac{dn_m}{dt}\right)_{tran} + \left(\frac{dn_m}{dt}\right)_{rec} \quad (2.7)$$

$$\frac{dp_m}{dt} = \left(\frac{dp_m}{dt}\right)_{inj} + \left(\frac{dp_m}{dt}\right)_{tran} + \left(\frac{dp_m}{dt}\right)_{rec} \quad (2.8)$$

L'injection des charges est décrite par effet tunnel des électrodes métalliques vers les nœuds les plus proches. On suppose un modèle de saut vers les plus proches voisins pour le transport des charges dans le matériau. En ce qui concerne les IOO, un modèle de saut inter-sites est envisagé. Enfin, la recombinaison est de type Langevin.

2.2 Modèles phénoménologiques

Après avoir étudié les modèles continus de bandes d'énergie et les modèles du saut, nous allons nous intéresser aux modèles dits « compacts », proposant un circuit équivalent pour les OLEDs. Cette approche phénoménologique (chaque composant décrivant un mécanisme physique) allie une description physique simplifiée par rapport aux modèles exposés précédemment et une compatibilité avec les simulateurs de circuit commerciaux. En effet, les simulations de type éléments-finis ou Monte-Carlo sont difficilement implémentables sur des outils TCAD classiques. De plus, bien que les modèles continus de bandes d'énergie et du saut soient des outils indéniablement utiles pour la compréhension de la physique fondamentale des OLEDs, ils nécessitent la connaissance de nombreux paramètres sur les matériaux organiques utilisés, généralement mal connus ou difficilement accessibles par l'expérience :

- mobilité des électrons et des trous, dépendance en champ électrique et température
- densité d'états et distribution
- niveaux énergétiques HOMO et LUMO

Il faut également tenir compte des interfaces métal/organique et organique/organique, des distributions de pièges avec quelques paramètres supplémentaires.

Ainsi, l'approche phénoménologique apparaît attractive pour la conception d'écrans plats avec la possibilité d'intégrer un modèle électrique de l'OLED avec le circuit d'adressage du système. Par ailleurs, cette modélisation via une étude comparative des structures permet également une meilleure compréhension et une optimisation des performances électriques.

2.2.1 Historique

L'approche phénoménologique de type composants a été utilisée dès le début des années 70 pour la technologie d'affichage par électroluminescence (inorganique) en couches minces à excitation alternative (ACTFEL *Alternating-Current Thin-Film Electroluminescent*). Ce type de dispositif est constitué d'une couche émissive de phosphores (généralement des terres rares dopés), prise en sandwich entre 2 couches isolantes et 2 électrodes. Le courant alternatif permet un couplage capacitif entre les électrodes et le phosphore afin d'obtenir l'électroluminescence. Le premier modèle (figure 2.2) a été développé par Chen et Krupka pour des dispositifs à un isolant [20].

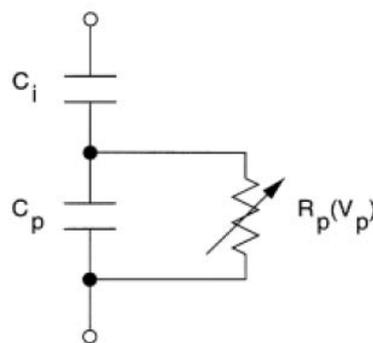


Figure 2.2 – Circuit équivalent de Chen et Krupka pour un dispositif ACTFEL à un isolant. L'isolant est représenté par une capacité. Le phosphore est représenté par une capacité en parallèle avec une résistance variable représentant la conduction

L'approche de type composants a été également utilisée par Marsal *et al.* pour étudier une diode silicium à hétérojonction n a-Si :H/p c-Si [21]. Le circuit équivalent est décrit figure 2.3.

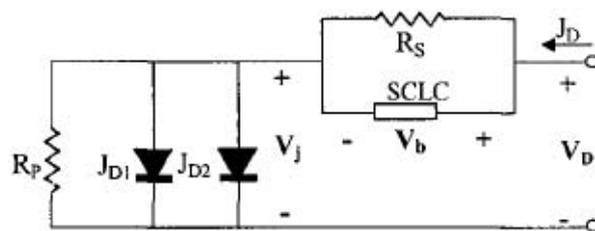


Figure 2.3 – Circuit équivalent proposé pour une diode silicium à hétérojonction n a-Si :H/p c-Si

2.2.2 Application aux OLEDs

Les premiers modèles phénoménologiques pour les OLEDs ont été proposés par l'équipe travaillant sur les ACTFEL de l'Université d'État d'Oregon, s'inspirant des similarités entre les 2 technologies. Ainsi Bender a tout d'abord modélisé chaque couche

organique par une capacité en parallèle avec une diode et une résistance, représentée figure 2.4 pour une structure ITO/CuPc/NPB/Alq₃/Mg:Al [22].

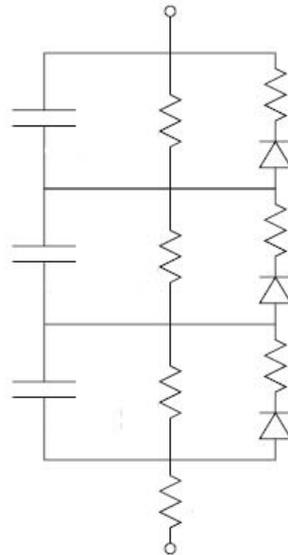


Figure 2.4 – Modèle SPICE multi-diodes de Bender pour une structure OLED multicouche. La diode tient compte du caractère rectifiant de la couche, la résistance décrit la résistivité volumique de la couche (faible mobilité) tandis que la résistance série additionnelle est la résistance carrée de l'ITO

Ce modèle est utile pour des ajustements de courbes précis entre des données expérimentales et simulées. Néanmoins, Bender a montré qu'un modèle plus simple pouvait décrire le comportement de l'OLED aussi précisément que le modèle multi-diodes. Ce modèle simplifié est illustré figure 2.5.

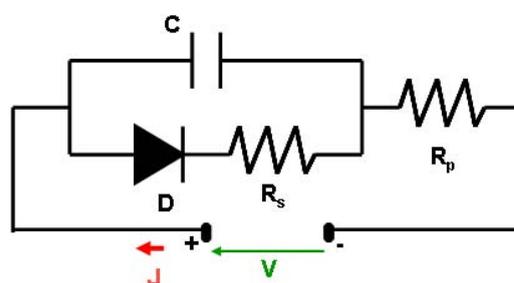


Figure 2.5 – Modèle SPICE mono-diode de Bender. La diode tient compte du courant total rectifié dans l'OLED, la résistance R_s est la résistivité totale volumique de toutes les couches, la résistance R_p représente toujours la résistance carrée de l'ITO

Bender a également développé un modèle permettant d'étudier à la fois les courants limités par le volume ou par l'injection dans des circuits SPICE avec l'utilisation d'une diode F-N pour simuler l'injection par effet tunnel [22].

Plus récemment, Li *et al.* ont développé un circuit équivalent (figure 2.6) tenant compte des effets d'un potentiel de diffusion V_{bi} important et de contacts ohmiques

non-idéaux [23].

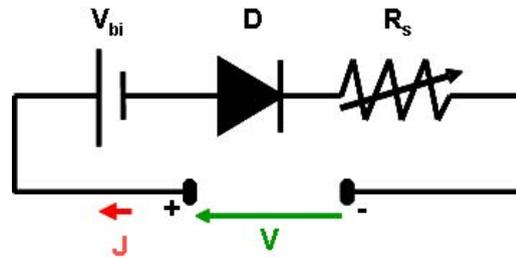


Figure 2.6 – Modèle SPICE proposé par Li *et al.* tenant compte des effets du potentiel de diffusion V_{bi} , la résistance variable tient compte de la barrière Schottky

D. V. Bui *et al.* ont proposé un modèle SPICE (figure 2.7) pour les OLEDs dans une matrice passive tenant compte du couplage électrique entre pixels [24]. Le modèle, inspiré du modèle SPICE d'une diode inorganique, comporte une diode principale avec une caractéristique exponentielle. En revanche, les caractéristiques I-V des dipôles série et parallèle ne sont pas linéaires, contrairement au cas des diodes inorganiques.

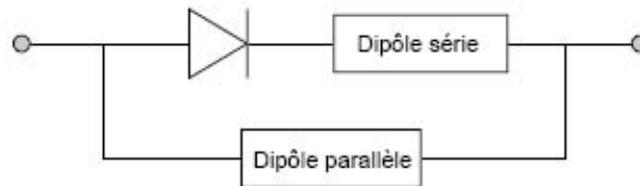


Figure 2.7 – Modèle SPICE général de l'OLED proposé par D. V. Bui *et al.*

Le modèle SPICE complet de l'OLED est montré à la figure 2.8 (source [25]).

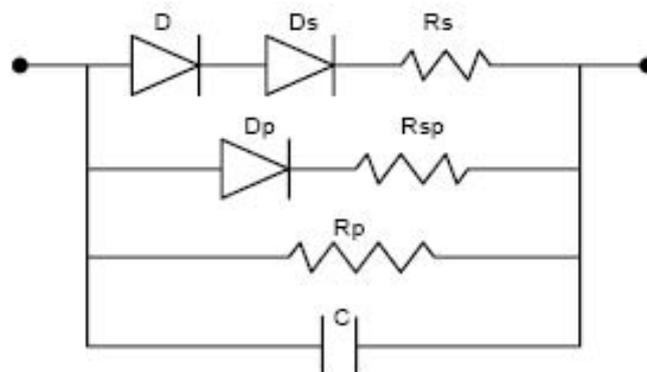


Figure 2.8 – Modèle SPICE complet de l'OLED proposé par D. V. Bui *et al.*

L'interprétation physique des composants proposée par D. V. Bui est la suivante [25] :

- le comportement exponentiel est le comportement de la jonction principale parmi les jonctions de toutes les couches dans la structure OLED (diode D)
- la diode série D_s correspond au regroupement de toutes les autres jonctions moins importantes que la jonction principale
- la résistance série R_s est la résistance de contact entre les couches
- la résistance parallèle R_p modélise le transport des charges minoritaires
- la diode parallèle D_p met en évidence l'influence des autres pixels de la matrice (diaphonie)
- la capacité C est la réponse dynamique de la structure multicouche

Kanicki *et al.* ont également utilisé un circuit équivalent pour simuler des afficheurs PLEDs (ITO/PEDOT :PSS/EML/Ca-Al) à matrice active [26], représenté figure 2.9.

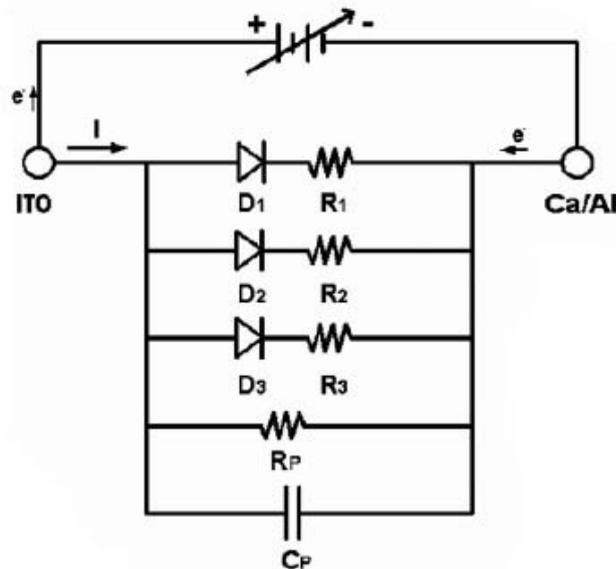


Figure 2.9 – Circuit équivalent proposé par Kanicki *et al.*

Kanicki *et al.* ont mis en évidence la nécessité d'utiliser 3 diodes en parallèle (correspondant aux 3 hétérojonctions de la structure) afin d'ajuster la courbe J-V simulée avec la courbe J-V expérimentale. L'interprétation proposée est la limitation à la fois par l'injection et par la conduction de leur structure PLED, ce qui empêche l'utilisation d'une diode simple.

2.3 Conclusion chapitre 2

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu des principaux modèles électriques⁹ qui ont été utilisés dans la littérature pour simuler différentes structures OLED. Les modèles continus de bandes d'énergie hérités des SC cristallins sont majoritairement représentés pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ce sont des outils matures, disponibles commercialement. D'autre part, le formalisme théorique utilisé (courants de

9. éventuellement électro-optiques

conduction/diffusion, équations de continuité et de Poisson) associé au cadre numérique (généralement la méthode des éléments finis) permet de simuler des structures multicouches relativement aisément¹⁰ par rapport aux modèles discrets spécifiques aux SCO utilisant le modèle du saut¹¹ avec des simulations de type Monte-Carlo. Les principales limitations des modèles continus à bande d'énergie sont liées à la connaissance de nombreux paramètres des matériaux organiques. Or, ces paramètres comme la mobilité des porteurs de charge, les niveaux HOMO et LUMO, la densité et la distribution des états énergétiques sont généralement difficilement accessibles par l'expérience ou fortement dépendants des conditions des procédés de fabrication.

En ce qui concerne les modèles phénoménologiques de type composants proposant un circuit équivalent pour les OLEDs, il existe assez peu d'occurrences dans la littérature. Ces modèles allient une description physique simplifiée par rapport aux modèles continus de bandes d'énergie et une compatibilité avec les outils TCAD de type SPICE. Ces modèles sont notamment attractifs pour la conception d'afficheurs, de par l'intégration possible avec le circuit d'adressage du système et leur rapidité de convergence. La principale limitation de ce type de modélisation, outre les hypothèses physiques simplificatrices, est qu'il ne permet l'obtention que d'un comportement électrique *global* de l'OLED. Ainsi, pour des structures multicouches, le comportement individuel des couches ne peut être mis en évidence que par des études comparatives.

Nous allons désormais aborder dans la seconde partie nos travaux de modélisation, utilisant dans un premier temps un modèle continu de bandes d'énergie via le simulateur technologique et électrique ATLAS par éléments finis 2D, puis nous exposerons le modèle équivalent de type composants développé durant ce doctorat. Le prochain chapitre est consacré à la description des structures OLED étudiées et aux méthodes de caractérisation utilisées.

Bibliographie

- [1] J. Burroughes, D. Bradley, A. Brown *et al.*, « Light-emitting diodes based on conjugated polymers », *Nature*, **347**, 11, (1990), 539–541.
- [2] C. W. Tang et S. A. V. Slyke, « Organic electroluminescent diodes », *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 12, (1987).
- [3] P. S. Davids, I. H. Campbell et D. L. Smith, « Device model for single carrier organic diodes », *J. Appl. Phys.*, **82**, 12, (1997), 6319–6325.
- [4] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell *et al.*, « Device model investigation of single layer organic light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, **84**, 2, (1998), 833–842.
- [5] C. D. J. Blades et A. B. Walker, « Simulation of organic light-emitting diodes », *Synth. Met.*, **111-112**, (2000), 335–340.
- [6] G. G. Malliaras et J. C. Scott, « The roles of injection and mobility in organic light emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, **83**, (1998), 5399–5403.

10. sous réserve d'un maillage pas trop « gourmand » en temps de calcul

11. dans les modèles continus, le désordre et le mécanisme du saut sont pris en compte par la mobilité résultante de type Poole-Frenkel, que l'on injecte dans les courants de conduction/diffusion

- [7] Y. Kawabe, M. M. Morrell, G. E. Jabbour *et al.*, « A numerical study of operational characteristics of organic light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, **84**, (1998), 5306–5314.
- [8] J. Shen et J. Yang, « Physical mechanisms in double-carrier trap-charge limited transport processes in organic electroluminescent devices : a numerical study », *J. Appl. Phys.*, **83**, (1998), 7706–7714.
- [9] D. J. Pinner, R. H. Friend et N. Tessler, « Transient electroluminescence of polymer light emitting diodes using electrical pulses », *J. Appl. Phys.*, **86**, (1999), 5116–5130.
- [10] S. J. Martin, A. B. Walker, A. J. Campbell *et al.*, « Electrical transport characteristics of single layer organic devices from theory and experiment », *J. Appl. Phys.*, **98**, 063709, (2005).
- [11] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell *et al.*, « Device model investigation of bilayer organic light emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, **87**, (2000), 1974–1982.
- [12] B. Ruhstaller, S. A. Carter, S. Barth *et al.*, « Transient and steady-state behavior of space charges in multilayer organic light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, **89**, (2001), 4575–4585.
- [13] S. J. Martin, G. L. B. Verschoor, M. A. Webster *et al.*, « The internal electric field distribution in bilayer organic light-emitting diodes », *Org. Elec.*, **3**, (2002), 129–141.
- [14] S.-H. Chang, Y.-C. Chang, C.-H. Yang *et al.*, « Numerical simulation of optical and electronic properties for multilayer organic light-emitting diodes and its application in engineering education », *Proc. SPIE*, **6134**, (2006), 187–196.
- [15] C. C. Lee, Y.-D. Jong, P.-T. Huang *et al.*, « Numerical simulation of electrical model for organic light-emitting devices with fluorescent dopant in the emitting layer », *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 11, (2005), 8147–8152.
- [16] C.-C. Lee, M.-Y. Chang, P.-T. Huang *et al.*, « Electrical and optical simulation of organic light-emitting devices with fluorescent dopant in the emitting layer », *J. Appl. Phys.*, **101**, 114501, (2007).
- [17] M. A. Webster, J. Auld, S. J. Martin *et al.*, « Simulation of the external quantum efficiency for bilayer organic light-emitting devices », *Org. Light-Emitt. Mat. Dev. VII*, **5214**, (2004), 300–309.
- [18] M. C. J. M. Vissenberg et M. Matters, « Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors », *Phys. Rev. B*, **57**, 20, (1998).
- [19] E. Tutiš, M. N. Bussac, B. Masenelli *et al.*, « Numerical model for organic light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, **89**, (2001), 430–439.
- [20] Y. S. Chen et D. C. Krupka, « Limitation imposed by field clamping on the efficiency if high field ac electroluminescence in thin films », *J. Appl. Phys.*, **43**, 4089, (1972).
- [21] L. F. Marsal, J. Pallarès, X. Correig *et al.*, « Electrical model for amorphous/crystalline heterojunction silicon diodes (n a-Si :H/p c-Si) », *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, (1996), 1209–1213.
- [22] J. P. Bender, B. J. Norris et J. F. Wager, « OLED modeling via SPICE ». <http://eecs.oregonstate.edu/matdev/pub.html>.

- [23] Y. Li, J.-W. Lee, B.-S. Lee *et al.*, « A novel SPICE compatible current model for OLED circuit simulation », *NSTI-Nanotech*, **3**, (2005), 103–106.
- [24] V. D. Bui et Y. Bonnassieux, « OLED SPICE modeling in a passive matrix of pixels », *Proc. SID*, **34**, (2003), 30–33.
- [25] V. D. Bui, *Conception et modélisation de transistors TFTs en silicium microcristallin pour des écrans AMOLED*. Thèse de doctorat, École Polytechnique, (2006).
- [26] J. Kanicki, S.-J. Lee, Y. Hong *et al.*, « Optoelectronic properties of poly(fluorene) co-polymer light-emitting devices on a plastic substrate », *J. SID*, **13/12**, (2005), 993–1002.

Deuxième partie

Modélisation et simulation d'OLEDs multicouches dopées

Chapitre 3

Structures expérimentales étudiées

« Les théories ont causé plus d'expériences que les expériences n'ont causé de théories. »

J. Joubert. Extrait de *Carnets*.

Nous allons tout d'abord présenter dans la première section de ce chapitre les deux principaux types d'architectures étudiées correspondant à deux substrats et deux électrodes supérieures différents. Puis nous détaillerons, dans la seconde section, les différentes méthodes de caractérisation électro-optiques qui ont été utilisées.

3.1 OLEDs multicouches dopées

Les deux principaux types d'architectures étudiées (\mathcal{A}_{Al} et \mathcal{A}_{ITO}) sont constituées de la manière suivante :

$$\mathcal{A}_{Al} \equiv Al/HIL/HTL^*/EBL/EML/HBL/ETL^*/Ag/CL \quad (3.1)$$

$$\mathcal{A}_{ITO} \equiv ITO/HTL^*/EBL/EML/HBL/ETL^*/Al \quad (3.2)$$

où :

- ITO est l'anode en Indium Tin Oxide
- HIL est la couche d'injection de trous (*Hole Injection Layer*)
- HTL* (resp. ETL*) est la couche de transport de trous (*Hole Transporting Layer*- (resp. électrons *-Electron Transporting Layer-*). L'astérisque désigne un dopage électrique
- HBL (resp. EBL) est la couche de blocage de trous (*Hole Blocking Layer*- (resp. électrons *-Electron Blocking Layer-*)
- EML est la couche émissive (*Emissive Layer*)
- Ag (resp. Al) est la cathode d'argent (resp. aluminium)
- CL est une couche de recouvrement optique (*Capping Layer*)

Après avoir décrit les modules de test et la préparation des substrats, nous traiterons ensuite l'empilement des couches organiques et l'électrode supérieure. Enfin, nous aborderons l'encapsulation des dispositifs.

3.1.1 Modules de test

Un module de test est schématisé par le dessin en perspective de la figure 3.1.

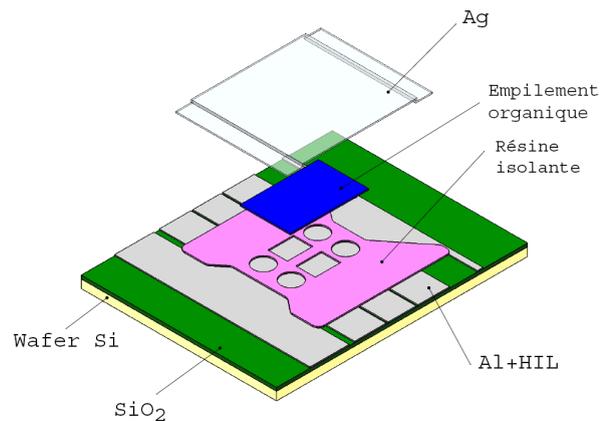


Figure 3.1 – Schéma du module de test avec \mathcal{A}_{Al}

Le substrat de base est un wafer de silicium (200 mm de diamètre) avec une couche d'oxyde SiO_2 sur lequel on va déposer l'électrode d'Al et l'HIL. Ensuite, une phase de photolithographie et de gravure permet de créer la structuration de l'électrode inférieure et donc les pistes de connexion. Puis les zones actives (pixels) sont délimitées par une résine isolante (2^e étape de photolithographie). Les dépôts des couches organiques et de l'électrode supérieure seront traités par la suite.

Un schéma ainsi qu'une photo du module de test complet sont représentés sur la figure 3.2. Chaque wafer de 200 mm comporte 12 de ces modules, chacun de 35×45 mm de côté. Chaque module comporte 4 diodes de 3.5 mm de diamètre (surface de 0.1 cm^2).

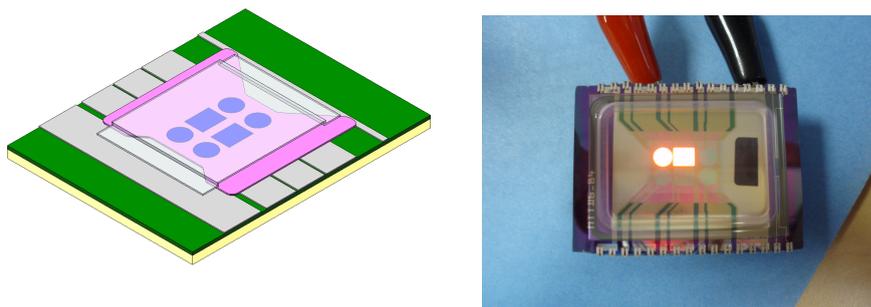


Figure 3.2 – Schéma et photo du module de test complet

3.1.2 Substrat

3.1.2.1 Si/SiO₂/Al

Le premier type d'architecture \mathcal{A}_{Al} est composé d'un substrat Si/SiO₂. Ce substrat étant opaque, l'émission se fait par l'électrode supérieure. L'HIL a été choisie afin d'améliorer les propriétés d'injection et de réflectivité par rapport à Al seul.

3.1.2.2 Verre/ITO

Le second type d'architecture \mathcal{A}_{ITO} utilise un substrat verre/ITO, transparent. L'émission se fait ici par le substrat. La résistance carrée de l'ITO est inférieure à 12 Ω/\square .

3.1.2.3 Traitement de surface

Les différents substrats subissent un traitement plasma avec un double objectif :

- nettoyage de l'électrode de base en enlevant les substances organiques qui se combinent avec le gaz utilisé
- augmentation de la mouillabilité (énergie de surface) par greffage de groupes réactifs

3.1.3 Empilement des couches organiques

Le dépôt des couches se fait par un système d'évaporation multi-chambres (*cluster tool*) sous vide secondaire ($\approx 2 \times 10^{-6}$ Pa), schématisé figure 3.3.

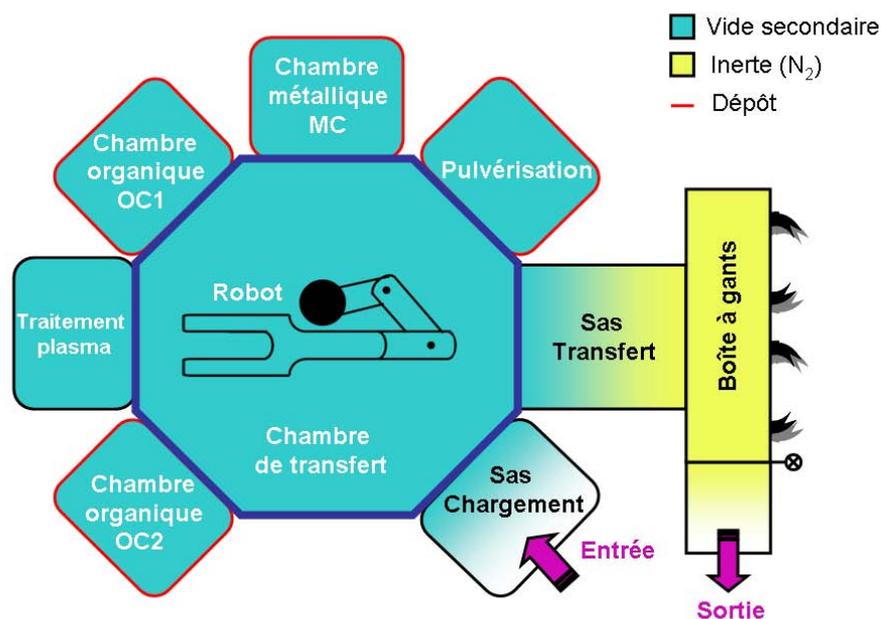


Figure 3.3 – Schéma synoptique du système d'évaporation multi-chambres

Il est composé de 6 chambres (dont 4 sont des chambres de dépôt) et de 2 sas :

- 1 chambre de transfert où un robot central transporte le substrat dans les différentes chambres
- 1 chambre consacrée au traitement plasma du substrat de base
- 2 chambres organiques notées *OC1* et *OC2*
- 1 chambre métallique notée *MC*
- 1 chambre de pulvérisation ¹
- 1 sas de chargement pour introduire le substrat et les masques
- 1 sas de transfert vers une boîte à gants où l'encapsulation est réalisée (cf. section 3.1.5)

3.1.3.1 Couches de transport dopées (ETL*,HTL*)

Les couches de transport dopées d'électrons et de trous sont déposées dans *OC2* en co-évaporation avec le dopant électrique à des cinétiques différentes. Le pourcentage de dopage est le rapport massique entre le dopant et la couche de transport. Ces couches étant très conductrices, leurs épaisseurs sont les paramètres ajustables de l'optimisation optique car la chute de potentiel est négligeable.

3.1.3.2 Couches de blocage (EBL,HBL)

Le rôle de ces couches est de confiner les électrons et les trous dans la couche émissive afin d'augmenter le taux de recombinaison et donc l'efficacité du dispositif. Il existe deux types de confinement possibles :

- *énergétique* : les trous sont confinés par la discontinuité importante (barrière d'injection) entre les niveaux HOMO ΔE_H à l'interface EML/HBL. *Idem* pour les électrons avec la discontinuité entre les niveaux LUMO ΔE_L à l'interface EBL/EML.
- *dynamique* : le confinement se fait par une différence d'ordre de grandeur des mobilités des porteurs entre la couche émissive et les couches de blocage.

Ces couches étant résistives, les épaisseurs doivent être assez fines pour que la chute de potentiel soit la plus faible possible.

3.1.3.3 Couche émissive (EML)

La couche émissive (matrice) et les dopants colorés (fluorescents ou phosphorescents) sont déposés dans *OC1* en co-évaporation, comme les couches de transport dopées électriquement.

3.1.4 Électrode supérieure (cathode)

Dans le cas \mathcal{A}_{Al} , l'électrode supérieure est une fine couche d'argent, surmontée d'une couche de recouvrement optique (diélectrique), notée CL. Cette couche permet par des effets interférentiels d'optimiser le couplage optique de sortie. Dans le cas \mathcal{A}_{ITO} , l'électrode supérieure est de l'aluminium. Les électrodes ainsi que la CL sont déposées par évaporation thermique dans *MC*.

1. non utilisée pour les structures étudiées

3.1.5 Encapsulation

L'encapsulation est une étape importante pour la durée de vie des dispositifs car les OLEDs sont notamment très sensibles à O_2 et H_2O qui provoquent la corrosion de la cathode. Le schéma global de la structure après encapsulation est présenté figure 3.4.

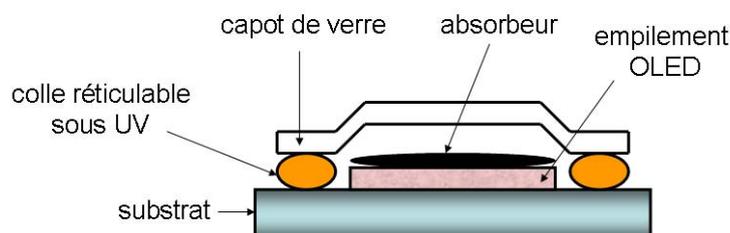


Figure 3.4 – Schéma global de la structure après encapsulation

L'encapsulation est réalisée en atmosphère inerte, dans une boîte à gants sous azote. On utilise généralement un capot de verre fixé sur le substrat par une colle réticulable sous UV. L'absorbeur (*getter*) est utilisé pour éliminer les traces d' H_2O dans la structure.

3.1.6 Notation des structures

Dans les chapitres suivants, nous utiliserons une notation spécifique pour certaines structures étudiées de type \mathcal{A}_{ITO} . Ces structures sont représentées dans le tableau 3.1.

structure	HBL (nm)	EML (nm)	EBL (nm)
α	15	30	7
β	5	30	7
γ	5	20	15
δ	5	20	7

Table 3.1 – Notation et définition de 8 structures étudiées de type \mathcal{A}_{ITO}

La structure α avec dopant rouge (resp. vert) est notée α_R (resp. α_V). *Idem* pour les structures β , γ et δ .

3.2 Méthodes de caractérisation

3.2.1 Mesures Intensité-Tension-Luminance (J-V-L)

3.2.1.1 Banc de test

Le banc de test complet est représenté figure 3.5. La luminance est mesurée soit par le spectrophotomètre, soit par la photodiode. Le spectrophotomètre fournit également le spectre d'émission et les coordonnées colorimétriques.

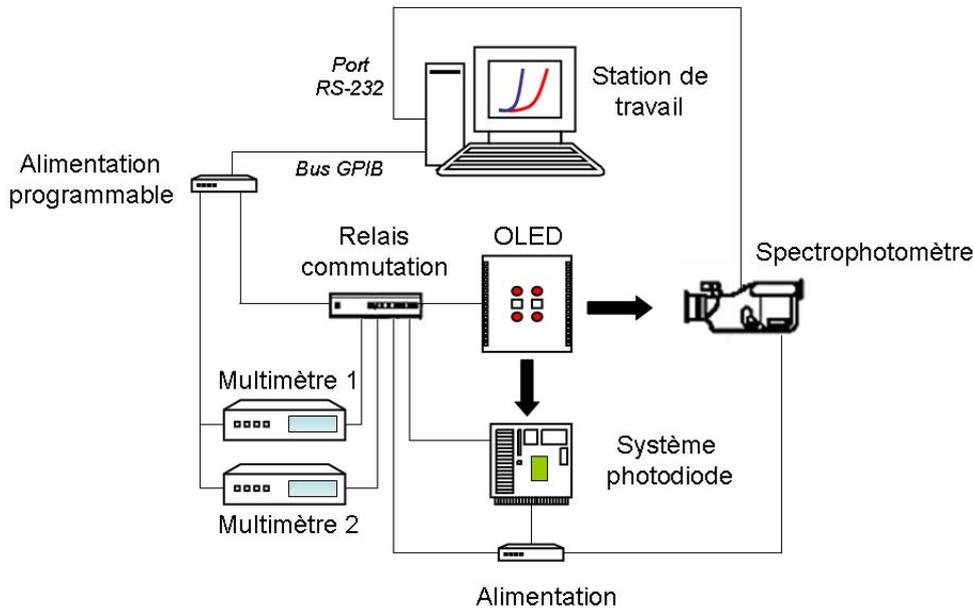


Figure 3.5 – Schéma synoptique du banc de mesures complet J-V-L

Lors d'une mesure J-V-L, l'OLED est pilotée en tension par l'alimentation programmable (0-15 V). Un multimètre est utilisé comme ampèremètre tandis que le second multimètre mesure le signal de la photodiode (voltmètre).

3.2.1.2 Erreurs de mesure

Précision de mesure électrique La résolution des mesures J-V dépend de la sensibilité du multimètre, capable de mesurer des pas de $0.1 \mu\text{V}$ à travers une résistance de $1 \text{ M}\Omega$, soit une résolution théorique de 0.1 pA . Donc, dans le cas de nos diodes de surface 0.1 cm^2 , la précision de mesure est de 10^{-9} mA/cm^2 .

Dispersion statistique Afin d'étudier la dispersion statistique des mesures J-V, nous avons réalisé un test de répétabilité², présenté figure 3.6, qui consiste à effectuer plusieurs fois la même mesure à la suite par le même opérateur afin d'évaluer la stabilité du système de mesure et de l'échantillon.

Dans la plage utile de la diode (tension supérieure à la tension seuil V_{th}), la dispersion statistique est très faible. En revanche pour les densités de courant faibles, on observe des variations assez importantes. Si l'on choisit comme critère de dispersion l'écart type relatif³ (σ/\bar{x}), où \bar{x} est la valeur moyenne et σ l'écart type, on a :

$$\left(\frac{\sigma}{\bar{x}}\right)_{V < V_{th}} \approx 10 \left(\frac{\sigma}{\bar{x}}\right)_{V \geq V_{th}} \quad (3.3)$$

$$\left(\frac{\sigma}{\bar{x}}\right)_{V \geq V_{th}} \leq 5 \times 10^{-2} \quad (3.4)$$

2. à distinguer de la reproductibilité, où la mesure est préparée à nouveau avec les réglages préalables
3. ou coefficient de variation, critère utile lorsque les séries statistiques n'ont pas le même ordre de grandeur (ici les densités de courant)

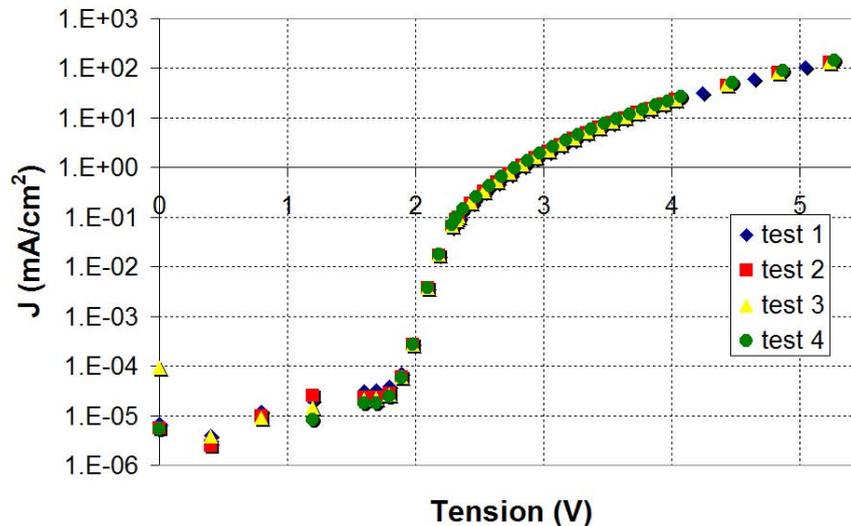


Figure 3.6 – Tests de répétabilité de la courbe J-V

Des mesures de courants « à vide »⁴ donnent un maximum de l'ordre de 10^{-7} mA pour des tensions inférieures à 2 V. Donc, pour une diode en fonctionnement ($V < V_{th}$), on peut décorrélérer la dispersion due aux mécanismes internes de l'OLED et celle due aux fluctuations du système de mesures dès lors que $\bar{x} \pm \sigma \gg 10^{-6}$ mA/cm², ce qui est le cas ici. Une hypothèse probable pour la dispersion est l'influence des effets hystérétiques de la courbe J-V dus aux charges piégées dans les couches organiques [1].

Erreur systématique Dans le cas des mesures J-V, on peut supposer que la dérive avec le temps est faible et donc que l'erreur systématique négligeable. Pour les mesures en luminance, les appareils sont recalibrés régulièrement.

3.2.2 Mesures J-V-L en mode pulsé

Les mesures J-V-L avec le banc précédent permettent d'atteindre des densités de courant de l'ordre de 100 mA/cm². Si l'on souhaite examiner des densités de courant supérieures, la puissance dissipée par effet Joule est telle que l'OLED se dégrade très rapidement. Les mesures en mode pulsé permettent de pallier ce problème en appliquant une tension élevée sur un laps de temps très court (rapport cyclique à 1%) via un signal créneau. Grâce à ce mode pulsé, les densités de courant étudiées peuvent atteindre 7 A/cm², sans dégradation significative de l'OLED.

L'étude de ces densités de courant élevées permet d'analyser le comportement de l'OLED dans un circuit d'adressage passif. En effet, pour les écrans à matrice passive, la formation d'une image nécessite le balayage des lignes de la matrice pendant la durée d'une trame (1/50 ou 1/60 s). Le courant nécessaire à l'OLED pour émettre est alors appliqué simultanément à tous les pixels de la ligne sélectionnée [2]. Pour un afficheur de N=100 lignes, l'obtention d'une luminance moyenne $L_0=100$ cd/m² nécessite

4. *i.e.* aucune OLED connectée au banc de test

une luminance par ligne $L_{max} = N \times L_0$. Le calcul de la densité de courant est donné par $J_{max} = \frac{L_{max}}{\eta}$, où η est l'efficacité en cd/A. L'application numérique donne $J_{max}=1$ A/cm² pour $\eta=1$.

3.2.2.1 Banc de test

Le banc de test est représenté figure 3.7. Il est constitué d'une alimentation programmable qui fournit une tension continue entre 0 et 50 V. La photodiode permet de mesurer la luminance de l'OLED.

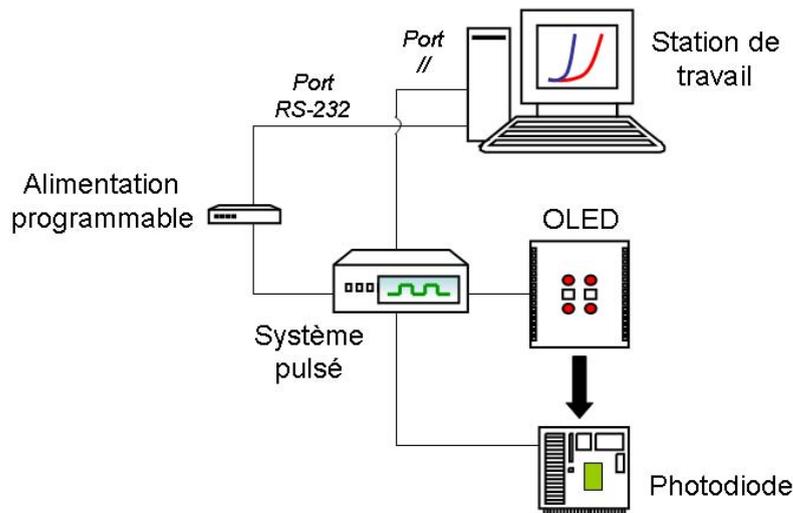


Figure 3.7 – Schéma synoptique du banc pulsé

Le système pulsé possède 2 fonctions :

- générateur de signaux créneaux de période T et de durée τ à partir d'une tension continue
- mesure du courant instantané (échantillonneur)

Pour que la mesure soit correcte, T et τ doivent être synchronisés avec le début de la mesure afin que l'impulsion de courant (réponse de l'OLED) puisse être mesurée sur le plateau, comme représenté figure 3.8.

3.2.2.2 Mesures en température

Des mesures en température de courbes J-V en mode pulsé pour \mathcal{A}_{ITO} ont été effectuées à 20, 50, 70, 90, 110 °C, en plaçant le boîtier de mesure dans une étuve. Les mesures de luminance par la photodiode n'ont pas été exploitées.

3.3 Conclusion chapitre 3

Dans ce chapitre, les deux types d'architectures notées \mathcal{A}_{AI} et \mathcal{A}_{ITO} , correspondant respectivement à des structures à émission par l'électrode supérieure et par le substrat, ont été présentées. Les caractéristiques des modules de test ainsi que les étapes de

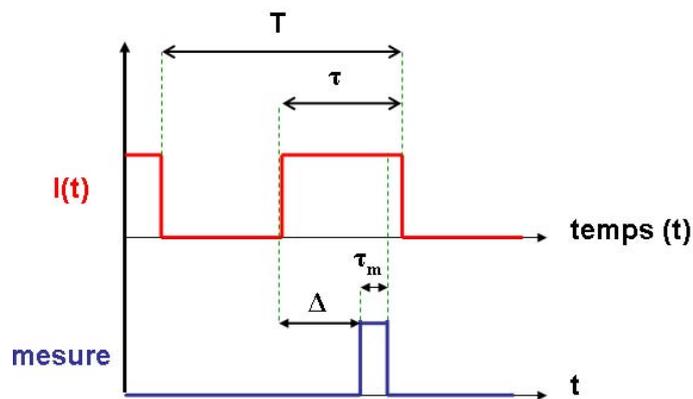


Figure 3.8 – Position de la mesure par rapport à l’impulsion de courant $I(t)$; τ_m est la durée de la mesure et Δ est l’intervalle de temps entre le début de l’impulsion et le début de la mesure. Les valeurs typiques utilisées sont $T=10$ ms, $\tau=80$ μ s, $\tau_m=20$ μ s et $\Delta=50$ μ s.

fabrication ont été précisées. Enfin, les bancs de tests électro-optiques ainsi que les conditions de mesures ont été évoqués.

Ces structures expérimentales constituent la base de travail⁵ pour les simulations électriques développées dans les deux derniers chapitres.

Bibliographie

- [1] W. Brütting, H. Riel, T. Beierlein *et al.*, « Influence of trapped and interfacial charges in organic multilayer light-emitting diodes », *J. Appl. Phys.*, **89**, (2001), 1704–1712.
- [2] C. Féry et P. L. Roy, « Affichage. Visualisation. Écrans OLED », Rapport technique R620, Techniques de l’Ingénieur, (2005).

5. plus de 100 structures différentes ont été simulées

Chapitre 4

Modèle continu de bandes d'énergie

« Le réel n'est jamais ce qu'on pourrait croire, mais il est toujours ce qu'on aurait dû penser. »

G. Bachelard

Les modèles continus de bandes d'énergie issus des SC inorganiques sont des outils destinés à la compréhension des mécanismes physiques des dispositifs. Le formalisme théorique (modèle de bande, courant de conduction/diffusion, équations de continuité et de Poisson) couplé à la méthode numérique des éléments finis permet la simulation de structures multicouches complexes.

Nous allons tout d'abord présenter les caractéristiques du simulateur ATLAS¹ utilisé. Puis nous détaillerons les options de modélisation physique avec l'ensemble des hypothèses émises, avant de donner un aperçu des résultats obtenus.

4.1 Simulateur technologique et électrique ATLAS

4.1.1 Environnement

Les entrées sorties du simulateur sont représentées sur le schéma 4.1.

La plupart des simulations utilisent 2 fichiers d'entrée :

- un fichier *texte* contenant les commandes à exécuter par ATLAS (environnement DECKBUILD² utilisé)
- un fichier *structure* définissant l'empilement à simuler

Le simulateur fournit 3 types de fichiers de sortie :

- un fichier *runtime* avec les messages d'erreurs et d'avertissement pendant la simulation
- un fichier *log* stockant les courants et les tensions
- un fichier *solution* stockant les données 2D et 3D correspondant aux valeurs de variables spécifiques à l'intérieur du dispositif, à une tension donnée

1. de la société Silvaco®, http://www.silvaco.com/products/device_simulation/atlas.html

2. DECKBUILD est un environnement d'exécution graphique

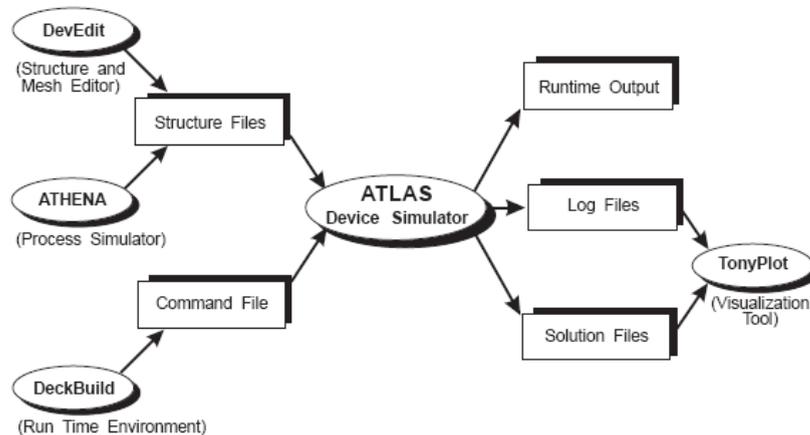


Figure 4.1 – Entrées/sorties du simulateur ATLAS

4.1.2 Méthode des éléments finis

La résolution de l'équation de Poisson pour des structures multicouches exige une solution numérique. Il existe 3 méthodes numériques principales pour résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles :

- la méthode des *différences finies*
- la méthode des *volumes finis*
- la méthode des *éléments finis*

La méthode des éléments finis FEM (pour *Finite Element Method*) est l'outil intégré dans le simulateur ATLAS. Elle consiste à trouver une solution *approchée* (par discrétisation) du champ électrique dans la structure (domaine Ω), gouverné par l'équation de Poisson³.

Le simulateur construit une formulation intégrale du système différentiel et des conditions aux limites (interfaces), appelée *formulation variationnelle* du problème. Un *maillage* permet de diviser le domaine Ω en sous domaines Ω_i (partition de Ω), appelés *mailles*. Le champ dans chaque maille est déterminé par un nombre fini de valeurs en des points choisis arbitrairement et appelés *nœuds*. Un exemple de maillage en 2D est représenté figure 4.2 pour une structure multicouche.

Le champ local⁴ est défini par l'ensemble des valeurs pour tous les points de la maille. Il est déterminé par l'*espace des fonctions d'interpolation* de la maille⁵ à partir des valeurs d'une solution approchée aux nœuds de la maille. La maille complétée par les valeurs du champ local est appelée *élément*. La résolution par éléments finis consiste ainsi à déterminer le champ local à attribuer à chaque maille, *i.e.* la valeur à donner aux nœuds, pour que le champ global obtenu par juxtaposition des champs locaux satisfasse l'équation de Poisson.

3. équation aux dérivées partielles

4. en tout point de l'espace

5. généralement des polynômes

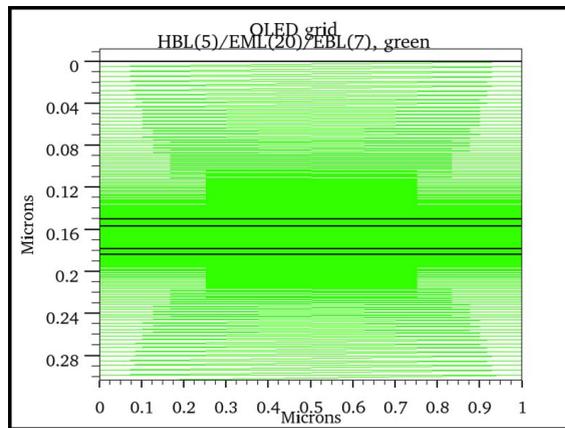


Figure 4.2 – Exemple de maillage en 2D pour une structure multicouche. Le maillage très fin dans les couches organiques apparaît continu tandis que le maillage dans les électrodes est plus espacé

ATLAS utilise une méthode d'*assemblage* appelée intégration sur un contour rectangulaire (*Box Integration Method*) [1], permettant de discrétiser l'équation différentielle et de construire un système d'équations algébriques. La résolution du système utilise par défaut l'algorithme de Newton-Raphson, qui est une procédure itérative pour trouver l'approximation d'une racine d'une fonction $f(x) \in \mathbb{R}$. Une racine approximative est la limite de la suite (x_n) définie par $x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$.

4.2 Modélisation physique

Le transport volumique des charges est décrit par les équations de conduction/-diffusion (*cf.* section 1.3.2, partie I). Les équations précédentes sont couplées à l'équation de Poisson et aux équations de continuité des porteurs de charge et constituent le système d'équations de base de la résolution. Nous allons détailler par la suite les différents choix de modélisation en ce qui concerne la concentration des porteurs de charges, les contacts, le désordre dans les matériaux organiques (SCO), le piégeage lié aux dopants de EML et le taux de recombinaison.

4.2.1 Équations de base

Le système d'équations de base est le suivant⁶, exprimé pour les électrons :

$$J_n(x, F) = q\mu_n(x, F)n(x, F)F + qD_n(\mu_n)\frac{dn}{dx} \quad (4.1)$$

$$\frac{dF}{dx} = \frac{q}{\epsilon_0\epsilon_r} (p(x, F) - n(x, F) + p_t(x, F) - n_t(x, F)) \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} - R \quad (4.3)$$

6. les équations sont exprimées en 1D, description suffisante car la hauteur de l'empilement des organiques est d'environ 100 nm pour une largeur de 0.1 cm

où :

- μ_n est la mobilité des électrons
- q est la charge élémentaire
- F est le champ électrique
- D_n est le coefficient de diffusion des électrons
- n (resp. p) est la concentration d'électrons (resp. trous) libres qui participent à la conduction
- n_t (resp. p_t) est la concentration d'électrons (resp. trous) piégés
- R est le taux de recombinaison total

4.2.2 Statistique des porteurs de charge

On suppose une statistique de M-B pour les électrons et les trous. Ainsi, on a :

$$\begin{aligned} n &= N_{LUMO} \exp\left(\frac{qV + AE - E_{F_n}}{k_B T}\right) \\ p &= N_{HOMO} \exp\left(\frac{E_{F_p} - qV - E_g - AE}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (4.4)$$

où :

- E_{F_n} (resp. E_{F_p}) est le quasi-niveau de Fermi pour les électrons (resp. pour les trous)
- AE est l'affinité électronique du SCO
- V est le potentiel électrostatique
- N_{LUMO} (resp. N_{HOMO}) est la DOS au niveau LUMO (resp. HOMO)
- k_B est la constante de Boltzmann
- T est la température du dispositif
- E_g est l'énergie de la bande interdite

Cependant, cette hypothèse classiquement utilisée est sujette à caution (*cf.* section 1.3.2.1, partie I).

4.2.3 Relation d'Einstein

On suppose que la relation d'Einstein est valide pour le problème étudié, en cohérence avec l'hypothèse de la distribution M-B des porteurs de charge (*cf.* section 1.3.2.2, partie I). Ainsi, le coefficient de diffusion d'exprime selon :

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = \frac{k_B T}{q} \quad (4.5)$$

4.2.4 Recombinaisons

On suppose que le taux total de recombinaisons est la somme des recombinaisons de type SRH notées R_{SRH} *i.e.* les recombinaisons électrons/trous via les pièges (*cf.* section 1.4.3, partie I) et des recombinaisons de type Langevin, notées R_L (*cf.* section 1.4.2, partie I).

$$R = R_{SRH} + R_L \quad (4.6)$$

4.2.5 Conditions aux limites

On suppose que les contacts électrode/organique sont de type Schottky avec un travail de sortie de l'électrode ajusté au niveau LUMO de l'organique (pour la cathode) et au niveau HOMO (pour l'anode), équivalent à un contact quasi-ohmique. Cet ajustement est lié à l'utilisation de couches électriques dopées, permettant la création de barrières fines d'injection, pour les électrons et les trous [2].

$$\begin{aligned} W_{cathode} &\approx LUMO_{HBL} \\ W_{anode} &\approx HOMO_{EBL} \end{aligned} \quad (4.7)$$

4.2.6 Modélisation du désordre

Afin de tenir compte du désordre structural des matériaux organiques (SCO amorphes) et par extension du mécanisme de conduction par sauts, on utilise la mobilité résultante *i.e.* de type P-F (équation 4.8 exprimée pour les électrons), ce qui revient à se placer à l'échelle macroscopique⁷ :

$$\mu_n(F) = \mu_{n_0} \exp\left(\sqrt{\frac{F}{F_{0_n}}}\right) \quad (4.8)$$

où :

- μ_{n_0} est la mobilité à champ nul
- F_{0_n} est le paramètre caractéristique de dépendance en champ électrique

4.2.7 Piégeage

Les pièges dans la couche émissive EML sont considérés comme des pièges profonds, dus aux dopants colorés. On suppose des niveaux discrets de pièges et l'on définit les niveaux accepteur (E_{tA}) et donneur (E_{tD}) relativement aux niveaux HOMO et LUMO de la matrice EML, comme indiqué figure 4.3.

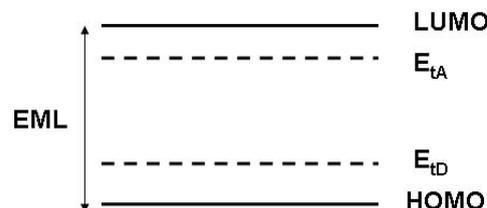


Figure 4.3 – Définition des niveaux (accepteur et donneur) d'énergie des pièges

7. ou autrement dit faire l'hypothèse de milieux continus

La densité d'électrons piégés n_t au niveau d'énergie discret j est donné par la relation⁸ :

$$n_t = \frac{N_{tj}}{1 + g^{-1} \exp\left(\frac{E_{tj} - E_{fn}}{k_B T}\right)} \quad (4.9)$$

où :

- N_{tj} est la densité totale de pièges au niveau j
- g est la dégénérescence des pièges
- E_{fn} est le quasi-niveau de Fermi pour les électrons

4.2.8 Diagramme énergétique de la structure

Le diagramme énergétique⁹ des structures multicouches étudiées (de type \mathcal{A}_{ITO}) est représenté figure 4.4.

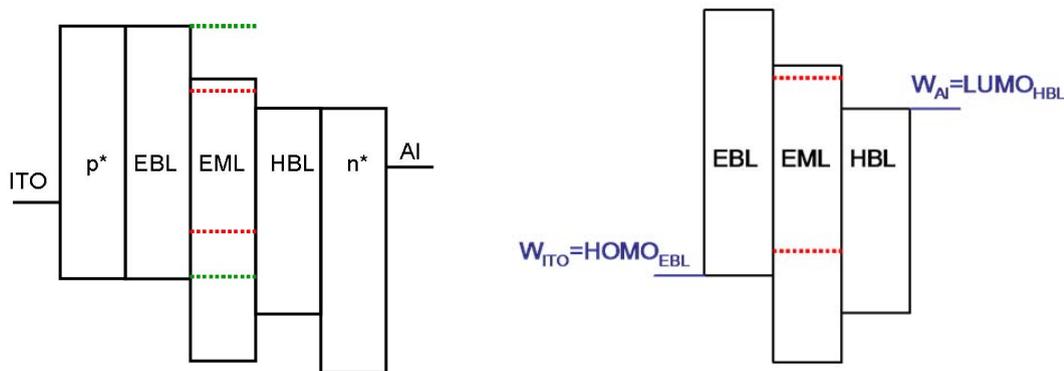


Figure 4.4 – (à gauche) diagramme énergétique d'une structure multicouche de type \mathcal{A}_{ITO} ; (à droite) diagramme énergétique équivalent en supposant des contacts ohmiques pour les interfaces ITO/ p^* et Al/ n^* . Les pointillés indiquent les niveaux donneur et accepteur des dopants colorés (rouge et vert)

Le diagramme énergétique à droite de la figure 4.4 est le diagramme équivalent en supposant des contacts ohmiques pour les interfaces ITO/ p^* et Al/ n^* de telle sorte que les travaux de sortie des électrodes sont adaptés respectivement au niveau LUMO de HBL et au niveau HOMO de EBL (cf. section 4.2.5).

Après avoir détaillé les hypothèses de travail, nous allons maintenant évoquer les principaux résultats fournis par les simulations.

4.3 Résultats et discussion

Avant d'obtenir des résultats exploitables (profil du champ électrique, concentration des porteurs...) pour la structure, il est nécessaire de déterminer un jeu de paramètres satisfaisant pour la DOS et la mobilité des porteurs dans la couche EML, les

8. On obtient une relation similaire pour les trous

9. les valeurs des niveaux HOMO et LUMO ne sont pas indiqués en raison de la confidentialité des matériaux utilisés

paramètres HOMO et LUMO étant connus. Pour ce faire, on recherche un jeu de paramètres permettant un ajustement des courbes J-V expérimentales pour *toutes* les structures étudiées (cf. tableau 3.1, partie II).

4.3.1 Extraction des paramètres

Les paramètres les plus importants sont les niveaux énergétiques et la mobilité à champ nul des matériaux organiques utilisés. Les mobilités et les DOS sont des valeurs issues de la littérature¹⁰, excepté pour EML qui sont inconnues et donc paramètres ajustables de la simulation. Les niveaux énergétiques sont donnés par les spécifications du fournisseur. Les permittivités dans les organiques sont choisies classiquement à une valeur de 3.0 [3]. Les paramètres utilisés dans la simulation sont rassemblés dans le tableau 4.1.

paramètre	EBL	HBL	EML
ϵ_r	3.0	3.0	3.0
DOS effective à 300 K (cm^{-3})	10^{21}	10^{19}	10^{19}
μ_{n_0} ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	6.1×10^{-6}	1.9×10^{-6}	7.7×10^{-6}
μ_{p_0} ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	6.1×10^{-4}	1.9×10^{-8}	7.7×10^{-8}
F_0 (V/cm)	4.4×10^5	7.1×10^4	8.3×10^4

Table 4.1 – Paramètres utilisés pour la simulation (paramètres ajustables en gras)

L'ajustement des courbes J-V expérimentales permet de déterminer les paramètres de la couche EML, indiqués en gras dans le tableau 4.1. Cette étape est réalisée avec l'optimiseur de DECKBUILD, permettant de réaliser un plan d'expériences. On définit ainsi plusieurs *cibles*, correspondant à des tensions pour différentes densités de courant fixées. La figure 4.5 est un exemple d'ajustement de courbe J-V pour les structures β_R et δ_R , soit une variation d'épaisseur de la couche EML avec un dopant rouge.

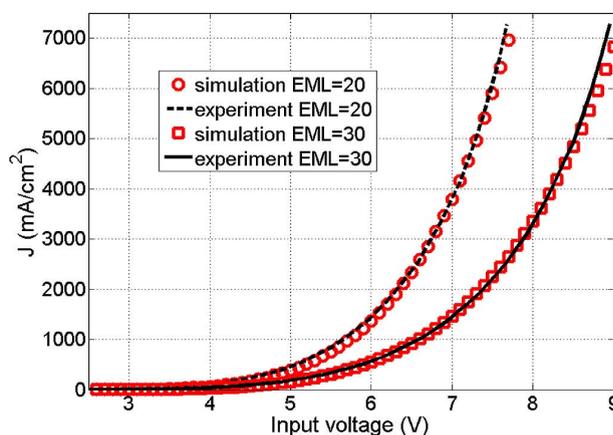


Figure 4.5 – Exemple d'ajustement de courbe J-V pour les structures β_R et δ_R avec le jeu de paramètres du tableau 4.1 ; influence de l'épaisseur de la couche EML

10. Pour des raisons de confidentialité sur les matériaux utilisés, ces références ne seront pas citées

4.3.2 Caractéristiques électriques obtenues par simulation

4.3.2.1 Courbes J-V

Le jeu de paramètres défini dans la section précédente permet d'obtenir un ajustement acceptable des courbes J-V expérimentales pour les structures \mathcal{A}_{ITO} . En guise d'illustration, la figure 4.6 présente l'ajustement des courbes pour les structures γ_R et δ_R , soit une variation d'épaisseur de la couche EBL, pour une couche EML avec un dopant rouge.

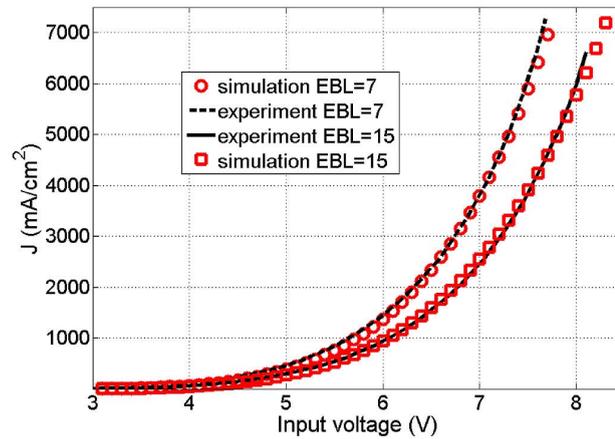


Figure 4.6 – Ajustement de courbe J-V pour les structures γ_R et δ_R ; influence de l'épaisseur de la couche EBL

La figure 4.7 montre l'ajustement de courbe J-V pour les structures β_V et δ_V , soit une variation d'épaisseur de la couche EML avec un dopant vert.

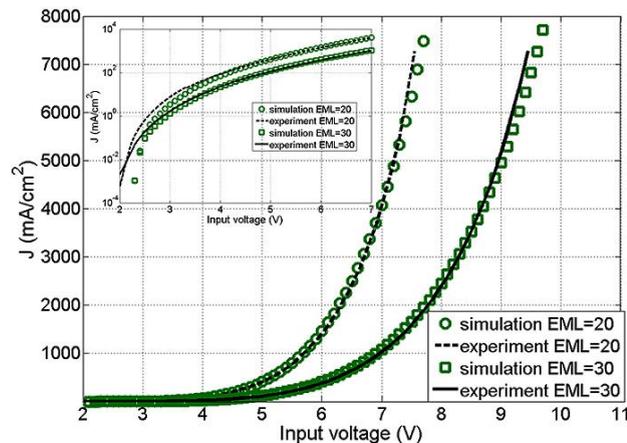


Figure 4.7 – Ajustement de la courbe J-V pour les structures β_V et δ_V . L'encart est le même résultat en échelle logarithmique

Les options de modélisation choisies semblent donc donner des résultats satisfaisants pour la description des densités de courant élevées. Ainsi, la distribution discrète des pièges dus aux dopants colorés et l'utilisation de mobilités de type P-F permettent d'obtenir une concordance avec les courbes J-V expérimentales. En revanche, pour les

densités de courant faibles ($<50 \text{ mA/cm}^2$), l'ajustement des courbes est assez éloigné (cf. encart de la figure 4.7). Cela est dû au fait que l'émission thermoionique¹¹ n'a pas été prise en compte, modifiant ainsi les conditions aux limites pour les interfaces organique/organique et par voie de conséquence la rectification pour les densités de courants faibles.

Après avoir trouvé un jeu de paramètres permettant de décrire les courbes J-V expérimentales, nous pouvons obtenir des résultats fournis par le simulateur comme le profil du champ électrique et du potentiel à travers l'empilement, ainsi que la distribution des concentrations des porteurs de charge.

4.3.2.2 Profil du champ électrique et du potentiel

Le profil typique du champ électrique dans les structures étudiées pour une tension de fonctionnement V_0 de 8 V (correspondant à une densité de courant de plusieurs A/cm^2) est représenté figure 4.8.

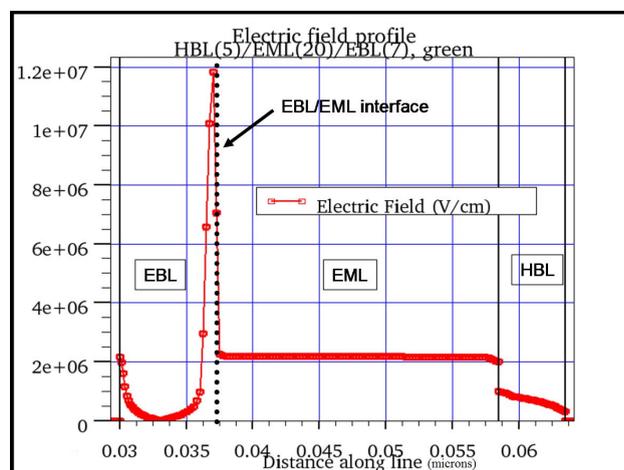


Figure 4.8 – Profil typique du champ électrique dans les structures étudiées ($V_0=8 \text{ V}$)

On peut dégager 2 observations importantes :

- le champ électrique est quasi constant et élevé dans la couche EML ($\approx 2.3 \times 10^6 \text{ V/cm}$)
- le pic du champ électrique ($\approx 1.2 \times 10^7 \text{ V/cm}$) se situe à l'interface EBL/EML

Ce type de profil est intéressant afin d'avoir un aperçu des couches les plus soumises au stress dû à une densité de courant élevée traversant la structure. En l'occurrence, on s'attend à des mécanismes de dégradation plus accentués dans la couche EML, et plus spécifiquement à l'interface EBL/EML.

Le profil de potentiel de la figure 4.9 est une autre représentation possible, avec une chute de potentiel plus accentuée dans la couche EML. Les chutes de potentiel aux interfaces métal/organiques sont dues au potentiel de diffusion V_{bi} causé par l'alignement des niveaux de Fermi lors de la mise en contact [4].

11. et éventuellement l'effet tunnel

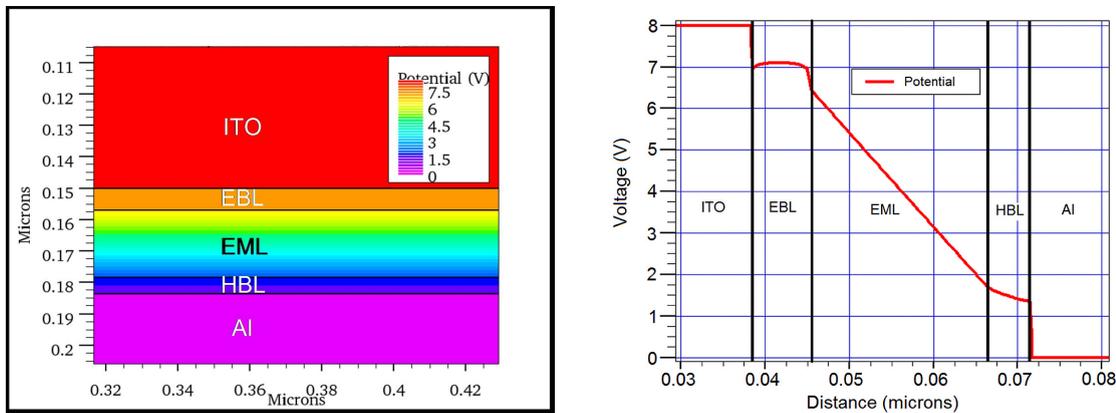


Figure 4.9 – Cartographie du profil typique du potentiel dans les structures étudiées ($V_0=8$ V)

4.3.2.3 Distribution de la concentration des porteurs de charge

Le profil de concentration des porteurs de charge en figure 4.10 permet plusieurs observations :

- on a une accumulation des électrons à l'interface EBL/EML due à l'écart entre les niveaux LUMO de EBL et EML
- on a une accumulation des électrons à l'interface HBL/EML due à la différence de mobilité entre les 2 couches
- le taux de recombinaison est maximal à l'interface EBL/EML

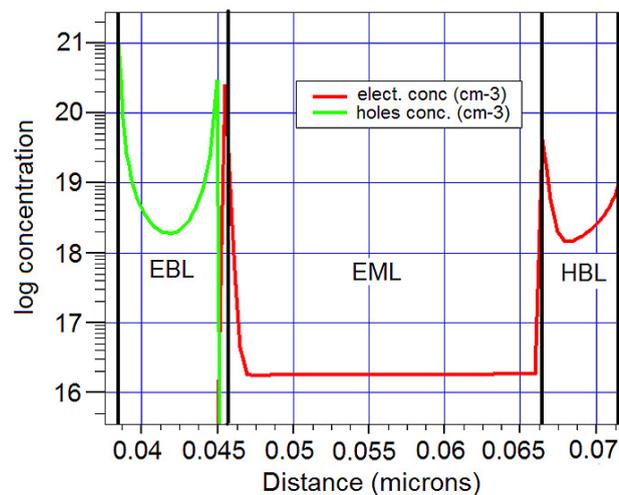


Figure 4.10 – Profil de la concentration des porteurs de charge dans les structures étudiées ($V_0=8$ V)

4.3.3 Influence de la nanostructuration de l'anode, simulation 2D

L'utilisation d'une anode nanostructurée a pour objet la modification des propriétés optiques de la cavité afin de moduler l'extraction de lumière. La modification des

propriétés électriques est *a priori* difficile à déterminer. Les travaux suivants¹² ont donc pour objectif de modéliser l'influence d'une nanostructuration de l'anode sur le comportement électrique de la structure OLED, principalement l'influence du pas du réseau. Seulement 2 exemples de calcul seront explicités pour illustrer l'utilisation qui peut être faite d'un simulateur 2D.

4.3.3.1 Structure étudiée

L'empilement OLED étudié est représenté figure 4.11.

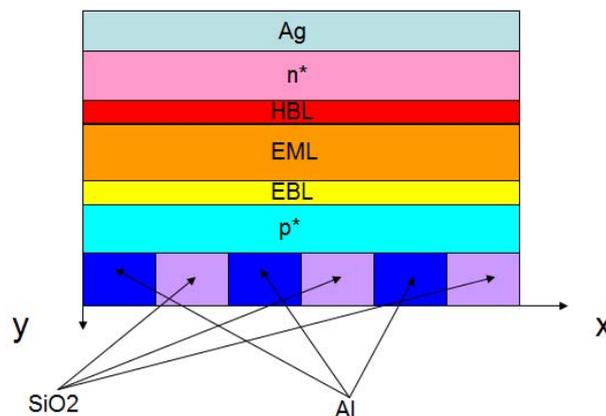


Figure 4.11 – Schéma de la structure étudiée comportant une anode nanostructurée

Les hypothèses de travail explicitées dans la section 4.2 ont été conservées. La seule modification est la prise en compte d'une anode formée d'un réseau périodique isolant/Al. Nous montrerons tout d'abord l'influence de la longueur des plots d'Al pour un pas fixé $T=0.6 \mu\text{m}$ (valeur pas défaut). Puis nous verrons l'impact du pas du réseau avec $T=5 \mu\text{m}$.

4.3.3.2 Influence de la longueur des plots

La figure 4.12 est le résultat des simulations 2D sur l'influence de la longueur des plots d'Al sur la caractéristique J-V du dispositif, pour un pas de réseau T fixé à $0.6 \mu\text{m}$. La densité de courant est intégrée sur un nombre entier de pas.

Conformément à l'intuition, plus la longueur des plots est importante¹³, plus la densité de courant est élevée. L'étude de ce paramètre a été réalisée pour vérifier la cohérence du modèle. Néanmoins, quantitativement, l'influence est faible de telle sorte que les simulations montrent que la modulation des nanostructures pour une période de l'ordre du $1/10^{\text{e}}$ de micron devrait peu modifier les performances électriques du dispositif.

Afin de vérifier la propriété précédente, il est nécessaire d'étudier la structuration pour une plus grande échelle, c'est-à-dire pour une période de réseau plus grande.

12. Réalisés avec le concours de J. Domange, dans le cadre d'un projet de fin d'études

13. par conséquent plus la surface de contact entre l'anode et les couches organiques est grande

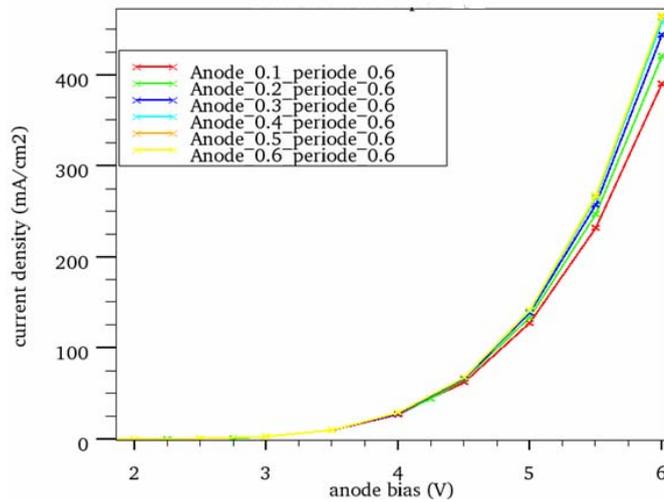


Figure 4.12 – Caractéristiques J-V pour différentes longueurs de plots d'Al (en μm), $T=0.6 \mu\text{m}$

4.3.3.3 Influence du pas du réseau

La figure 4.13 est le résultat des simulations pour des longueurs de plots d'Al différentes (exprimées en taux de remplissage τ) pour une période de réseau $T=5 \mu\text{m}$, soit un ordre de grandeur supérieure à l'étude précédente.

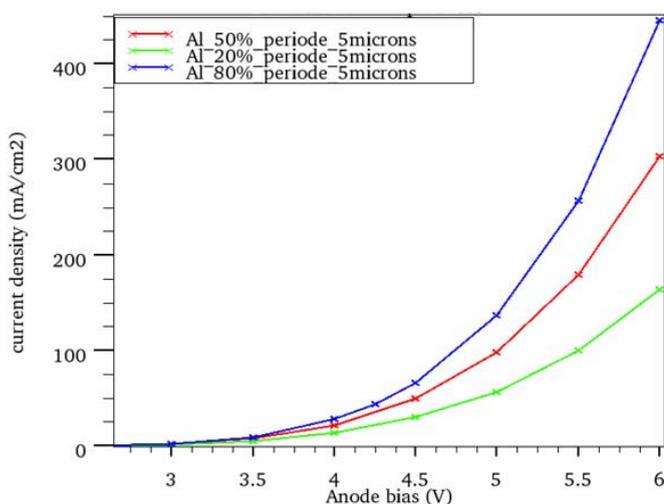


Figure 4.13 – Caractéristiques J-V pour différentes longueurs de plots d'Al (en % de taux de remplissage), $T=5 \mu\text{m}$

On s'aperçoit que l'influence des longueurs de plots d'Al est beaucoup plus visible que dans le cas précédent. D'après les résultats de simulation, la densité de courant est proportionnelle au taux de remplissage (*cf.* tableau 4.2).

D'après ces simulations, il faudra ainsi tenir compte de ces variations sur les performances électriques lorsque les périodes des structures sont de l'ordre, ou supérieures au micron.

τ (%)	20	50	80
J à 6V (mA/cm ²)	150	300	450

Table 4.2 – Densité de courant à 6 V en fonction du taux de remplissage

4.3.3.4 Discussion

Une interprétation possible des résultats précédents est que pour des espacements élevés entre anodes ($T=5 \mu\text{m}$), on tend vers des diodes complètement indépendantes les unes des autres et le courant total est proportionnel à la surface totale des anodes. Pour des espacements entre anodes plus petits ($T=0.6 \mu\text{m}$), la couche dopée p, relativement bonne conductrice, tend à rester équipotentielle latéralement et constitue une « anode effective » pour l'ensemble de la surface du dispositif. Le courant total est alors proportionnel à la surface totale de l'anode métallique et du diélectrique.

4.4 Conclusion chapitre 4

Les options choisies pour la modélisation et le jeu de paramètres déterminé pour la couche EML permettent de reproduire les caractéristiques J-V des 8 structures étudiées de type \mathcal{A}_{ITO} , sur une plage importante de densités de courant. La modélisation rend aussi compte des variations d'épaisseur des couches EML, HBL et EBL ainsi que de l'influence du dopant (rouge et vert) dans la couche EML.

Néanmoins, quelques améliorations restent nécessaires. L'ajustement des courbes J-V est moins satisfaisant pour les densités de courant faibles ($<50 \text{ mA/cm}^2$) ; cela est sans doute lié aux mécanismes d'injection aux interfaces organique/organique qui n'ont pas été spécifiquement pris en compte. De plus, des mesures de mobilité (par exemple par la méthode du temps de vol) pour la couche EML seraient nécessaires pour confirmer la validité des paramètres de simulation.

Nous avons également montré le potentiel des simulations 2D pour étudier des structures complexes avec l'exemple d'une anode structurée, montrant une différence nette de comportement en fonction du pas de répétition de la structuration. Cependant, l'expérimentation permettant de vérifier les prédictions du modèle n'est pas suffisamment avancée pour pouvoir être intégrée dans le présent document.

Nous allons désormais étudier dans le dernier chapitre le modèle électrique de type composants, développé durant le doctorat, utilisant une approche phénoménologique.

Bibliographie

- [1] R. Varga, *Matrix iterative analysis*. Prentice Hall, (1962).
- [2] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou *et al.*, « Doped organic semiconductors : physics and application in light-emitting diodes », *Org. Elec.*, **4**, (2003), 89–103.

- [3] M. A. Webster, J. Auld, S. J. Martin *et al.*, « Simulation of the external quantum efficiency for bilayer organic light-emitting devices », *Org. Light-Emitt. Mat. Dev. VII*, **5214**, (2004), 300–309.
- [4] H. Ishii, N. Hayashi et E. Ito, « Kelvin probe study of band bending at organic semiconductor/metal interfaces : examination of Fermi level alignment », *Phys. Stat. Sol. (a)*, **201**, 6, (2004), 1075–1094.

Chapitre 5

Modèle phénoménologique : approche « composants »

« J'aime les calculs faux car ils donnent des résultats plus justes. »

J. Arp. Extrait de *Jours effeuillés*.

Les modèles proposant un circuit équivalent pour les OLEDs utilisent une approche phénoménologique. Chaque composant élémentaire constituant le circuit est rattaché à un mécanisme physique tel que l'injection des charges aux interfaces ou le transport volumique des charges. Les modèles ainsi obtenus sont facilement intégrables dans les simulateurs de circuits commerciaux, rendant ainsi possible la simulation de systèmes relativement complexes, comme les écrans plats *i.e.* des matrices de pixels avec leur circuit d'adressage.

Nous allons dans un premier temps présenter le modèle et l'origine des composants physiques utilisés. Puis nous examinerons la méthode numérique de simulation. Enfin, nous évoquerons les différents résultats fournis par le modèle, correspondant à différents paramètres expérimentaux analysés.

5.1 Présentation du modèle

Le circuit équivalent proposé (*cf.* figure 5.1) comprend 5 composants, décrivant le comportement électrique de l'OLED : une source de tension continue V_{bi} (*built-in voltage*), une diode D , une résistance non linéaire R_{bulk} , une résistance parallèle R_p et une résistance série R_s .

Nous allons par la suite détailler les différents composants et leur rôle dans la description du comportement électrique de l'OLED.

5.1.1 Composants physiques (V_{bi}, D) relatifs à l'injection des charges

L'asymétrie des courbes J-V est classiquement décrite par un potentiel de diffusion (*built-in voltage*). V_{bi} dépend des travaux de sortie des électrodes, des positions relatives des niveaux HOMO et LUMO des couches organiques et de l'énergie de la bande

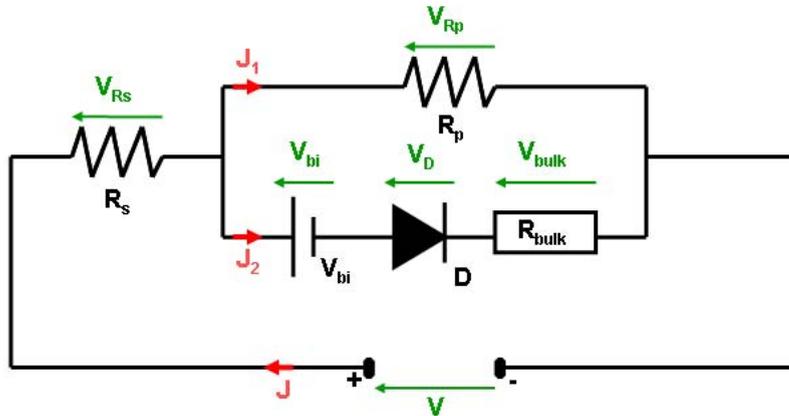


Figure 5.1 – Circuit équivalent proposé de l’OLED en mode statique

interdite de la couche émissive.

L’injection totale des porteurs de charge à partir des contacts électrode/organique et hétérojonctions organique/organique est décrite par l’équation Shockley de la diode D (équation 5.1), correspondant à l’expression analytique de l’émission thermoionique R-S (cf. équation 1.6).

$$J = J_s \left[\exp \left(\frac{qV_D}{Nk_B T} \right) - 1 \right] \tag{5.1}$$

où :

- J_s est le courant de saturation
- V_D est la tension aux bornes de la diode
- N est le facteur d’idéalité
- T est la température
- q est la charge électronique élémentaire

Contrairement aux SC cristallins¹, le facteur d’idéalité N peut être supérieur à 2 pour les SCO amorphes. N est relié à la qualité de l’hétérojonction. Un facteur d’idéalité important montre une faible injection au niveau de l’hétérojonction. Il existe plusieurs mécanismes pouvant modifier la qualité de l’hétérojonction. Dans le cas d’un contact Schottky organique, cela peut être dû à une épaisse couche interfaciale entre l’électrode et la couche organique [1]. Pour les diodes silicium $p-i-n$ amorphes, un facteur d’idéalité supérieure à 2 a été attribué à des quasi niveaux de Fermi inférieurs à la tension appliquée, dû à une large zone de recombinaisons [2].

5.1.2 Composant physique (R_{bulk}) relatif au transport des charges

La plupart des travaux ayant proposé des circuits équivalents SPICE pour les OLEDs ont utilisé une résistance série (linéaire) afin de tenir compte des effets résistifs des

1. Le facteur d’idéalité est compris entre 1 et 2

couches organiques, s'inspirant des diodes inorganiques bipolaires classiques. Néanmoins, pour les matériaux organiques, les effets de piégeage et/ou de la dépendance en champ électrique de la mobilité conduisent à une loi analytique en puissance pour la courbe J-V ([3] et [4]).

$$J = K \cdot V_{bulk}^m \quad (5.2)$$

où :

- J est exprimée en mA/cm²
- V_{bulk} est la chute de potentiel dans les couches organiques (V)
- K (mA.cm⁻²V^{-m}) et m (sans unité) sont des constantes par rapport à V_{bulk}

La topographie de V_{bulk} en fonction du couple (K , m) illustrée figure 5.2 met en évidence que le paramètre K est le plus influent dans l'équation 5.2. Le paramètre m intervient au second ordre² sur la chute de potentiel dans les couches organiques.

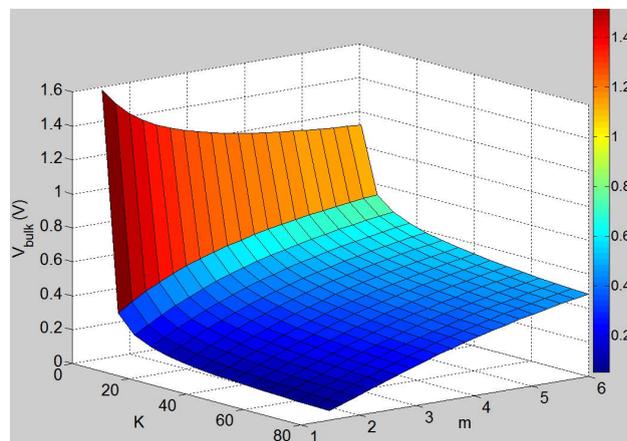


Figure 5.2 – Topographie de V_{bulk} en fonction du couple (K , m) pour $J=1$ mA/cm²

Ainsi, R_{bulk} est la résistance volumique totale des couches organiques. L'interprétation physique des paramètres K et m est une problématique complexe. En effet, il existe plusieurs modèles différents conduisant à la même loi analytique en puissance pour J-V.

Le premier cas envisageable est le modèle TCLC (*cf.* section 1.3.1.2) qui conduit effectivement à une loi en puissance. Cependant, cette théorie et les hypothèses sous-jacentes ne sont pas vraiment applicables en l'espèce pour plusieurs raisons [5] :

- la conduction dans les matériaux organiques amorphes se fait entre états localisés par sauts donc l'hypothèse de bandes de conduction et de valence est soumise à caution
- l'hypothèse d'une mobilité constante paraît irréaliste puisque la majorité des SCO possèdent une mobilité de type P-F

2. dans la plage de valeurs observées dans les structures expérimentales

- le courant dans les OLEDs est bipolaire (électrons et trous) alors que la théorie SCLC suppose un courant unipolaire

Wang *et al.* ont également montré qu'une dépendance exponentielle pour la DOS et la mobilité des porteurs de charges conduisait à une loi analytique en puissance pour J-V [6]. Campbell *et al.* ont démontré que l'on obtenait un résultat similaire pour des courants limités par la charge d'espace avec une distribution exponentielle de pièges, avec une mobilité de type *hopping* ainsi qu'avec une distribution gaussienne des sites de transport [3].

Ainsi, dans le cas de structures multicouches, le composant R_{bulk} fournit des informations sur le comportement *global* de la structure et on ne peut exhiber des formules analytiques simples pour K et m , rendant impossible une interprétation physique précise des paramètres. Cependant, par analogie avec les modèles développés pour des structures monocouches, on peut penser que le paramètre K dépend de la densité d'états, de la mobilité des porteurs³ et de l'épaisseur des couches organiques tandis que le paramètre m serait lié à la distribution de la densité d'états et/ou à la distribution de pièges profonds.

La séparation des effets de l'injection et du transport des charges est envisageable lorsque le courant traversant les structures n'est pas limité à la fois par l'injection et le volume. Or, l'utilisation de couches dopées électriquement permet la création de contacts quasi-ohmiques, limitant ainsi le nombre d'hétérojonctions (*i/n* et *p/i*) à franchir pour les porteurs de charge. Les courants dans les structures multicouches étudiées sont ainsi plutôt limités par le volume, et non par l'injection aux forts courants.

5.1.3 Composants physiques (R_p , R_s) relatifs aux courants de fuite et à la résistance d'accès

Les courants pour des tensions inférieures à V_{bi} sont pris en compte par une résistance parallèle R_p . Ces courants ont deux natures différentes :

- *courants de fuite* dont la cause principale est la rugosité du substrat [7].
- *courants de diffusion* des électrodes vers les couches organiques (dus à des travaux de sortie différents) provoquant une courbure de bande (alignement des niveaux de Fermi) et l'observation d'un potentiel de diffusion V_{bi} [8]

R_s est la résistance d'accès, dépendant des interconnexions du dispositif. R_s est négligeable dans nos dispositifs, excepté pour les densités de courant élevées et les hautes fréquences lors de l'analyse dynamique. Les mesures de R_s donnent une valeur autour de 10 Ω . Ainsi la tension aux bornes de R_s notée V_{R_s} est négligeable devant V_{bulk} si $J < 180 \text{ mA/cm}^2$, pour une structure OLED multicouche typique ($K=60$, $m=2$). L'acquisition des caractéristiques J-V se faisant pour $J < 100 \text{ mA/cm}^2$, R_s sera négligée par la suite.

3. ou du porteur majoritaire

5.2 Méthode de simulation

5.2.1 Extraction initiale de paramètres

4 points critiques (P_1, P_2, P_3, P_4) sont définis sur la courbe J-V, comme le montre la figure 5.3.

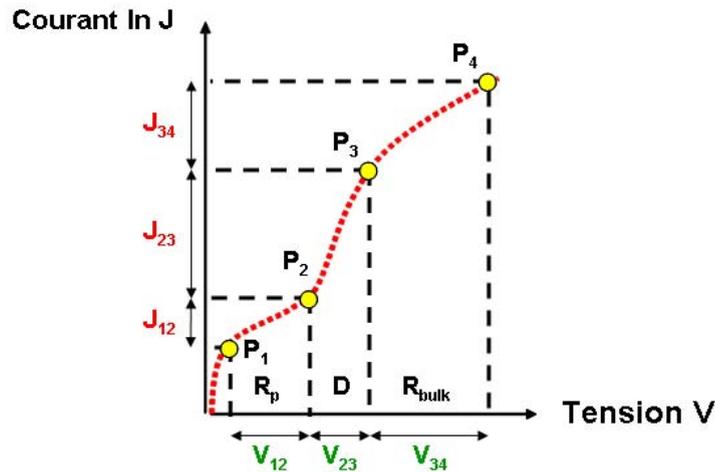


Figure 5.3 – Zones de la courbe J-V où les paramètres initiaux des composants (R_p, D, R_{bulk}) sont extraits

Les coordonnées des points J-V entre P_1 et P_2 (respectivement entre P_2 et P_3) sont notés V_{12} et J_{12} (respectivement V_{23} et J_{23}) et ainsi de suite pour P_3 et P_4 . R_p est extraite entre P_1 et P_2 par un ajustement de courbe linéaire de $\{V_{12}, J_{12}\}$. V_{bi} est la tension au point P_2 , intersection⁴ entre la zone de R_p et de la diode D . Les paramètres (J_s, N) de la diode D sont obtenus par un ajustement de courbe linéaire de $\{V_{23} - V_{bi}, \ln J_{23}\}$ entre les points P_2 et P_3 . Les paramètres (K, m) de R_{bulk} sont extraits entre P_3 et P_4 par un ajustement de courbe linéaire de $\{V_{34} - V_D - V_{bi}, \ln J_{34}\}$. On obtient donc 6 paramètres initiaux ($R_p, V_{bi}, J_s, N, K, m$) fournis par la courbe expérimentale J-V.

5.2.2 Construction de la courbe simulée

En mode statique et en considérant des densités de courant faibles ($J < 100 \text{ mA/cm}^2$) de telle sorte que R_s est négligeable, les lois de Kirchhoff (équation 5.3) donnent une expression simple pour la courbe J-V simulée $V_{sim} = f(J_{sim})$:

$$V_{sim} = V_{bi} + \frac{Nk_B T}{q} \ln \left(1 + \frac{J_2}{J_s} \right) + \left(\frac{J_2}{K} \right)^{1/m} = R_p J_1 \quad (5.3)$$

$$J_{sim} = J_1 + J_2; J_2 = 0 \text{ si } V_{sim} \leq V_{bi}$$

4. V_{bi} est différente de la tension seuil V_{th} de l'OLED qui est définie comme la tension pour laquelle la luminance est de 0.1 cd/m^2 . La tension en P_2 possède simplement une signification électrique à savoir, la tension à partir de laquelle le courant de conduction n'est plus négligeable dans l'OLED. Ainsi V_{bi} est légèrement plus faible que V_{th} .

Après un échantillonnage de J_1 de telle sorte que $V_{sim} > V_{bi}$ et J_2 avec $V_{sim} < V_{bi}$, on obtient la courbe J-V simulée.

5.2.3 Optimisation des paramètres d'ajustement

Une fois que la courbe J-V simulée a été construite avec les 6 paramètres extraits initialement, les paramètres finaux (R_p , V_{bi} , J_s , N , K , m) sont obtenus par une optimisation non-linéaire sous contraintes. Il s'agit de déterminer le minimum d'une fonction non-linéaire à plusieurs variables (6 paramètres) par une méthode de gradient. La fonction à minimiser a été définie par un facteur de confiance R_f , issu de la méthode des moindres carrés.

$$R_f = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i^{exp} - y_i^{sim})^2}{\sum_i (y_i^{exp})^2}} \quad (5.4)$$

où y_i^{exp} sont les densités de courant expérimentales et y_i^{sim} sont les densités de courant simulés.

Un critère logarithmique a été choisi car les densités de courant varient de plusieurs ordres de grandeur (typiquement de 10^{-6} à 10^2 mA/cm²), donc $y_i^{exp} = |\ln J_{exp}|$ et $y_i^{sim} = |\ln J_{sim}|$.

5.2.4 Compatibilité SPICE

La compatibilité SPICE du modèle équivalent proposé a été vérifiée avec la modélisation comportementale analogique de l'outil PSPICE, illustrée figure 5.4. Le principe est de modéliser les lois internes qui décrivent le comportement d'un composant ou d'un circuit à l'aide de sources non-linéaires de tension ou de courant commandées ou à l'aide de fonctions fréquentielles de transfert.

5.3 Résultats et discussion

5.3.1 Exemple d'ajustement de courbe J-V

Les données expérimentales, la courbe J-V simulée à partir des paramètres extraits initialement ainsi que la courbe J-V optimisée sont représentées figure 5.5.

5.3.1.1 Région basse tension

Pour $0.5 < V < V_{bi} = 1.8$ V, la courbe J-V est contrôlée par la résistance parallèle R_p . Pour les tensions inférieures à 0.5 V, les données expérimentales sont difficilement exploitables de par un rapport signal sur bruit faible et des effets hystérétiques causés par les charges piégées et interfaciales.

Pour $V_{bi} < V < 2.5$ V, J augmente exponentiellement avec V. La courbe J-V est dominée par le comportement de la diode D . Pour des structures multicouches avec plusieurs

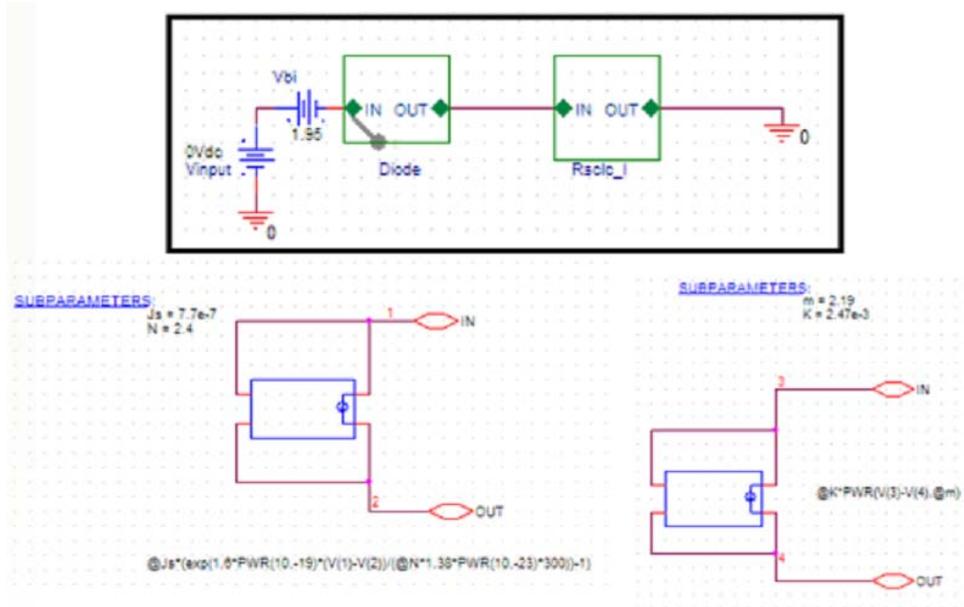


Figure 5.4 – Modélisation comportementale analogique du circuit équivalent

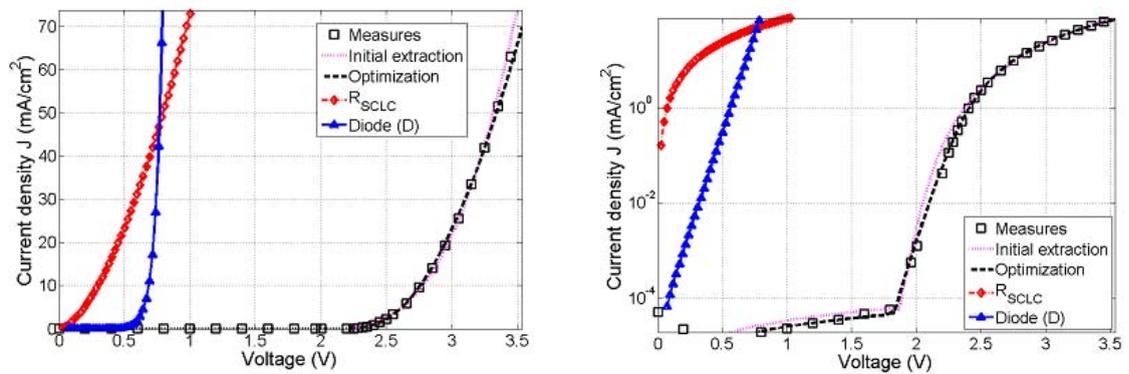


Figure 5.5 – Exemple d’ajustement de courbe J-V pour \mathcal{A}_{Al} ; (à gauche) échelle linéaire, (à droite) échelle logarithmique. Motifs carrés : mesures expérimentales, ligne de points : courbe J-V simulée à partir des paramètres extraits initialement, pointillés : courbe J-V optimisée, tirets-points avec losange : caractéristique de R_{bulk} , traits pleins avec triangle : caractéristique de la diode D

hétérojonctions, la diode D représente la rectification totale *i.e.* l'injection à travers l'ensemble des hétérojonctions.

5.3.1.2 Région haute tension

Pour $V > 2.5$ V, le courant augmente selon une loi en puissance⁵. La courbe J-V est contrôlée par le composant R_{bulk} . Comme précisé à la section 5.1.2, K est le paramètre clé afin de connaître la résistance volumique totale des couches organiques dans le dispositif. Idéalement, pour une structure faiblement « résistive », V_{bulk} doit être le plus faible possible ou autrement dit K doit être le plus élevé possible.

5.3.1.3 Erreur relative de l'ajustement de courbes

Pour chaque structure étudiée, le facteur de confiance R_f défini dans la section 5.2.3 est calculé pour la tension $R_f(V)$ (critère linéaire) et pour la densité de courant $R_f(J)$ (critère logarithmique) de 10^{-6} à 10^2 mA/cm². Dans l'exemple de la figure 5.5, $R_f(V)=1.0\%$ et $R_f(J)=1.2\%$, indiquant un excellent accord entre la courbe simulée et expérimentale.

5.3.2 Reproductibilité des mesures

Un test de reproductibilité a été réalisé pour 14 structures identiques de type \mathcal{A}_{ITO} (notées « Rpr »). La variation des performances des OLEDs peuvent provenir des fluctuations des procédés de fabrication pour la concentration des dopants électriques et les épaisseurs des couches organiques lors du dépôt. La moyenne arithmétique μ et l'écart-type σ des paramètres simulés sont spécifiés dans le tableau 5.1. Les courbes J-V ont été étudiées pour $J < 100$ mA/cm² de telle sorte que la résistance d'accès R_s est négligeable.

paramètre	Moyenne (μ)	Écart-type (σ)	Écart-type normé (σ/μ)
$V_{bi}(V)$	1.79	0.06	3 %
J_s (mA/cm ²)	2.1×10^{-5}	7.0×10^{-6}	33 %
N	2.05	0.12	6%
K (mA·cm ⁻² ·V ^{-m})	50.0	9.4	19%
m	1.74	0.13	7%
Rf(J) (%)	2.0	-	-

Table 5.1 – Statistique des paramètres obtenus avec le modèle pour le test de reproductibilité

Les variations du paramètre K sont représentées sur la figure 5.6.

Les paramètres K pour les structures Rpr.1, Rpr.3 et Rpr.4 se démarquent les plus nettement du groupe des valeurs ($K < \mu - \sigma$). Une analyse plus précise des fichiers du système de suivi de fabrication et des notes des opérateurs révèle que pour Rpr1, il y avait à la fois un sur-dopage n et un dopage p mal contrôlé (incident équipement).

5. La discrimination entre loi en puissance et exponentielle (*cf.* paragraphe précédent) est un abus de langage, car par définition $\forall V \in \mathbb{R}_+^*, \forall m \in \mathbb{R} : V^m = \exp(m \ln V)$. En toute rigueur, on devrait parler d'une variation en $\exp(\alpha V)$ pour le composant D ($\alpha = \frac{q}{Nk_B T}$) et en $\exp(m \ln V)$ pour le composant R_{bulk}

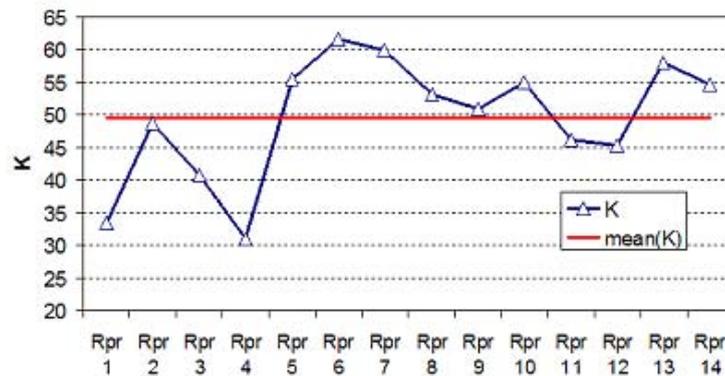


Figure 5.6 – Variations du paramètre K pour les 14 structures; en trait plein (rouge) la moyenne arithmétique de K

Dans les structures Rpr3 et Rpr4, un changement de creuset contenant le dopant n a conduit à une incertitude dans la valeur du dopage n.

Le paramètre N montre une bonne homogénéité, excepté pour Rpr.1 ($N > \mu + \sigma$). Les courbes J-V expérimentales pour les 4 premières structures Rpr sont tracées figure 5.7.

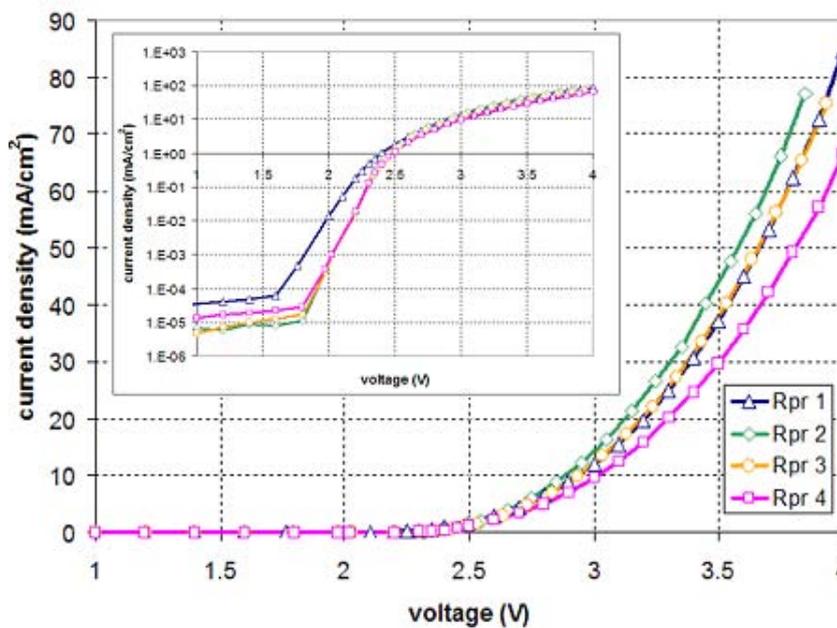


Figure 5.7 – Courbes expérimentales J-V en échelle linéaire pour les structures Rpr.1, Rpr.2, Rpr.3 et Rpr.4. L'encart montre le même résultat en échelle logarithmique

L'encart de la figure 5.7 confirme que le facteur d'idéalité de Rpr.1 est plus important que dans les autres structures *i.e.* l'inverse de la pente pour $1.5 < V < 2.5$.

Par conséquent, le modèle du circuit équivalent est capable de détecter les décalages dans les courbes expérimentales J-V, propriété utile notamment pour détecter les dérives des paramètres de dépôt, par exemple en mode de production.

5.3.3 Influence de l'épaisseur des couches organiques

Dans cette section, on a réalisé 3 structures indépendantes de type \mathcal{A}_{ITO} dont on a fait varier l'épaisseur des couches organiques. L'objet de l'étude est de déterminer l'impact de ces variations sur les paramètres du modèle composant.

En ce qui concerne le composant R_{bulk} , seul le paramètre K varie de manière significative. Les composants physiques (V_{bi} , D) relatifs à l'injection des porteurs de charge restent inchangés. L'ordre de grandeur de K est comparé pour différentes épaisseurs de couches EML, EBL et HBL à l'aide de 3 structures indépendantes. Trois différentes épaisseurs (27, 33, 37 nm) ont été testées pour EML, 2 différentes épaisseurs (7, 15 nm) pour EBL et 4 différentes épaisseurs (2, 10, 15, 20 nm) pour HBL. Les résultats sont présentés figure 5.8.

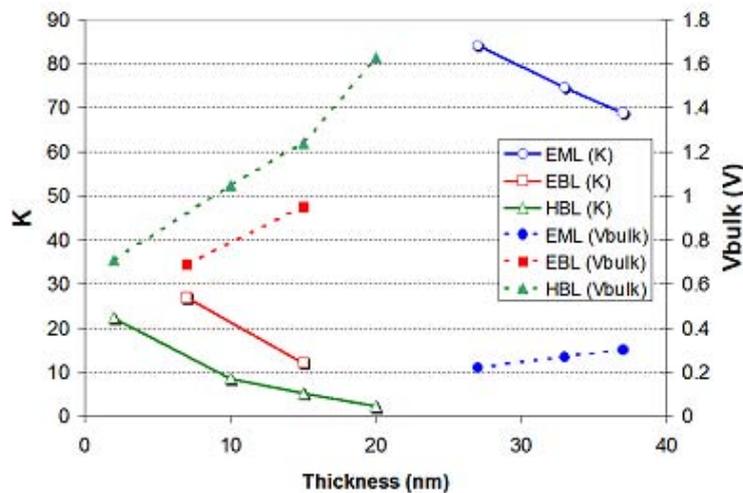


Figure 5.8 – Variation du paramètre K (trait plein) et V_{bulk} à 10 mA/cm^2 (pointillés) en fonction des épaisseurs des couches organiques

Lorsque l'épaisseur des couches organiques augmente, le paramètre K diminue car V_{bulk} augmente avec l'épaisseur. Ainsi, le modèle peut quantifier l'influence des épaisseurs des couches organiques en discriminant le comportement lié au transport des charges de celui lié à l'injection.

5.3.4 Influence du stress en température et en densité de courant

Nous avons effectué des mesures en température de J-V en mode pulsé décrites section 3.2.2.2 pour différentes structures de type \mathcal{A}_{ITO} . Ces structures sont représentées dans le tableau 3.1 de la section 3.1.6.

L'objectif de cette étude est d'étudier le comportement d'une OLED dans les circuits d'adressage pour les écrans à matrice passive. Dans cette configuration, les densités de courant peuvent atteindre plusieurs A/cm^2 (cf. section 3.2.2). Les effets de la résistance d'accès R_s ont été considérablement réduits ($R_s < 1 \Omega$) en utilisant des échantillons dont le dessin des connexions permet une mesure « 4 points » : 2 connexions

sont utilisées pour acheminer le courant à l'OLED et 2 connexions servent uniquement à mesurer la tension aux bornes de l'OLED, au plus près de l'anode et de la cathode.

5.3.4.1 Caractéristiques $J(V)=f(T)$

La figure 5.9 montre la caractéristique $J(V)=f(T)$ pour la structure δ_R . Nous avons réalisé des acquisitions de données similaires pour les 8 structures pour des températures de 20, 50, 70, 90, 110 °C.

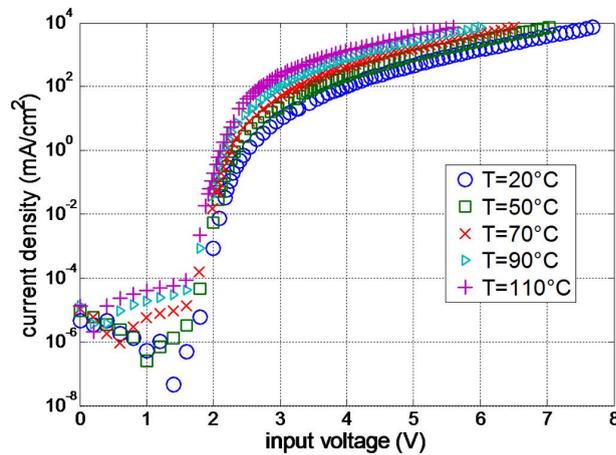


Figure 5.9 – Exemple de caractéristique $J(V)=f(T)$ pour \mathcal{A}_{ITO}

5.3.4.2 Linéarité de $V=f(T)$

Pour différentes densités de courant ($J=0.01, 1, 5, 10, 20, 50, 100, 300, 500, 800, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000$ mA/cm²), la tension est interpolée pour différentes températures étudiées ($T=20, 50, 70, 90, 110$ °C). Pour plus de clarté, la figure 5.10 représente $V=f(T)$ pour 5 densités de courants ($J=1, 50, 500, 2000, 7000$ mA/cm²).

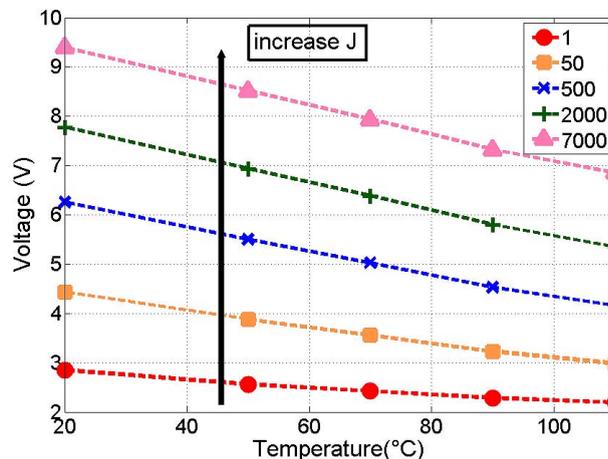


Figure 5.10 – Linéarité de $V=f(T)$ pour $J=1, 50, 500, 2000, 7000$ mA/cm² pour la structure α_G

On observe donc une linéarité de $V=f(T)$ dans la plage de températures considérée, quelle que soit la densité de courant. Ce comportement en température est similaire aux jonctions $p-n$ [9]. Nous allons par la suite étudier la variation de la pente de la courbe $V=f(T)$ en fonction de la densité de courant, notée $|s|=f(J)$.

5.3.4.3 Pente $|s|=f(J)$

Le paramètre $|s|=f(J)$ permet d'étudier l'influence de la température sur la chute de potentiel pour différentes fenêtres d'intensité. La figure 5.11 représente $|s|=f(J)$ pour 2 épaisseurs différentes de EML avec les structures β_B et δ_B .

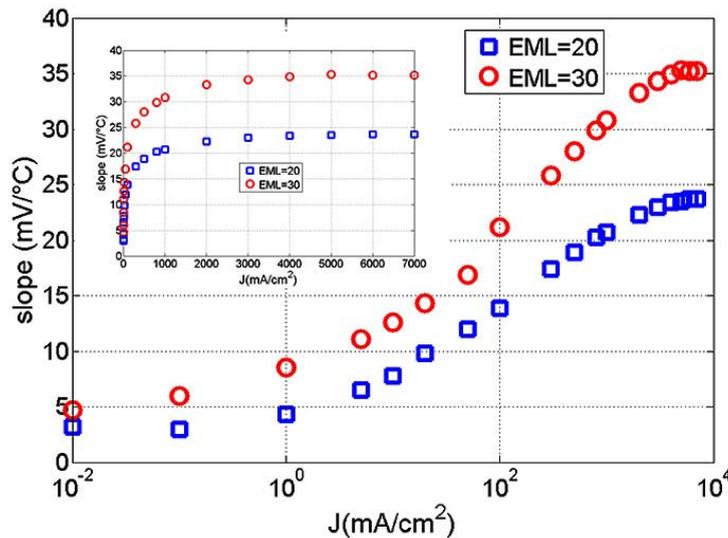


Figure 5.11 – $|s|=f(J)$ en échelle logarithmique pour les structures β_B et δ_B , l'encart montre le même résultat en échelle linéaire ; influence de l'épaisseur de EML

Cette courbe est représentative d'un comportement caractéristique pour toutes les structures. Pour les densités de courants faibles ($J < 5 \text{ mA/cm}^2$), $|s|$ augmente très faiblement. Dans la plage de courants $5 < J < 1000 \text{ mA/cm}^2$, la variation de $|s|$ est maximale et de type logarithmique. Dans la plage de courants $1000 < J < 7000 \text{ mA/cm}^2$, $|s|$ devient quasiment constant (propriété visible dans l'encart de la figure 5.11).

Ensuite, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de HBL et EBL sur la variation de $|s|$, illustrée figures 5.12.

Il apparaît que la chute de potentiel liée à l'apport de l'énergie thermique est plus importante lorsque l'épaisseur de la couche organique augmente (EML et HBL). En revanche, dans le cas de EBL, la chute de potentiel ne varie pas avec l'épaisseur.

A titre de comparaison, la figure 5.13 montre $|s|=f(J)$ pour une diode silicium standard⁶.

Dans la plage de températures considérée, $|s|=f(J)$ pour une OLED est très différente non seulement en terme de valeurs mais aussi en terme de variation. $|s|_{OLED}=f(J)$ est

6. ROHM, diode silicium 1N4148

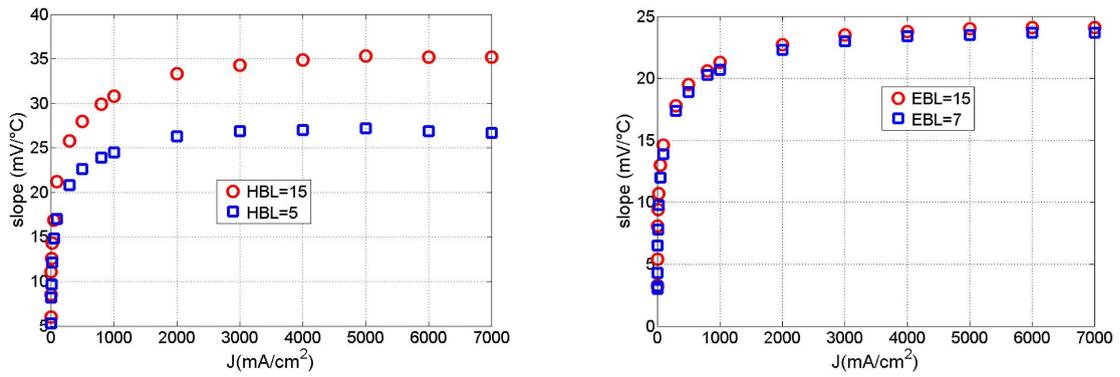


Figure 5.12 – (à gauche) $|s|=f(J)$ en échelle linéaire pour les structures α_R et β_R : influence de l'épaisseur de HBL ; (à droite) $|s|=f(J)$ en échelle linéaire pour les structures γ_B et δ_B : influence de l'épaisseur de EBL

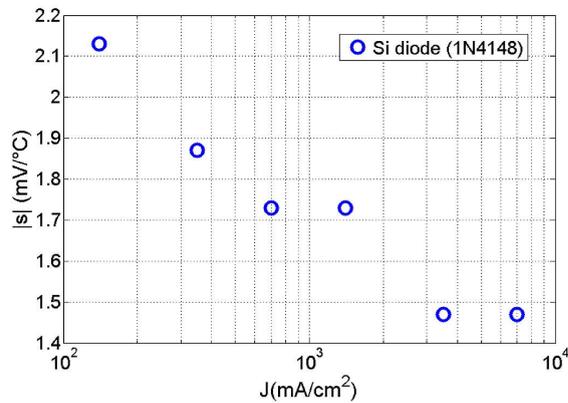


Figure 5.13 – $|s|=f(J)$ en échelle logarithmique pour une diode silicium 1N4148

une fonction croissante tandis que $|s|_{Si}=f(J)$ est une fonction décroissante. De plus, quantitativement, on a :

$$\forall J > 100 \text{ mA/cm}^2 : 6 \leq \frac{|s|_{OLED}}{|s|_{Si}} \leq 24 \quad (5.5)$$

Les résultats précédents pour la diode silicium peuvent être expliqués par des mécanismes de diffusion volumique et de résistivité. Dans la fenêtre de température étudiée, la résistivité est une fonction croissante [10]. La mobilité des électrons est proportionnelle à $T^{-2.33}$ et la mobilité des trous à $T^{-2.23}$ [10]. Donc l'apport de l'énergie thermique augmente la résistivité dans le dispositif et $|s|_{Si}=f(J)$ est une fonction décroissante.

Dans le cas des solides amorphes, les pièges doivent être pris en compte. Aux densités de courant faibles ($J < 1000 \text{ mA/cm}^2$), il n'y a pas d'énergie suffisante pour ioniser les pièges. La conduction se fait par saut entre états localisés [11]. Ainsi, l'apport de l'énergie thermique permet de partiellement ioniser les pièges et $|s|_{OLED}=f(J)$ est croissante.

Aux densités de courant élevées ($J > 1000 \text{ mA/cm}^2$), la conduction dans les organiques se fait via les états étendus si l'on considère un modèle de piégeages multiples avec libération thermique [11]. Par conséquent, l'apport de l'énergie thermique ne permet plus de diminuer la chute de potentiel et $|s|_{OLED}=f(J)$ est constante.

5.3.4.4 Variations des paramètres du modèle composants en fonction de la température

La dépendance en température des paramètres K et m du composant R_{bulk} est représentée sur la figure 5.14.

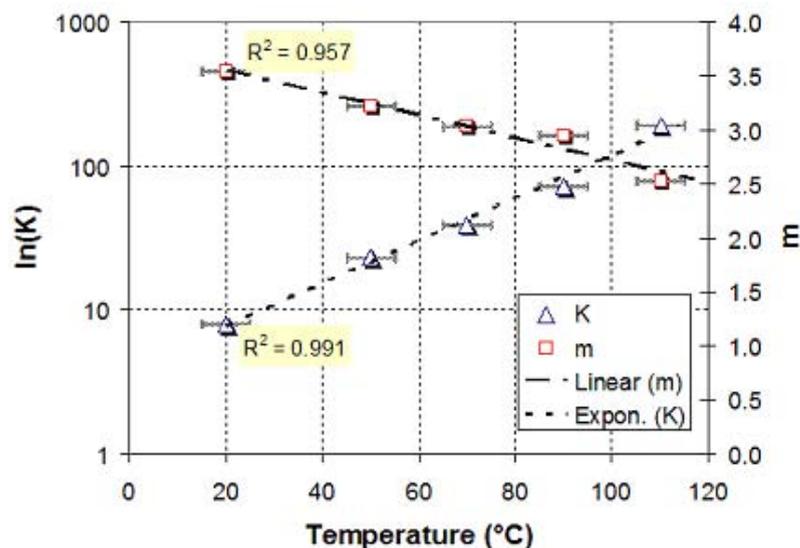


Figure 5.14 – $K=f(T)$ est une exponentielle croissante, $m=f(T)$ décroît linéairement. La barre d'erreur en X a été fixée à $\pm 5^\circ\text{C}$

Le résultat observé pour toutes les structures étudiées de type \mathcal{A}_{ITO} est que $K=f(T)$ est une exponentielle croissante et $m=f(T)$ décroît linéairement.

$$\forall \{\alpha, \beta, \gamma, \delta\} \exists (b, c) \in \mathbb{R}_+^{*2} \mid m(T) = b - c \cdot T \quad (5.6)$$

$$\forall \{\alpha, \beta, \gamma, \delta\} \exists a \in \mathbb{R}_+^* \mid K(T) \propto \exp(aT) \quad (5.7)$$

En ce qui concerne le composant D , on ne peut exhiber une relation mathématique simple pour la dépendance en température des paramètres J_s et N . En revanche, pour les structures étudiées, la tension $V_{bi} + V_D$, notée V_{inj} est quasi constante par rapport à T , comme le montre la figure 5.15.

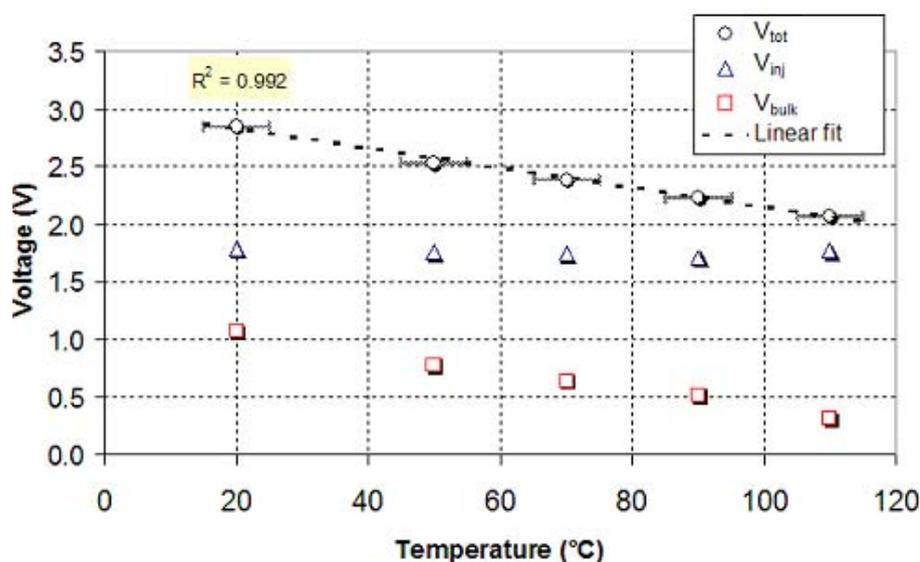


Figure 5.15 – Linéarité de $V_{bulk}=f(T)$ pour $J=10 \text{ mA/cm}^2$, $V_{inj}=V_{bi} + V_D$ est quasi constant avec T , $V_{tot} = V_{inj} + V_{bulk}$. La barre d'erreur en X a été fixée à $\pm 5^\circ\text{C}$

À partir des variations de K et m observées dans le système 5.6, on détermine la variation de V_{bulk} (cf. figure 5.15). Cette variation semble proche d'une portion de droite sur la plage de températures considérée. En réalité, il s'agit d'une portion de courbe en $\exp\left(-\frac{T}{T_0}\right)$, avec $T_0 = m/a$. Le paramètre T_0 variant relativement peu, V_{bulk} suit donc pratiquement une exponentielle décroissante.

Les résultats exprimés en figure 5.15 font apparaître que la décroissance à tendance linéaire de $V=f(T)$ observée dans la section 5.3.4.2 est due principalement à la décroissance de V_{bulk} .

En résumé de cette étude, le modèle équivalent proposé associé aux lois de variations en température dégagées précédemment est donc capable de prédire assez précisément les variations de la courbe J-V dans la gamme de température considérée, pour une large plage de densités de courant (10^{-6} à $7 \times 10^3 \text{ mA/cm}^2$), et ce à partir d'un nombre restreint de mesures :

- une courbe J-V à température ambiante permet de déterminer les 5 paramètres du modèle (V_{bi} , J_s , N , K , m) à l'ambiante
- une courbe J-V à une autre température permet de déterminer les paramètres (a , b , c) du système d'équations 5.6

À partir de ce jeu de paramètres, les courbes J-V pour les températures comprises entre les températures de mesures peuvent être prédites par calcul avec une bonne approximation. Cette possibilité s'avérera en particulier très utile dans la phase de conception des circuits d'adressage des écrans matriciels OLED, où il est de première importance de vérifier que le circuit sera capable de fonctionner correctement dans toute la gamme de températures d'utilisation.

5.3.5 Etude du dopage électrique

Une étude a été menée pour 7 structures de type \mathcal{A}_{Al} (notées « Dop ») afin de déterminer l'influence des dopages n et p. La figure 5.16 montre les variations du paramètre K pour les différentes structures.

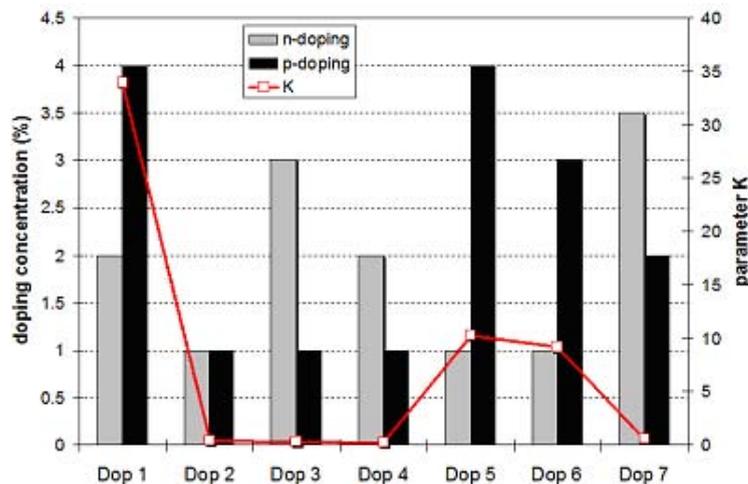


Figure 5.16 – Variation du paramètre K pour les 7 structures de type \mathcal{A}_{Al} étudiées, correspondant aux différents couples de dopage (n,p)

Les caractéristiques J-V des structures Dop.2, Dop.3, Dop.4, Dop.7 sont limitées par le volume avec $K < 5$ et un composant R_{bulk} prédominant. Une interprétation physique possible est un sous-dopage p ($p < 2\%$), conduisant à une HTL très résistive. Les performances électriques sont meilleures pour les structures Dop.5 et Dop.6 avec un dopage p plus important ($p > 2\%$), malgré un dopage n faible ($n = 1\%$). Par conséquent, un faible dopage n n'est pas aussi critique que le dopage p pour ce type d'architecture. Les meilleures performances électriques sont obtenues avec la structure Dop.1 ($p = 4\%$, $n = 2\%$).

5.3.6 Effets de la miniaturisation des pixels

Des travaux expérimentaux⁷ menés au CEA-LETI ont montré qu'en réduisant les pixels OLED à des dimensions de l'ordre de quelques μm de côté, les courbes J-V-L ne suivaient pas parfaitement la loi d'échelle liée à la seule surface de l'OLED. Une hypothèse naturelle pour expliquer ce phénomène est de considérer des effets de bord,

7. Réalisés avec le concours de M. Bonnechose, dans le cadre d'un projet de fin d'études

négligeables pour des pixels de grande surface, prenant une importance relative grandissante quand on diminue la taille⁸ des pixels. Nous allons donc essayer de vérifier cette hypothèse par modélisation.

5.3.6.1 Structure étudiée

La structure constituée de matrices de pixels est schématisée figure 5.17.

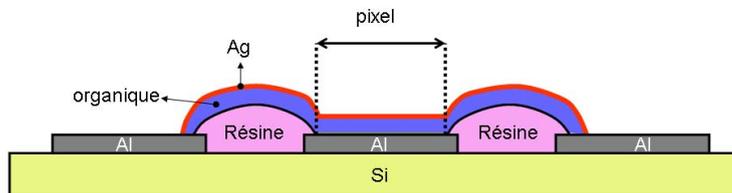


Figure 5.17 – Schéma de la structure constituée de matrices de pixels

Chaque module de test est composé d'une matrice ($8.7 \times 5 \text{ mm}^2$) comportant 1.3 millions de pixels de dimension $3.3 \times 10 \mu\text{m}^2$. Le pas entre pixels voisins est de $3.3 \mu\text{m}$. On dispose par ailleurs de diodes témoin, avec le même empilement OLED, avec un pixel de 3.5 mm de diamètre. On décrira par le terme *diode* un pixel de 3.5 mm de diamètre et par le terme *matrice*⁹ un pixel de dimension $3.3 \times 10 \mu\text{m}^2$ issu d'une matrice.

Expérimentalement, on observe des différences pour les caractéristiques J-V et surtout pour l'efficacité entre les diodes et les matrices (notées *pm*), illustrées figure 5.18.

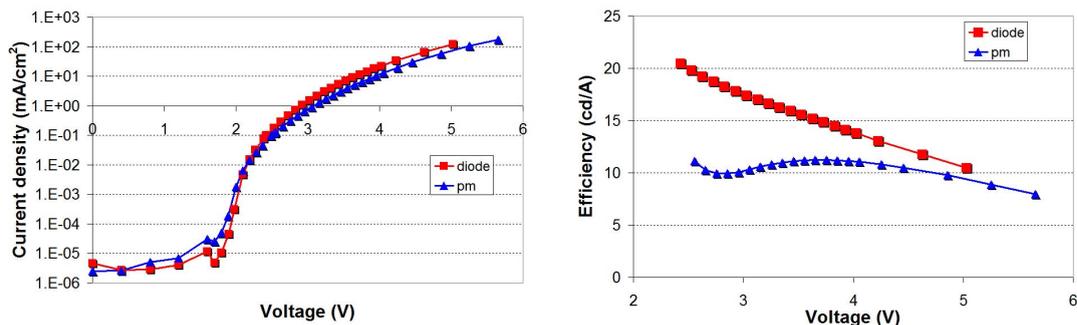


Figure 5.18 – (à gauche) comparaison des caractéristiques J-V entre diode et matrice ; (à droite) comparaison de l'efficacité entre diode et matrice

Dans tous les dispositifs réalisés, on constate les propriétés suivantes :

- l'efficacité dans les matrices est beaucoup plus faible¹⁰, en particulier pour des tensions inférieures à 4 V.
- contrairement aux diodes la variation de l'efficacité pour les matrices n'est pas monotone décroissante

8. Le rapport périmètre sur surface varie en $1/\phi$, ϕ étant le diamètre du pixel

9. par abus de langage

10. il existe un facteur 2 sur l'efficacité maximale

Nous allons par la suite considérer les effets de bord dans les structures constituées de matrices de pixels pour essayer d'expliquer l'origine de ces propriétés.

5.3.6.2 Modélisation des effets de bord

Dans une structure parfaitement plane et de dimension infinie, les lignes de courant vont perpendiculairement de l'anode vers la cathode. Dans le cas d'une structure finie comme représentée figure 5.19, on a également, au centre d'un pixel, des lignes de courant perpendiculaires au plan de la structure.

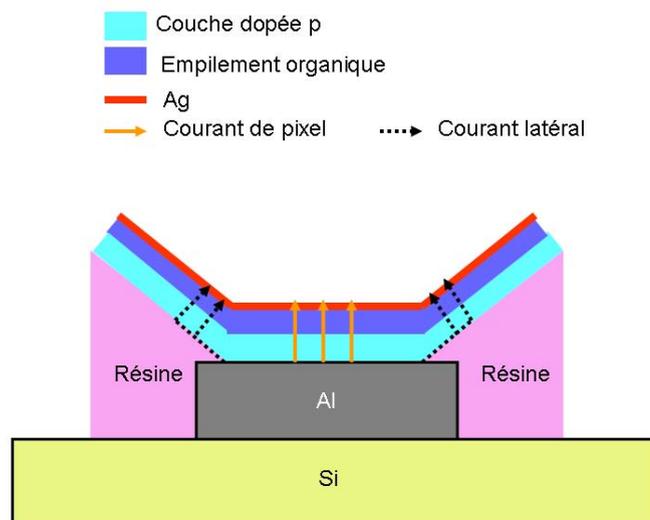


Figure 5.19 – Schéma du courant de pixel et du courant latéral au bord d'un pixel

En revanche, il existe deux différences essentielles entre les bordures et le centre du pixel :

- les couches OLED sont déposées sur une surface inclinée¹¹
- l'anode métallique est remplacée par un support isolant (résine)

En l'absence d'anode, on s'attend bien évidemment à ce qu'il n'y ait plus de courant dans les couches organiques. Cependant, l'évolution du courant lors de la transition entre la zone centrale du pixel et les zones périphériques sur la résine est une question légitime.

Dans les structures à hétérojonctions *p-i-n* utilisées, la première couche déposée sur l'anode ou la résine est une couche dopée p, donc relativement bonne conductrice pour les trous. On peut ainsi supposer que cette couche dopée puisse jouer le rôle d'anode pour l'empilement OLED, au moins dans un pourtour proche¹² de l'anode métallique. Ainsi, cela revient à supposer que la couche dopée p est suffisamment conductrice latéralement afin de transporter le courant dans les zones périphériques

11. En raison de la méthode de dépôt par évaporation avec un flux de particules incidentes perpendiculaire au plan du wafer Si, l'épaisseur des couches varie avec le cosinus de la pente de la surface (facteur 2 pour une pente de 60 °)

12. au-delà une certaine distance, sa conductivité ne sera plus suffisante pour alimenter correctement en courant de trous la structure

du pixel (cf. figure 5.19).

À partir de ces considérations, le principe de la modélisation est le suivant :

- le pixel OLED est discrétisé en diodes concentriques
- seule la diode centrale est reliée électriquement à une anode supposée parfaitement conductrice
- les diodes périphériques sont reliées à la diode centrale via des résistances représentant la couche dopée p

D'un point de vue optique, on effectue une nouvelle hypothèse simplificatrice, consistant à négliger la lumière produite par les OLEDs périphériques devant celle produite par l'OLED principale. Cette hypothèse est émise pour 2 raisons principales, conduisant à une cavité optique non-adaptée dans les zones périphériques du pixel :

- absence de miroir à l'arrière de la structure
- réduction des épaisseurs de couches organiques due à la pente de la résine

Ainsi, le modèle proposé est illustré figure 5.20 et en vue de dessus figure 5.21. Pour la discrétisation de la géométrie, il est composé de 5 OLEDs, 2 OLEDs principales émettrices et 3 OLEDs périphériques (parasites) reliés par des résistances, représentant la résistivité de la couche dopée p.

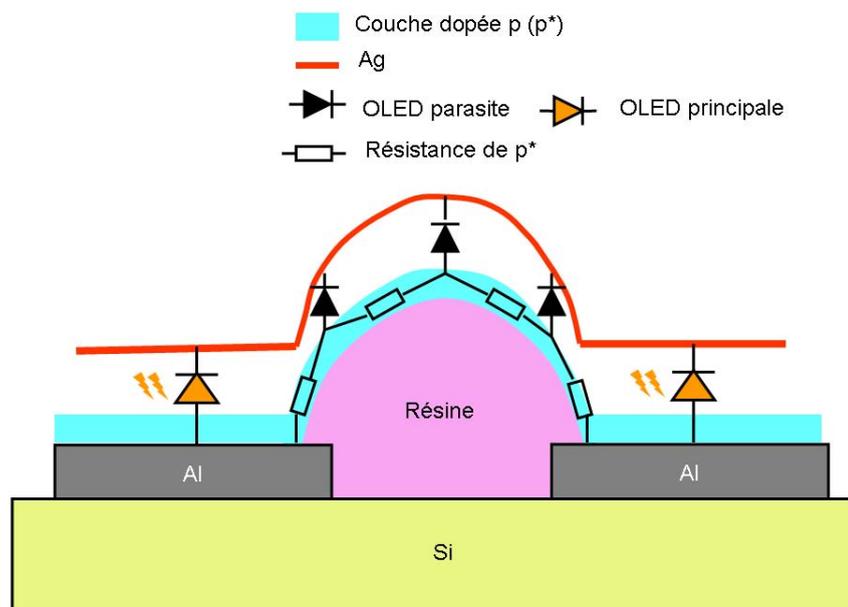


Figure 5.20 – Modèle proposé pour simuler les effets de bords dans des structures de matrices de pixels

5.3.6.3 Résultats

Le principe de la simulation est d'introduire les 5 OLEDs et les résistances dans un simulateur SPICE. Chacune des diodes est représentée par les paramètres (V_{bi} , J_s , N , K , m) déterminés à partir des caractéristiques J-V des OLEDs de diamètre 3.5 mm, de

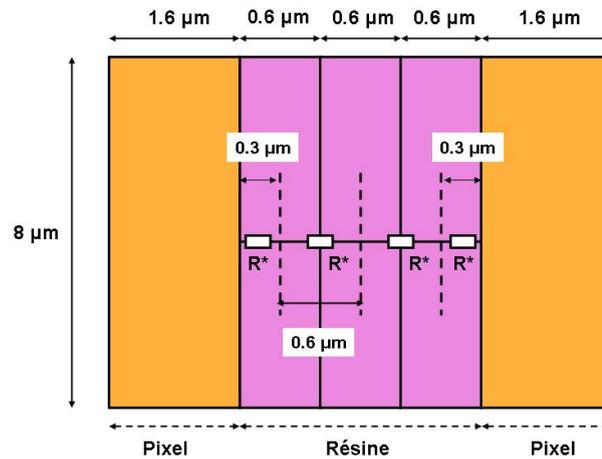


Figure 5.21 – Dimensions des zones représentées par les composants. Les pointillés localisent les composants OLEDs parasites

même empilement que le pixel.

L'efficacité η de l'OLED de diamètre 3.5 mm est prise comme référence. L'efficacité de la matrice η_{pm} est calculée de la manière suivante :

$$\eta_{pm} = \frac{J_{pixel}}{J_{tot}} \times \eta \quad (5.8)$$

où :

- J_{pixel} est le courant de pixel traversant la diode principale
- J_{tot} est la somme du courant de pixel et du courant issu des diodes périphériques

Le calcul de η_{pm} a été réalisé pour différents ordres de grandeur de résistance R_* de la couche dopée p : $R_*=100 \text{ M}\Omega$, $1 \text{ G}\Omega$ et $10 \text{ G}\Omega$. Les résultats de la simulation sont regroupés sur la figure 5.22.

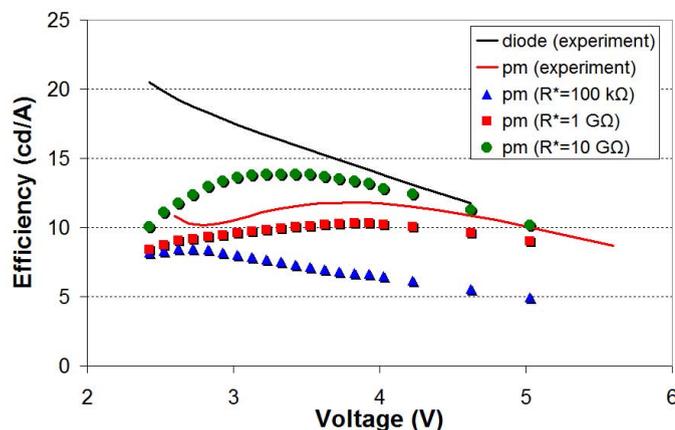


Figure 5.22 – Efficacité simulée d'une matrice pour différentes valeurs de résistance R_* de la couche dopée p : $R_*=100 \text{ M}\Omega$, $1 \text{ G}\Omega$ et $10 \text{ G}\Omega$

L'ordre de grandeur de R_* permettant de décrire au mieux l'allure la variation de

l'efficacité pour les matrices est $R_* = 1 \text{ G}\Omega$. La valeur de la conductivité σ de la couche dopée p est obtenue par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{1}{eR_{\square}} \text{ avec } R_{\square} = R_* \times N \quad (5.9)$$

avec :

- e : épaisseur de la couche dopée
- R_{\square} : résistance carrée de la couche dopée
- N est le nombre de carrés ¹³

L'application numérique avec $e=35 \text{ nm}$, $R_* = 1 \text{ G}\Omega$ et $N=13$ donne $\sigma \approx 2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, conforme aux valeurs de la littérature [12].

En conclusion, la modélisation des effets de bord envisagée semble plausible, permettant de reproduire qualitativement et quantitativement la variation de l'efficacité dans les matrices, avec une valeur numérique cohérente de la résistance de la couche dopée p.

5.3.7 Mode dynamique

Le modèle présenté dans les paragraphes précédents traite le comportement en courant continu de l'OLED. Pour analyser le comportement en régime transitoire, il est nécessaire d'adjoindre au modèle un condensateur afin de rendre compte de la capacité électrique entre l'anode et la cathode séparées par une fine couche de matériaux quasi-isolants. Une résistance série peut s'avérer également nécessaire dans certains cas pour rendre compte de la résistance des connexions internes du dispositif.

5.3.7.1 Circuit équivalent en régime AC petits signaux

Dans le régime AC petits signaux, le circuit équivalent proposé (cf. figure 5.23) possède 3 composants.

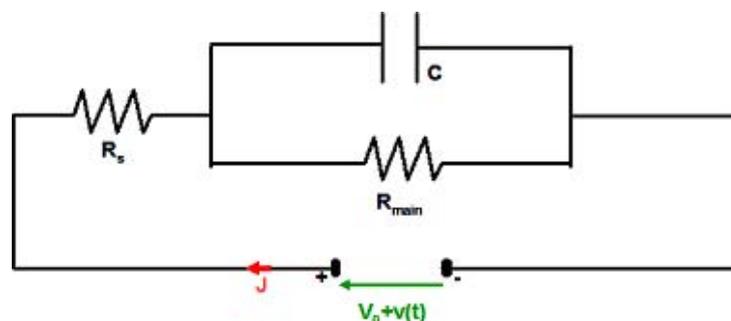


Figure 5.23 – Circuit équivalent en régime AC : V_0 est la tension continue de fonctionnement et $v(t)$ est l'amplitude des petits signaux

R_s est la résistance d'accès et R_{main} est l'inverse de la pente de la caractéristique

13. Le rapport entre 8 et $0.6 \mu\text{m}$ (cf. figure 5.21)

J-V au point de fonctionnement V_0 :

$$\frac{1}{R_{main}} = \left(\frac{dJ}{dV} \right)_{V_0} \quad (5.10)$$

5.3.7.2 Mesures d'impédance complexe

Afin de vérifier la validité du modèle proposé en régime dynamique petits signaux, nous avons effectué des mesures d'impédance complexe. Un analyseur d'impédance HP 4285A avec une gamme de fréquence [75 kHz-10 GHz] a été utilisé. L'amplitude des signaux alternatifs $v(t)$ est de 50 mV, à laquelle s'ajoute une polarisation continue dont on a fait varier l'amplitude sur une gamme de -4 à 7 V.

Les parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z s'expriment de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \Re(Z) &= R_s + \frac{R_{main}}{1 + R_{main}^2 C^2 \omega^2} \\ \Im(Z) &= -\frac{R_{main}^2 C \omega}{1 + R_{main}^2 C^2 \omega^2} \end{aligned} \quad (5.11)$$

En basses fréquences, la capacité C présente une impédance très élevée et le circuit est alors constitué de R_s et R_{main} en série. Pour les hautes fréquences, l'impédance de la capacité court-circuite la branche de R_{main} et le circuit équivalent comporte R_s et C en série.

L'impédance a été mesurée dans la plage de fréquence [75 kHz-10 MHz]. L'extraction de C est alors simplifiée car se faisant avec le seul terme $\Im(Z)$ (cf. équation 5.11). En effet, la condition $R_{main}^2 C^2 \omega^2 \gg 1$ est vérifiée *i.e.* $f \gg f_c = \frac{1}{2\pi R_{main} C}$, où f_c est la fréquence de coupure. Pour des échantillons \mathcal{A}_{Al} typiques avec $V_0 > V_{bi}$, on a $R_{main} < 1$ k Ω et $C \approx 10$ nF (valeur du multimètre) si bien que $f \gg 16$ kHz. Pour 75 kHz $< f < 1$ MHz, le résultat principal est que la capacité totale C extraite à partir de $\Im(Z)$ est constante par rapport à V_0 . Les parties réelle et imaginaire simulées sont présentées figure 5.24 pour une structure de type \mathcal{A}_{Al} avec $R_s=12$ Ω , $C=10.5$ nF, $R_{main}=300$ Ω et $V_0=4$ V.

Le résultat des simulations est en accord avec les données expérimentales fournies par l'analyseur d'impédance.

Pour $f > 1$ MHz, on a $\Im(Z) > 0$. La partie imaginaire de l'impédance complexe change de signe ; la réponse devient inductive et non plus capacitive. À ces fréquences, les fils de connexion entre l'analyseur d'impédance et le dispositif jouent un rôle inductif important, pouvant expliquer en grande partie le phénomène observé. De plus, lorsque V_0 est choisi de telle sorte que $J(V_0) \gg 1$ A/cm², C n'est plus constante (augmente pour les fréquences faibles). Un modèle AC plus précis nécessiterait l'ajout de plusieurs composants (résistances, capacités) dépendant de la composition de la structure afin de tenir compte de chaque couche et du point de fonctionnement V_0 [13]. Néanmoins, pour l'application envisagée, une capacité globale apparaît suffisante pour décrire le comportement dynamique de l'OLED dans des conditions expérimentales standard.

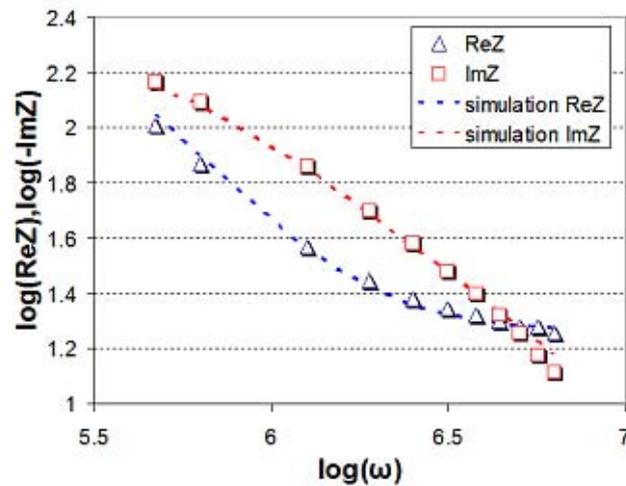


Figure 5.24 – Parties réelle $\Re(Z)$ et imaginaire $\Im(Z)$ de l'impédance complexe Z en fonction de la pulsation de la tension modulée pour une structure de type \mathcal{A}_{AI}

5.3.7.3 Comportement en mode transitoire grands signaux

Dans les circuits d'adressage des OLEDs, on est amené à appliquer aux pixels des créneaux de tension, faisant passer de l'état éteint (courant nul) à l'état allumé (densité de courant de plusieurs mA/cm^2) en un temps de quelques ms. On est dans ce cas en régime transitoire grands signaux (excursion de tension de plusieurs volts).

Les mesures d'impédance complexe ont montré que la capacité C est constante en fonction de la tension appliquée. Le modèle s'applique donc sans changement dans le cas de signaux transitoires grand signaux, mais avec le modèle complet à la place de R_{main} , illustré figure 5.25.

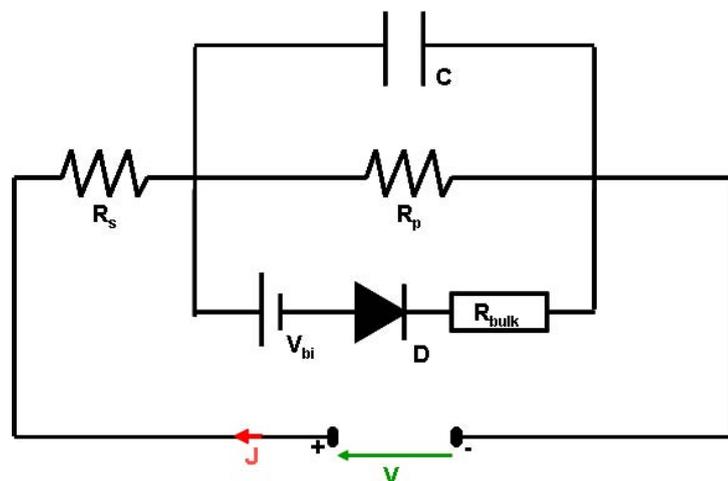


Figure 5.25 – Modèle équivalent complet

5.4 Conclusion chapitre 5

Le circuit équivalent proposé est capable de reproduire précisément la caractéristique J-V, sur une large plage de densité de courant de 10^{-6} à 7×10^3 mA/cm², pour différents types d'architectures d'OLEDs, en utilisant seulement 6 paramètres. Par ailleurs, ce modèle composants est capable de séparer les phénomènes d'injection et de transport de charges.

Nous avons démontré l'utilité de ce genre de modélisation avec notamment la capacité de détecter les dérives des paramètres de dépôt. En outre, le modèle proposé permet de quantifier et d'analyser l'influence de certaines variations expérimentales comme l'épaisseur des couches ou le dopage par études comparatives.

Nous avons également montré que le circuit équivalent associé aux lois de température exhibées permet de prédire assez précisément les variations en température de la courbe J-V. Les propriétés précédentes de ce modèle sont intéressantes à exploiter dans le cadre de la phase de conception des circuits d'adressage des écrans matriciels OLED, afin de vérifier si le circuit pourra fonctionner correctement avec différentes conditions expérimentales.

L'adjonction d'un condensateur permet de rendre compte du comportement dynamique aussi bien en petits signaux sinusoïdaux qu'en grands signaux. Le modèle final complet comporte donc 6 composants (*cf.* figure 5.25).

Nous avons enfin mis en évidence l'intérêt de ce modèle équivalent pour l'analyse de systèmes plus complexes, illustré avec l'étude des effets de la miniaturisation des pixels.

Bibliographie

- [1] A. Takshi, J. D. Madden, C. W. E. Fok *et al.*, « Time dependant parallel resistance in an organic Schottky contact », *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **871E**, (2005).
- [2] M. A. Kroon et R. A. C. M. . M. van Swaaij, « Spatial effects on ideality factor of amorphous silicon *p-i-n* diodes », *J. Appl. Phys.*, **90**, 994, (2001).
- [3] A. J. Campbell, M. S. Weaver, D. G. Lidzey *et al.*, « Bulk limited conduction in electroluminescent polymer devices », *J. Appl. Phys.*, **84**, (1998), 6737–6746.
- [4] S. C. Jain, W. Geens, A. Mehra *et al.*, « Injection and space-charge limited currents in doped conducting organic materials », *J. Appl. Phys.*, **89**, (2001), 3804–3810.
- [5] A. Ioannidis, E. Forsythe, Y. Gao *et al.*, « Current-voltage characteristic of organic light-emitting diodes », *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 23, (1998), 3038–3040.
- [6] D. Wang et J. Shen, « A theoretical model for carrier transport in disordered organic materials », *Synth. Met.*, **111-112**, (2000), 349–351.
- [7] K.-B. Kim, Y.-H. Tak, Y.-S. Han *et al.*, « Relationship between surface roughness of Indium Tin Oxide and leakage current of organic light-emitting diodes », *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, (2003), 438–440.

- [8] M. Kemerink, J. M. Kramer, H. H. Gommans *et al.*, « Temperature-dependant built-in potential in organic semiconductor devices », *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 192108, (2006).
- [9] S. M. Sze, *Semiconductor devices : Physics and Technology*. Wiley, (1985).
- [10] N. D. Arora, J. R. Hauser et D. J. Roulston, « Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature », *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-29**, 2, (1982), 292–295.
- [11] P. Kumar, A. Misra et M. N. Kamalasanan, « Temperature effect on current-voltage characteristics of molecular organic Alq₃ complex », *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 10 A, (2006), 7621–7624.
- [12] J. Blochwitz, *Organic light-emitting diodes with doped charge transport layers*. Thèse de doctorat, Technische Universität Dresden, (2001).
- [13] N. D. Nguyen et M. Schmeits, « Numerical simulation of impedance and admittance of OLEDs », *Phys. Stat. Sol. (a)*, **203**, 8, (2006), 1901–1914.

Conclusion générale

Bilan

Après avoir rappelé dans la première partie du manuscrit les théories et modèles développés pour la description de l'électroluminescence dans les SCO, nous avons entrepris, dans la seconde partie, la modélisation de structures OLED multicouches dopées. La première approche a consisté à utiliser des modèles continus de bandes d'énergie, issus des SC cristallins, permettant l'amélioration de la compréhension de la physique fondamentale des OLEDs. Cette modélisation a permis de reproduire de manière satisfaisante les caractéristiques J-V des dispositifs étudiés pour des densités de courant élevées ($J > 50 \text{ mA/cm}^2$). En outre, ce type de modélisation a permis de rendre compte de l'influence de la variation d'épaisseurs de couches organiques et du dopant coloré. Nous avons également montré l'intérêt des simulations 2D avec l'étude de structures complexes comportant une anode structurée. Les limitations constatées comme un ajustement des courbes J-V moins satisfaisant pour les densités de courant faibles ($J < 50 \text{ mA/cm}^2$) ou la nécessité de connaître de nombreux paramètres sur les SCO difficilement accessibles par l'expérience nous ont conduit à entreprendre une approche phénoménologique de type composants.

Ces travaux sur la modélisation compacte ont conduit à un modèle de circuit équivalent comprenant 6 composants (avec 8 paramètres obtenus à partir de simples mesures J-V) permettant la description :

- des courbes J-V en statique sur une plage de densités de courant allant de 10^{-6} à $7 \times 10^3 \text{ mA/cm}^2$
- de la variation en température des courbes J-V
- d'un comportement dynamique global jusqu'au MHz

Par ailleurs, ce modèle sépare la contribution de l'injection et du transport des charges et permet notamment :

- la simulation de systèmes complexes tels que les écrans matriciels avec leur circuit d'adressage
- l'obtention d'une vue synthétique de l'évolution des courbes J-V pour une étude donnée (étude paramétrique ou au contraire de reproductibilité)
- l'analyse et la quantification de l'influence de différentes variations expérimentales

Perspectives

Le circuit équivalent développé par la modélisation compacte est directement exploitable pour la conception de circuits d'adressage (écrit en langage VERILOG-A). De même, le modèle est disponible au sein du laboratoire comme aide à l'interprétation des mesures via un exécutable.

Un certain nombre d'améliorations ou de travaux complémentaires sont envisageables pour les deux types de modélisation. On citera par exemple pour les modèles continus de bandes d'énergie :

- validation expérimentale des phénomènes prédits par la modélisation des anodes structurées
- reprendre en modélisation 2D les effets de bord dans les pixels de taille microscopique et parallèlement valider expérimentalement l'influence de la taille des pixels sur l'efficacité

En ce qui concerne le modèle de type composants, il pourrait être intéressant de le compléter par une partie optique. Une première approche a été réalisée dans l'étude sur les effets de bord d'un pixel de taille microscopique en introduisant la conversion courant/lumière par une courbe expérimentale de l'efficacité.

Les résultats acquis et les perspectives montrent l'intérêt de disposer d'outils de modélisation pour développer des composants ou des systèmes performants à base d'OLEDs (écrans matriciels par exemple).

On notera d'ailleurs que la nécessité de disposer de modèles performants est un constat largement partagé puisque le projet européen AEVIOM¹⁴ (*Advanced Experimentally Validated OLED Model*) vient d'être lancé sur 2 ans (2008-2010), avec comme objectif un développement de méthodes numériques incluant la chaîne entière des effets électriques et optiques pour le développement de WOLEDs à haute efficacité.

Conférence et publications (1^{er} auteur)

- C. Pinot *et al.*, « Electrical modeling and numerical simulation of doped multi-layer OLEDs », *SID Digest*, **38**, 1, (2007), 792-795
- C. Pinot *et al.*, « Electrical simulations of doped multilayer OLEDs under temperature stress for high current densities », *J. SID*, **16/3**, (2008), 457-464

14. <http://www.aeviom.eu>

Annexes

Annexe A

Résolution analytique des mécanismes de charge d'espace

A.1 Loi de Mott-Gurney

A.1.1 Hypothèses

- courant unipolaire
- courant de diffusion négligé
- la mobilité est supposée constante
- isolant parfait, sans charges intrinsèques ni pièges donc seules les charges mobiles contribuent au gradient de champ électrique

A.1.2 Convention de signe

Par convention (i), $\vec{J} = -J\vec{e}_x$ avec $J \geq 0$, i.e. \vec{J} se déplace dans le sens des x décroissants. Par conséquent $\vec{\nabla}V = \frac{dV}{dx}\vec{e}_x$ avec $\frac{dV}{dx} > 0$.

A.1.3 Résolution

Le courant de conduction dans le diélectrique s'écrit :

$$J = qn(x)\mu F(x) \quad (\text{A.1})$$

L'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{dF(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} = \frac{qn(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (\text{A.2})$$

En injectant l'équation A.1, l'équation de Poisson devient :

$$\frac{dF(x)}{dx} = \frac{J}{\mu\epsilon_0\epsilon_r F(x)} \Leftrightarrow F(x)dF(x) = \frac{J}{\mu\epsilon_0\epsilon_r} dx \quad (\text{A.3})$$

En intégrant l'équation précédente et en utilisant la condition $F(0)=0$ pour $J=J_{SCLC}$ (courant de saturation), on a :

$$\int_{F(0)}^{F(x)} F(x) dF(x) = \frac{J_{SCLC}}{\mu\epsilon_0\epsilon_r} \int_0^x dx \Rightarrow \frac{F(x)^2}{2} = \frac{J_{SCLC}x}{\mu\epsilon_0\epsilon_r} \Rightarrow F(x) = \sqrt{\frac{2J_{SCLC}}{\mu\epsilon_0\epsilon_r}} x^{1/2} \quad (\text{A.4})$$

Or, $\vec{F} = -\vec{\nabla}V = -\frac{dV}{dx}\vec{e}_x$. La convention (i) et l'équation A.1 entraîne $\forall x : F(x) \geq 0$. Donc $\vec{F} = -F(x)\vec{e}_x$ et $\frac{dV}{dx} = F(x)$. En intégrant l'expression A.4 et en notant la tension appliquée $V_a = V(d) - V(0) = V(d)$

$$V_a = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2J_{SCLC}}{\mu\epsilon_0\epsilon_r}} d^{3/2} \Leftrightarrow J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_0\epsilon_r \mu \frac{V_a^2}{d^3} \quad (\text{A.5})$$

A.2 TCLC

A.2.1 Hypothèses

- courant unipolaire
- courant de diffusion négligé
- la mobilité est supposée constante
- isolant sans charges intrinsèques avec une distribution exponentielle de pièges
- $n_t \gg n \Leftrightarrow N_t \gg N_{LUMO}$ si bien que les charges piégées contribuent majoritairement au gradient de champ électrique
- distribution M-B pour les porteurs de charge mobiles

A.2.2 Convention de signe

Idem que dans A.1.2.

A.2.3 Résolution

Comme précédemment, le courant de conduction dans le diélectrique s'écrit :

$$J = qn(x)\mu F(x) \quad (\text{A.6})$$

L'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{dF(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} = \frac{q(n(x) + n_t(x))}{\epsilon_0\epsilon_r} \approx \frac{qn_t(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (\text{A.7})$$

Afin de trouver une relation entre $n_t(x)$ et $F(x)$, il est nécessaire de relier $n_t(x)$ à $n(x)$, permettant par la suite d'utiliser l'équation A.6. L'approximation de Mark Helfrich (*cf.* section 1.3.1.2) donne l'équation A.8 tandis que l'hypothèse d'une distribution M-B pour les porteurs de charge mobiles conduit à l'équation A.9.

$$n_t = N_t \exp\left(\frac{-(E_{LUMO} - E_{F_n})}{E_t}\right) \quad (\text{A.8})$$

$$n = N_{LUMO} \exp\left(\frac{-(E_{LUMO} - E_{F_n})}{k_B T}\right) \quad (\text{A.9})$$

D'où :

$$n_t(x) = N_t \left(\frac{n(x)}{N_{LUMO}} \right)^{1/l} \text{ avec } l = \frac{E_t}{k_B T} \quad (\text{A.10})$$

En injectant A.6 dans l'équation A.10, on obtient :

$$n_t(x) = N_t \left(\frac{J}{q\mu N_{LUMO} F(x)} \right)^{1/l} \quad (\text{A.11})$$

En substituant l'expression de $n_t(x)$, l'équation de Poisson devient :

$$F(x)^{1/l} dF(x) = \frac{qN_t}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{J}{q\mu N_{LUMO}} \right)^{1/l} dx \quad (\text{A.12})$$

En intégrant l'équation précédente et en supposant la condition $F(0)=0$ pour $J=J_{TCLC}$, on a :

$$\begin{aligned} \int_{F(0)}^{F(x)} F(x)^{1/l} dF(x) &= \frac{qN_t}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{J_{TCLC}}{q\mu N_{LUMO}} \right)^{1/l} \int_0^x dx \\ \Rightarrow \frac{F(x)^{\frac{1}{1+1/l}}}{1+1/l} &= \frac{qN_t}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left(\frac{J_{TCLC}}{q\mu N_{LUMO}} \right)^{1/l} x \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

On obtient ainsi l'expression de $F(x)$:

$$F(x) = \left(\frac{qN_t(l+1)}{\epsilon_0 \epsilon_r l} \right)^{\frac{l}{l+1}} \left(\frac{J_{TCLC}}{q\mu N_{LUMO}} \right)^{\frac{1}{l+1}} x^{\frac{l}{l+1}} \quad (\text{A.14})$$

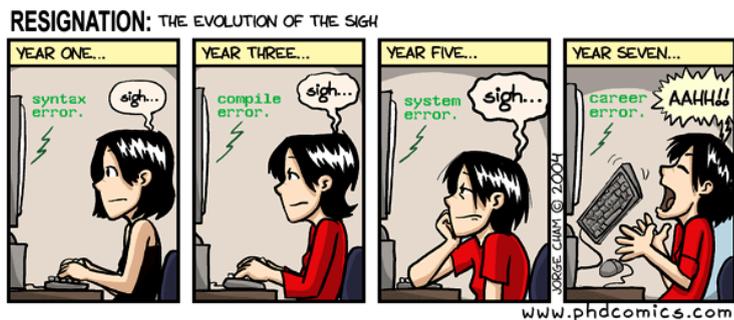
La convention de signes entraîne $\frac{dV}{dx} = F(x)$. En intégrant l'équation précédente et en notant la tension appliquée $V_a = V(d) - V(0) = V(d)$

$$V_a = \left(\frac{qN_t(l+1)}{\epsilon_0 \epsilon_r l} \right)^{\frac{l}{l+1}} \left(\frac{J_{TCLC}}{q\mu N_{LUMO}} \right)^{\frac{1}{l+1}} \left(\frac{l+1}{2l+1} \right) d^{\frac{2l+1}{l+1}} \quad (\text{A.15})$$

$$\Leftrightarrow J_{TCLC} = q\mu N_{LUMO} \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r l}{qN_t(l+1)} \right)^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{V_a^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (\text{A.16})$$

Annexe B

Codes sources



B.1 ATLAS

```

go atlas
title numerical simulation of multilayer doped OLEDs with nanostructured anode
# Structure : ???/n*/EBL/EML/HBL/p*/ ???
# p* (resp. n*) : couche dopée p (respectivement n)
# EBL (respectivement HBL) : electron (respectivement hole) blocking layer
# EML (emissive layer)
# Hypothèse simplificatrice : dopage=contact ohmique
# Structure équivalente : ???/EBL/EML/HBL/???avec W( ? ??)=LUMO(HBL) et W( ???)=HOMO(EBL)

#### VARIABLES ####

# Répertoires et chemins d'accès
set path0="/home/pinot/Silvaco_sources"
set path="/home/pinot/Domange"
set rep1="struct"
set rep2="donnees_simul"

# Constantes diverses
set phi=0
set color="G"
set isolant="SiO2"
set dopage=1e19

# Constante de Boltzmann
set kB=8.617e-5
# température porteurs (statistique de Boltzmann)
set temperature=293

# Définitions des niveaux énergétiques
set HOMO_ ???=5.4

```

```

set LUMO_ ???=3

# Niveaux énergétiques de la couche émissive
set HOMO_EML=6.2
set LUMO_EML=2.8

# Energie caractéristique des pièges pour les électrons, en eV
set dEa=0

# Nombre d'états dans les orbitales
set N_EML=2e19

# Densité de pièges : dopage de 15 %
set trap_density=$N_EML * 0.15

# Permittivité
set epsilon_EML=2.6

# Paramètres pour le calcul de la mobilité de Poole-Frenkel
set EO_EML=8.34e4
set mun_EML=7.68e-6
set mup_EML=$mun_EML * 1e-2

# Définition des épaisseurs
set Cathode_thick=0.020
set Ndoped_thick=0.020
set ???_thick=0.007
set EML_thick=0.030
set ???_thick=0.005
set Anode_thick=0.150
set Isolator_thick=0.150
set total_thick=$Cathode_thick+$Ndoped_thick+$ ???_thick+$EML_thick+$ ???_thick+$Anode_thick
set a=$total_thick - $Anode_thick
set b=$a - $ ???_thick
set c=$b - $EML_thick
set d=$c - $ ???_thick

# Définition des longueurs
set Anode_length=0.300
set Isolator_length=0.300
set pas=0.600

##### GROUP 1 : STRUCTURE SPECIFICATION #####

#### Définition du maillage ("location" et "spacing" en microns) ####
mesh smooth=1 space.mult=1

x.mesh location=0 spacing=0.005
x.mesh location=0.5*$Anode_length spacing=0.05
x.mesh location=$Anode_length spacing=0.005
x.mesh location=$Anode_length+0.5*$Isolator_length spacing=0.05
x.mesh location=$Anode_length+$Isolator_length spacing=0.005
x.mesh location=1.5*$Anode_length+$Isolator_length spacing=0.05
x.mesh location=2*$Anode_length+$Isolator_length spacing=0.005
x.mesh location=2*$Anode_length+1.5*$Isolator_length spacing=0.05
x.mesh location=2*$Anode_length+2*$Isolator_length spacing=0.005
x.mesh location=2.5*$Anode_length+2*$Isolator_length spacing=0.05
x.mesh location=3*$Anode_length+2.5*$Isolator_length spacing=0.05
x.mesh location=3*$Anode_length+3*$Isolator_length spacing=0.005
x.mesh location=3.5*$Anode_length+3*$Isolator_length spacing=0.05
x.mesh location=4*$Anode_length+3*$Isolator_length spacing=0.005
x.mesh location=4*$Anode_length+3.5*$Isolator_length spacing=0.05
x.mesh location=4*$Anode_length+4*$Isolator_length spacing=0.005

y.mesh location=0 spacing=0.005
y.mesh location=$Cathode_thick spacing=0.001
y.mesh location=$Cathode_thick+0.5*$Ndoped_thick spacing=0.005
y.mesh location=$d spacing=0.001
y.mesh location=$d+0.5*($c-$d) spacing=0.005

```

```

y.mesh location=$c spacing=0.001
y.mesh location=$c+0.5*($b-$c) spacing=0.005
y.mesh location=$b spacing=0.001
y.mesh location=$b+0.5*($a-$b) spacing=0.005
y.mesh location=$a spacing=0.001
y.mesh location=$a+0.5*($total_thick-$a) spacing=0.001

#### Définition des régions ####
region name=Ndoped num=1 material=Organic x.min=0
x.max=4*($Anode_length+$Isolator_length) y.min=$Cathode_thick
y.max=$Cathode_thick+$Ndoped_thick
region name=??? num=2 material=??? x.min=0 x.max=4*($Anode_length+$Isolator_length)
y.min=$Cathode_thick y.max=$c
region name=EML num=3 material=Organic x.min=0 x.max=4*($Anode_length+$Isolator_length)
y.min=$c y.max=$b
region name=??? num=4 material=Organic x.min=0 x.max=4*($Anode_length+$Isolator_length)
y.min=$b y.max=$a
region name=$isolant num=5 material=$isolant x.min=$Anode_length
x.max=$Anode_length+$Isolator_length y.min=$a y.max=$total_thick
region name=$isolant num=6 material=$isolant x.min=2*$Anode_length+$Isolator_length
x.max=2*($Anode_length+$Isolator_length) y.min=$a y.max=$total_thick
region name=$isolant num=7 material=$isolant x.min=3*$Anode_length+2*$Isolator_length
x.max=3*($Anode_length+$Isolator_length) y.min=$a y.max=$total_thick
region name=$isolant num=8 material=$isolant x.min=4*$Anode_length+3*$Isolator_length
x.max=4*($Anode_length+$Isolator_length) y.min=$a y.max=$total_thick

#### Définition des électrodes ####
electrode num=1 material=??? name=cathode x.min=0
x.max=4*($Anode_length+$Isolator_length) y.min=0 y.max=$Cathode_thick
electrode num=2 material=??? name=anode x.min=0 x.max=$Anode_length y.min=$a
y.max=$total_thick
electrode num=3 material=??? name=anode x.min=$Anode_length+$Isolator_length
x.max=2*$Anode_length+$Isolator_length y.min=$a y.max=$total_thick
electrode num=4 material=??? name=anode x.min=2*($Anode_length+$Isolator_length)
x.max=3*$Anode_length+2*$Isolator_length y.min=$a y.max=$total_thick
electrode num=5 material=??? name=anode x.min=3*($Anode_length+$Isolator_length)
x.max=4*$Anode_length+3*$Isolator_length y.min=$a y.max=$total_thick
# Anode non structurée (alternative)
#electrode num=2 material=??? name=anode x.min=0
x.max=4*($Anode_length+$Isolator_length) y.min=$a y.max=$total_thick

#### Caractéristiques de la couche dopée N ####
doping uniform concentration=$dopage N.type region=1

##### GROUP 2 : MATERIAL MODELS SPECIFICATION #####

#### Définition des matériaux ####
material region=1 name=Ndoped eg300=3.4 nc300=1e20 nv300=1e20 permittivity=3 affinity=3
# Couche dopée N
material name=??? eg300=3.0 nc300=1e21 nv300=1e21 permittivity=3.0 affinity=2.4
real.index=1.7
# couche de ???
material name=EML eg300=$HOMO_EML - $LUMO_EML nc300=$N_EML nv300=$N_EML
permittivity=$epsilon_EML affinity=$LUMO_EML rst.exciton=0.25 \
ktt.exciton=2.0e-12 kisc.exciton=0 kst.exciton=1.0e-10 kss.exciton=1.0e-10
taut.exciton=7.875e-7 taus.exciton=3e-12 real.index=1.75 \
lds.exciton=0.008 ldt.exciton=0.00105
# couche EML : données de la matrice + spécification paramètres pour excitons
material name=??? eg300=2.7 nc300=1e19 nv300=1e19 permittivity=3.0 affinity=3.0
real.index=1.7
# couche d'???

#### Définition des modèles ####
#####
MODELS print pfmob langevin temperature=$temperature boltz srh drift.diff excitons
#####

#### Mobilité de Poole-Frenkel ####
MOBILITY region=3 deltaen.pfmob=0 deltaep.pfmob=0 e0n.pfmob=4.44e5 e0p.pfmob=4.44e5
mun=6.1e-6 mup=6.1e-4

```

```

#### Mobilité EML free pareameters ####
MOBILITY region=2 deltaen.pfmob=0 deltaep.pfmob=0 eOn.pfmob=$EO_EML eOp.pfmob=$EO_EML
mun=$mun_EML mup=$mup_EML

#### Mobilité dans ??? ####
MOBILITY region=1 deltaen.pfmob=0 deltaep.pfmob=0 eOn.pfmob=7.1e4 eOp.pfmob=7.1e4
mun=1.9e-6 mup=1.9e-8

#### Dye doping ####
# Hypothèse : distribution discrète
TRAP region=2 donor e.level=1.2 degen=1 density=$trap_density taun=1e-11 taup=1e-11
TRAP region=2 acceptor e.level=$dEa degen=1 density=$trap_density taun=1e-11 taup=1e-11
???? : HOMO=5.4 ; LUMO=2.4 delta(donneur=1.6) 15%

#### Définition des contacts : supposés ohmiques pour modéliser le dopage ####
CONTACT name=anode workfunction=$HOMO_??-$phi
CONTACT name=cathode workfunction=$LUMO_??+$phi
# 3.0 et 5.4 en théorie

##### GROUP 3 : NUMERICAL METHOD SELECTION (newton par défaut) #####

METHOD newton carriers=2
# (Résolution par l'algorithme de Newton pour les électrons et les trous)

##### GROUP 4 : SOLUTION SPECIFICATION #####

output val.band con.band band.param permitt u.langevin u.radiative
# Paramètres de sortie

# Résolution

solve init
#####
log outfile=$'path'/nanostructuration/$'rep1'/Green_doping_ '$'dopage'.log
#fichier data
#####
solve vanode=0 vstep=0.25 vfinal=6 name=anode l.wave=0.59
#solve vanode=4 name=anode
#####
SAVE outfile=$'path'/nanostructuration/$'rep1'/Green_doping_ '$'dopage'.str
tonyplot '$'path'/nanostructuration/$'rep1'/Green_doping_ '$'dopage'.str
#####
#Extraction des valeurs

extract name="IV curve" curve(v."anode",
i."anode"*1e11/(4*($Anode_length+$Isolator_length)))
outfile="$'path'/nanostructuration/$'rep2'/Green_doping_ '$'dopage'.dat"

# Récupère les courbes IV simulées en entier

# Extraction de valeurs particulières pour l'optimizer de Deckbuild
#extract name="I(V=2.5)" y.val from curve(v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=2.5
#extract name="I(V=3)" y.val from curve(v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=3
#extract name="I(V=4)" y.val from curve(v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=4
#extract name="I(V=5)" y.val from curve(v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=5
#extract name="I(V=5.5)" y.val from curve (v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=5.5
#extract name="I(V=6)" y.val from curve (v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=6
#extract name="I(V=6.5)" y.val from curve (v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=6.5
#extract name="I(V=7)" y.val from curve (v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=7
#extract name="I(V=7.5)" y.val from curve (v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=7.5
#extract name="I(V=8)" y.val from curve (v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=8
#extract name="I(V=8.5)" y.val from curve (v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=8.5
#extract name="I(V=8.9)" y.val from curve (v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=8.9
#extract name="I(V=9)" y.val from curve (v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=9
#extract name="I(V=9.45)" y.val from curve (v."anode", i."anode"*1e11) where #x.val=9.45
#extract name=""
#####
tonyplot -overlay '$'path'/nanostructuration/$'rep2'/Green_doping_ '$'dopage'.dat
'$'path0'/optimisation_CEA/data/$'color'/ ??? '$'color'30 ???7T20.dat

```

```
#0LED surface area = 2.4um*1um=2.4e-8cm^2
#J(mA/cm^2)=Isimul*1000/1e-7=Isimul*1e10 Isimul en A/micron
#Js(mA/cm^2)=10^3*y/(x*10^-8) ici y=10microns

QUIT
```

B.2 MATLAB

main

Contents

- [Sampling experimental J-V curve](#)
- [Acquisition data](#)
- [Leakage currents](#)
- [Definition of the extraction zones](#)
- [Initial extraction and optimized fitting curve](#)
- [Model 1: D1 D2 RSCLC -6 parameters-](#)
- [Model 2: Vbi D RSCLC -5 parameters-](#)
- [Model 3: D RSCLC -4 parameters-](#)
- [Model 4: Rp Vbi D RSCLC -6 parameters-](#)
- [Writing final parameters \(Excel workbook\)](#)

```
%main function: type "main" in the command window to launch the program
%function main
```

Sampling experimental J-V curve

It is possible to smooth the experimental J-V curve

```
button1 = questdlg('Do you want to sample experimental J-V
curve (smoothing)?', 'experimental J(V)');
echantillonnage=strcmp(button1, 'Yes');
```

Acquisition data

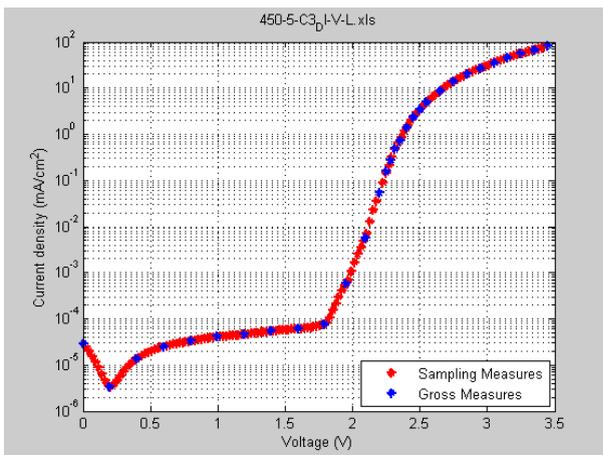
The function *acquisition* returns Gross measures (*Vmes*, *imes*) and sampling data -smooth- (*Vech*, *iech*) as well as the filename

```
[iech Vech imes Vmes filename ]=acquisition(echantillonnage);
% Plot experimental J-V curve and the sampling curve
fig1=figure;
G1=semilogy(Vech,abs(iech), '*r',Vmes,abs(imes), '*b');
set(G1,'LineWidth',2);
grid on;
ylabel('Current density (mA/cm^2)');
xlabel('Voltage (V)');
title(filename);
legend('Sampling Measures','Gross Measures','Location','SouthEast');
```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (1 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

main

```
*****
Data file : 450-5-C3_DI-V-L.xls
```



Leakage currents

The shunt resistance Rp can be disabled

```
button2=questdlg('Do you take into account R// (leakage current)?');
nb_pts=3+strcmp(button2, 'Yes');
```

Definition of the extraction zones

The user **has to click on the points** defining the different behaviours of the OLED

- *ginput* returns the coordinates of the pointer's position when the left

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (2 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

main

- button is pressed
- V_m : m th point, abscissa
- I_m : m th point, ordinate
- nb_pts =4 if Rp is enabled ; nb_pts =3 if Rp is disabled
- Vstart// is the first point where leakage current begin (linear behaviour)
- Vbi (built-in voltage) is the threshold voltage
- Vinflexion is the transition between exponential (D) and power law (RSCLC) behaviour

```
attente=0;

whileattente==0

    ifnb_pts==3
        mes1='Conduction zones : definition, enter the 3 points (indifferent order)
Vbi, Vinflexion, Vend';
    elseifnb_pts==4
        mes1='Conduction zones : definition, enter the 4 points (indifferent
order) Vstart//, Vbi, Vinflexion, Vend';
    end

    attente=msgbox(mes1,'Points selection ','warn');
    figure(fig1);
    uiwait(attente)%execution stopped until points are chosen

    [Vm,Im]=ginput(nb_pts);

    % case where selected point is out of bond

    if max(Vm) > max(Vech)
        h=errordlg('Selected point out of bounds');
        uiwait(h);
        attente=0;
    else attente=1;
    end

end

close(fig1);

% Coordinates (Vm,Im) of the pointer in ascending order
Vi=sort(Vm);
Ii=sort(Im);
```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (3 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

```
main

% Current bonds
Imax=max(Ii);
Imin=min(Ii);
```

Initial extraction and optimized fitting curve

The function *extraction* returns the initial parameters (*paramtmp*) derived from extraction and the optimized parameters (*parameters*) obtained by a constrained nonlinear multivariable function (gradient-based method). For more information see *extraction* help

```
[parameters paramtmp option lb ub imaxP]=extraction(Vech,iech,Vi,Ii,nb_pts);
[iout,ind]=oled_modeling(Vech,parameters,imaxP,option);
[iouttmp,ind_tmp]=oled_modeling(Vech,paramtmp,imaxP,option);
```

```
Extraction of the shunt resistance : Rp=28179.05
Extraction of the built-in voltage : Vbi=1.79
Extraction of diode (D) : Is=1.66e-5, N=1.53
Extraction of RSCLC : K=7.81e+1, m=2.01
Optimized fitting curve
Calculation in progress...
Characteristics : 26 iterations / 228 functions (0.89 seconds)
*****
Convergence
```

Model 1: D1 D2 RSCLC -6 parameters-

- D1 (J_{s1} , $N1$): metal/orga **charge injection**
- D2 (J_{s2} , $N2$): orga/orga **charge injection**
- RSCLC (K , m): non-linear resistance derived from Space Charge Limited Currents, (SCLC) theory, accounts for **charge transport**

The following lines are the graphic configurations to display simulated J-V curves for the different models. The calculation of simulated J-V curves is made by the function *oled_modeling*; for more information see *oled_modeling* help

```
if option==1
% Display of the parameters (model 1)
[outtmp output]=display_parameters(paramtmp,parameters,option);
p=parameters';
```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (4 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

main

```

p1=num2str(p,3);
p2=['I1='; 'N1='; 'I2='; 'N2='; 'K='; 'm='];% 4 characters by cell
S=strcat(p2,p1);

disp('*****')
disp('Results')
disp(['Initial extraction : ' outtmp]);
disp(['Optimized fitting J-V curve : ' output]);
disp('*****')

% D1, D1+D2 and RSCLC equations
Y1=[parameters(1:3),0,Inf,parameters(6)];%D1
Y2=[parameters(1),0,parameters(3:4),Inf,parameters(6)];%D2
Y3=[parameters(1),0,parameters(3),0,parameters(5:6)];%RSCLC

[iout_D1,ind_D1]=oled_modeling(Vech,Y1,imaxP,option);%D1
[iout_D1D2,ind_D1D2]=oled_modeling(Vech,Y2,imaxP,option);%D2
[iout_SCLC,ind_SCLC]=oled_modeling(Vech,Y3,imaxP,option);%SCLC

Vstep=Vech(ind(:));
Vstep_tmp=Vech(ind_tmp(:));
Vstep_SCLC=Vech(ind_SCLC(:));
Vstep_D1=Vech(ind_D1(:));
Vstep_D1D2=Vech(ind_D1D2(:));%curve shifting (visibility)

% Graphics of simulated J-V curve (model 1)
%Simulated J-V curve, D and RSCLC contributions are plotted in linear and
%logarithmic scale
figure;
axes('fontsize',16);
G2=semilogy(Vmes,abs(imes), 'sk',Vstep_tmp,abs(iouttmp), 'm',Vstep,abs(iout), '--k',...
    Vstep_D1,abs(iout_D1), '--g',Vstep_D1D2,iout_D1D2, '-^b',Vstep_SCLC,
    iout_SCLC, '-.dr');
xlim([0 Vi(nb_pts)]);
ylim([Imin/10 Imax]);
set(G2,'LineWidth',3,'MarkerSize',10)
xlabel('Voltage (V)','fontsize',16);ylabel('Current density J
(mA/cm^2)','fontsize',16);grid on
title(filename)
set(gcf,'Name','Optimized fitting');%gcf : get current figure
legend('Measures','Initial extraction','Optimization fitting','D_1
(metal/orga)','D_2 (orga/orga)',...
    'R_{SCLC}','Location','SouthEast')
h=text(0,3*Imax/4,S);
set(h,'HorizontalAlignment','left','BackgroundColor','y','EdgeColor','red','LineWidth',3,'FontSize',12,...
    'FontWeight','demi','margin',5);

```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (6 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

main

```

figure;axes('fontsize',16);
G3=plot(Vmes,abs(imes), 'sk',Vstep_tmp,abs(iouttmp), 'm',Vstep,abs(iout), '--k',...
    Vstep_D1,abs(iout_D1), '--g',Vstep_D1D2,iout_D1D2, '-^b',Vstep_SCLC,
    iout_SCLC, '-.dr');
xlim([0 Vi(nb_pts)]);
ylim([0 Imax]);title(filename)
set(G3,'LineWidth',3,'MarkerSize',10);xlabel('Voltage (V)','fontsize',16);...
    ylabel('Current density J (mA/cm^2)','fontsize',16);grid on
set(gcf,'Name','Optimized fitting');%gcf : get current figure
legend('Measures','Initial extraction','Optimization
fitting','D_1','D_2','R_{SCLC}','Location','SouthEast')
h=text(Vi(1),3*Imax/4,S);
set(h,'HorizontalAlignment','left','BackgroundColor','y','EdgeColor','red','LineWidth',3,'FontSize',12,'FontWeight',...
    'demi','margin',5);

% Relative error (%) on voltage and current density (model 1)
% A logarithmic criterion is used in the diode zone (several decades)
% whereas a linear criterion is used in the RSCLC zone
Vdiff=Vmes-Vi(1);Vdiff_log=Vmes-Vi(2);
Vdiff2=Vech-Vi(1);Vdiff2_log=Vech-Vi(2);
jj=find(Vdiff>=0);
kk=find(Vdiff2>=0);
ll=find(Vdiff_log>=0);
mm=find(Vdiff2_log>=0);
pp=jj(1):ll(1)-1;
qq=kk(1):mm(1)-1;

isim_D=interpl(Vstep,iout,Vech(qq(:)), 'pchip');
isim_brut_D=interpl(Vstep,iout,Vmes(pp(:)), 'pchip');
isim_bulk=interpl(Vstep,iout,Vech(mm(:)), 'pchip');
isim_brut_bulk=interpl(Vstep,iout,Vmes(ll(:)), 'pchip');
Vsim=interpl(iout,Vstep,iech(kk(:)), 'pchip');%do not take values <Vi(1)
(otherwise non bijectivity of V(J))
Vsim_brut=interpl(iout,Vstep,imes(jj(:)), 'pchip');

errV=100*abs((Vsim-Vech(kk(:)))/Vech(kk(:)));
errV_brut=100*abs((Vsim_brut-Vmes(jj(:)))/Vmes(jj(:)));
errI_D=100*abs(log10(isim_D./iech(qq(:))));
errI_brut_D=100*abs(log10(isim_brut_D./imes(pp(:))));
errI_bulk=100*abs((isim_bulk-iech(mm(:)))/iech(mm(:)));
errI_brut_bulk=100*abs((isim_brut_bulk-imes(ll(:)))/imes(ll(:)));

a=log10(Imin);b=log10(Imax);n=30;
J=logspace(a,b,n);q=1.6e-19;kB=1.38e-23;T=300;
Vbulk=(J./parameters(5)).^(1./parameters(6));

```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (6 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

```

main
Vinj1=parameters(2)*kB*T/q*log(1+J./parameters(1));
Vinj2=parameters(4)*kB*T/q*log(1+J./parameters(3));

figure;subplot(2,1,1);
G4=plot(Vech(mm(:)),abs(errI_bulk),'-r',Vmes(l1(:)),abs(errI_brut_bulk),'dr',Vech
(qq(:)),abs(errI_D),'-b',...
    Vmes(pp(:)),abs(errI_brut_D),'^b');set(G4,'LineWidth',2.5);
xlim([Vi(1) Vi(nb_pts)]);
xlabel('Voltage(V)', 'fontsize',14);
ylabel(sprintf('%s \n %s','relative error (%)','on current
density'),'FontSize',14); grid on;
title(filename)
legend('% error (lin. scale) R_{SCLC} (samp. meas.)','% error (lin. scale) R_{SCLC} (gross meas.)',...
    '% error (log. scale) diodes D_1+D_2 (samp. meas.)','% error (log. scale) diodes D_1+D_2 (gross meas.)')

subplot(2,1,2);
G5=semilogx(iech(kk(:)),abs(errV),'--k',imes(jj(:)),abs(errV_brut),'sk');
set(G5,'LineWidth',2.5);grid on;xlim([Imin Imax]);
xlabel('current density (mA/cm^2)', 'fontsize',14);ylabel(sprintf('%s \n %s','relative error (%)','on voltage'),'fontsize',14);
legend('Sample Measures','Gross Measures','Location','NorthEast')

figure;
G6=semilogx(J,Vbulk,'-sr',J,Vinj1,'-sg',J,Vinj2,'-sb');xlim([Imin Imax]);grid on;
set(G6,'LineWidth',3);...
    xlabel('current density (mA/cm^2)', 'fontsize',14);ylabel
('voltage (V)', 'fontsize',14);
legend('V_{bulk}','V_{inj} (metal-->orga)','V_{inj}
(orga-->orga)','Location','NorthWest')

% Checking parameters validity (model 1)
N=numel(parameters);
pmin=10.^lb(1:N);pmin=pmin';
pmax=10.^ub(1:N);pmax=pmax';
p=parameters(1:N);
A=abs(p-pmin);
B=abs(p-pmax);

if (min(A)==0 || min(B)==0)
    msgbox('at least one parameter is saturated','warning');
end

if B(3)==0
    msgbox('Js is saturated, bulk limited structure','help');
end

```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (7 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

```

main
end
end

```

Model 2: Vbi D RSCLC -5 parameters-

- V_{bi} : built-in voltage, metal/orga charge injection
- $D(J_s, N)$: orga/orga charge injection
- RSCLC (K, m): non-linear resistance derived from Space Charge Limited Currents, (SCLC) theory, accounts for charge transport

```

if option==2
% Display of the parameters (model 2)
[outtmp output]=display_parameters(paratmp,parameters,option);
p=parameters';
p1=num2str(p,3);
p2=[ 'Vbi='; 'Js= '; 'N = '; 'K = '; 'm = '];%4 characters by cell
S=strcat(p2,p1);

disp('*****')
disp('Results')
disp(['Initial extraction : ' outtmp]);
disp(['Optimized fitting J-V curve : ' output]);
disp('*****')

% D and RSCLC equations (model 2)
YD=[0,parameters(2:3),Inf,1];
YSCLC=[0,parameters(2),0,parameters(4:5)];
[iout_D,ind_D]=oled_modeling(Vech,YD,imaxP,option);%Diode
[iout_SCLC,ind_SCLC]=oled_modeling(Vech,YSCLC,imaxP,option);%RSCLC
Vstep=Vech(ind(:));
Vstep_tmp=Vech(ind_tmp(:));
Vstep_SCLC=Vech(ind_SCLC(:));
Vstep_D=Vech(ind_D(:));

% Graphics of simulated J-V curve (model 2)
figure;
axes('fontsize',16);
G2=semilogy(Vmes,abs(imes),'sk',Vech,iech,'y',Vstep_tmp,abs(iouttmp),'m',Vstep,
abs(iout),'-k',...
    Vstep_SCLC,iout_SCLC,'-dr',Vstep_D,iout_D,'-^b');
xlim([0 Vi(nb_pts)]);
ylim([1e-7 Imax]);
set(G2,'LineWidth',3,'MarkerSize',10)
xlabel('V','fontSize',16);ylabel('Fit, J en mA/cm^2','fontSize',16);grid on

```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (8 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

```

main
title(filename)
set(gcf,'Name','Fit après optimisation');%gcf : get current figure
legend('Gross measures','Sampling measures','Initial
extraction','Optimization','R_{SCLC}','Diode D','Location','SouthEast')
h=text(0,3*I_max/4,S);
set(h,'HorizontalAlignment','left','BackgroundColor','y','EdgeColor','red','LineWidth',3,...
'FontSize',12,'FontWeight','demi','margin',5);

figure;axes('FontSize',16);
G3=plot(Vmes,abs(imes),'sk',Vstep_tmp,abs(iouttmp),'m',Vstep,abs(iout),'--
k',Vstep_SCLC,iout_SCLC,'-dr',Vstep_D,iout_D,'-^b');
xlim([0 Vi(nb_pts)]);
ylim([0 I_max]);title(filename)
set(G3,'LineWidth',3,'MarkerSize',10);xlabel('Voltage (V)','fontSize',16);...
ylabel('Current density J (mA/cm^2)','fontSize',16);grid on
set(gcf,'Name','Optimized fitting');%gcf : get current figure
legend('Measures','Initial extraction','Optimization','R_
{SCLC}','Diode D','Location','SouthEast')
h=text(Vi(1),3*I_max/4,S);
set(h,'HorizontalAlignment','left','BackgroundColor','y','EdgeColor','red','LineWidth',3,...
'FontSize',12,'FontWeight','demi','margin',5);

% Relative error (%) on voltage and current density (model 2)
Vdiff=Vmes-Vi(1);Vdiff_log=Vmes-Vi(2);
Vdiff2=Vech-Vi(1);Vdiff2_log=Vech-Vi(2);
jj=find(Vdiff>=0);
kk=find(Vdiff2>=0);
ll=find(Vdiff_log>=0);
mm=find(Vdiff2_log>=0);
pp=jj(1):ll(1)-1;
qq=kk(1):mm(1)-1;

isim_D=interp1(Vstep,iout,Vech(qq(:)),'pchip');
isim_brut_D=interp1(Vstep,iout,Vmes(pp(:)),'pchip');
isim_bulk=interp1(Vstep,iout,Vech(mm(:)),'pchip');
isim_brut_bulk=interp1(Vstep,iout,Vmes(ll(:)),'pchip');
Vsim=interp1(iout,Vstep,iech(kk(:)),'pchip');
Vsim_brut=interp1(iout,Vstep,imes(jj(:)),'pchip');

errV=100*abs((Vsim-Vech(kk(:)))/Vech(kk(:)));
errV_brut=100*abs((Vsim_brut-Vmes(jj(:)))/Vmes(jj(:)));
errI_D=100*abs(log10(isim_D./iech(qq(:))));
errI_brut_D=100*abs(log10(isim_brut_D./imes(pp(:))));
errI_bulk=100*abs((isim_bulk-iech(mm(:)))/iech(mm(:)));
errI_brut_bulk=100*abs((isim_brut_bulk-imes(ll(:)))/imes(ll(:)));

```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (9 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

```

main
a=log10(Imin);b=log10(I_max);n=30;
J=logspace(a,b,n);q=1.6e-19;kB=1.38e-23;T=300;
Vbulk=(J./parameters(4)).^(1./parameters(5));
Vinj1=parameters(1);
Vinj2=parameters(3)*kB*T/q*log(1+J./parameters(2));

figure;subplot(2,1,1);
G4=plot(Vech(mm(:)),abs(errI_bulk),'-r',Vmes(ll(:)),abs(errI_brut_bulk),'dr',Vech
(qq(:)),...
abs(errI_D),'-b',Vmes(pp(:)),abs(errI_brut_D),'^b');set(G4,'LineWidth',3);
xlim([Vi(1) Vi(nb_pts)]);
xlabel('Voltage (V)','fontSize',14);
ylabel(sprintf('%s \n %s','relative error (%)','on current
density'),'FontSize',14);grid on
title(filename)
legend('% error (lin. scale) R_{SCLC} (samp. meas.)','% error (lin. scale) R_
{SCLC} (gross meas.)',...
'% error (log. scale) diode D (samp. meas.)','% error (log. scale) diode
D (gross meas.)')

subplot(2,1,2);
G5=semilogx(iech(kk(:)),abs(errV),'-k',imes(jj(:)),abs(errV_brut),'sk');
set(G5,'LineWidth',3);grid on;xlim([Imin I_max]);
xlabel('current density (mA/cm^2)','fontSize',14);ylabel(sprintf('%s \n
%s','relative error (%)','on voltage'),'fontSize',14);
legend('Sample Measures','Gross Measures','Location','NorthEast')

figure;
G6=semilogx(J,Vbulk,'-sr',J,Vinj1,'-sk',J,Vinj2,'-sb');xlim([Imin I_max]);grid on;
set(G6,'LineWidth',3);...
xlabel('current density (mA/cm^2)','fontSize',14);ylabel
('voltage (V)','fontSize',14);
legend('V_{bulk}','V_{bi}','V_{inj} (orga-->orga)','Location','NorthWest')

% Checking parameters validity (model 2)
N=numel(parameters);
pmin=10.^lb(2:N);pmin=pmin';
pmax=10.^ub(2:N);pmax=pmax';
p=parameters(2:N);
A=abs(p-pmin);
B=abs(p-pmax);

if (min(A)==0 || min(B)==0)
msgbox('at least one parameter is saturated','warning');
end

```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (10 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

```

main
if B(1)==0
    msgbox('Js is saturated, bulk limited structure, try model D1 D2 RSCLC','help');
end
end
end
    
```

Model 3: D RSCLC -4 parameters-

- D (J_s , N): metal/oaga and orga/orga **charge injection**
- RSCLC (K , m): non-linear resistance derived from Space Charge Limited Currents, (SCLC) theory, accounts for **charge transport**

```

if option==3
% Display of the parameters (model 3)
[outtmp output]=display_parameters(paratmp,parameters,option);
p=parameters';
p1=num2str(p,3);
p2=['Js= '; 'N = '; 'K = '; 'm = '];%4 characters by cell
S=strcat(p2,p1);

disp('*****')
disp('Results')
disp(['Initial extraction : ' outtmp]);
disp(['Optimized fitting J-V curve : ' output]);
disp('*****')

% D and RSCLC equations (model 3)
YD=[parameters(1:2),Inf,1];
YSCLC=[parameters(1),0,parameters(3:4)];
[iout_D,ind_D]=oled_modeling(Vech,YD,imaxP,option);%Diode
[iout_SCLC,ind_SCLC]=oled_modeling(Vech,YSCLC,imaxP,option);%RSCLC
Vstep=Vech(ind(:));
Vstep_tmp=Vech(ind_tmp(:));
Vstep_SCLC=Vech(ind_SCLC(:));
Vstep_D=Vech(ind_D(:))-Vi(1);%shifting the curve for visibility

% Graphics of simulated J-V curve (model 3)
figure;
axes('FontSize',16);
G2=semilogy(Vmes,abs(imes),'sk',Vstep_tmp,abs(iouttmp),'m',Vstep,abs(iout),'--k',...
    Vstep_SCLC,iout_SCLC,'-dr',Vstep_D,iout_D,'-^b');
xlim([0 Vi(nb_pts)]);
ylim([Imin/100 Imax]);
set(G2,'LineWidth',3,'MarkerSize',10)
xlabel('Voltage (V)','FontSize',16);ylabel('Current density J
    
```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (11 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

```

main
(mA/cm^2)','FontSize',16);grid on
title(filename)
set(gcf,'Name','Optimized fitting');%gcf : get current figure
legend('Measures','Initial extraction','Optimization','R_
{SCLC}','Diode D','Location','SouthEast')
h1=text(0,Imax,8);
set(h1,'HorizontalAlignment','left','BackgroundColor','y','EdgeColor','red','LineWidth',3,'FontSize',...
    12,'FontWeight','demi','margin',5);

figure;axes('FontSize',16);
G3=plot(Vmes,abs(imes),'sk',Vstep_tmp,abs(iouttmp),'m',Vstep,abs(iout),'--k',...
    Vstep_SCLC,iout_SCLC,'-dr',Vstep_D,iout_D,'-^b');
xlim([0 Vi(nb_pts)]);
ylim([0 Imax]);title(filename)
set(G3,'LineWidth',3,'MarkerSize',10);xlabel('Voltage (V)','FontSize',16);...
    ylabel('Current density J (mA/cm^2)','FontSize',16);grid on
set(gcf,'Name','Optimized fitting');%gcf : get current figure
legend('Measures','Initial extraction','Optimization','R_
{SCLC}','Diode D','Location','SouthEast')
h2=text(0,Imax,8);
set(h2,'HorizontalAlignment','left','BackgroundColor','y','EdgeColor','red','LineWidth',3,...
    'FontSize',12,'FontWeight','demi','margin',5);

% Relative error (%) on voltage and current density (model 3)
Vdiff=Vmes-Vi(1);Vdiff_log=Vmes-Vi(2);
Vdiff2=Vech-Vi(1);Vdiff2_log=Vech-Vi(2);
jj=find(Vdiff>=0);
kk=find(Vdiff2>=0);
ll=find(Vdiff_log>=0);
mm=find(Vdiff2_log>=0);
pp=jj(1):ll(1)-1;
qq=kk(1):mm(1)-1;

isim_D=interpl(Vstep,iout,Vech(qq(:)),'pchip');
isim_brut_D=interpl(Vstep,iout,Vmes(pp(:)),'pchip');
isim_bulk=interpl(Vstep,iout,Vech(mm(:)),'pchip');
isim_brut_bulk=interpl(Vstep,iout,Vmes(ll(:)),'pchip');
Vsim=interpl(iout,Vstep,iech(kk(:)),'pchip');
Vsim_brut=interpl(iout,Vstep,imes(jj(:)),'pchip');

errV=100*abs((Vsim-Vech(kk(:)))/Vech(kk(:)));
errV_brut=100*abs((Vsim_brut-Vmes(jj(:)))/Vmes(jj(:)));
errI_D=100*abs(log10(isim_D./iech(qq(:))));
errI_brut_D=100*abs(log10(isim_brut_D./imes(pp(:))));
errI_bulk=100*abs((isim_bulk-iech(mm(:)))/iech(mm(:)));
errI_brut_bulk=100*abs((isim_brut_bulk-imes(ll(:)))/imes(ll(:)));
    
```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (12 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

main

```

a=log10(Imin);b=log10(Imax);n=30;
J=logspace(a,b,n);q=1.6e-19;kB=1.38e-23;T=300;
Vbulk=(J./parameters(3)).^(1./parameters(4));
Vinj=parameters(2)*kB*T/q*log(1+J./parameters(1));

figure;subplot(2,1,1);
G4=plot(Vech(nm(:)),abs(errI_bulk),'-r',Vmes(1l(:)),abs(errI_brut_bulk),'dr',Vech
(qq(:)),...
abs(errI_D),'-b',Vmes(pp(:)),abs(errI_brut_D),'^b');set(G4,'LineWidth',2.5);
xlim([Vi(1) Vi(nb_pts)]);
xlabel('Voltage (V)','fontsize',14);
ylabel(sprintf('%s \n %s','relative error (%)','on current
density'),'FontSize',14);grid on
title(filename)
legend('% error (lin. scale) R_{SCLC} (samp. meas.)','% error (lin. scale) R_
{SCLC} (gross meas.)',...
'% error (log. scale) diode D (samp. meas.)','% error (log. scale) diode
D (gross meas.)')
subplot(2,1,2);
G5=semilogx(iech(kk(:)),abs(errV),'--k',imes(jj(:)),abs(errV_brut),'sk');
set(G5,'LineWidth',2.5);grid on;xlim([Imin Imax]);
xlabel('current density (mA/cm^2)','fontsize',14);ylabel(sprintf('%s \n
%s','relative error (%)','on voltage'),'fontsize',14);
legend('Sample Measures','Gross Measures','Location','NorthEast')

figure;
G6=semilogx(J,Vbulk,'-sr',J,Vinj,'-sb');xlim([Imin Imax]);grid on;
set(G6,'LineWidth',3);...
xlabel('current density (mA/cm^2)','fontsize',14);ylabel
('voltage (V)','fontsize',14);
legend('V_{bulk}','V_{inj}','Location','NorthWest')

% Checking parameters validity (model 3)
N=numel(parameters);
pmin=10.^lb(1:N);pmin=pmin';
pmax=10.^ub(1:N);pmax=pmax';
p=parameters(1:N);
A=abs(p-pmin);
B=abs(p-pmax);

if (min(A)==0 || min(B)==0)
msgbox('at least one parameter is saturated','warning');
end

end

```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (13 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

main

Model 4: Rp Vbi D RSCLC -6 parameters-

- R_p : shunt resistance accounting for the leakage current
- V_{bi} : built-in voltage, metal/orga charge injection
- D (J_s , N): orga/orga charge injection
- RSCLC (K , m): non-linear resistance derived from Space Charge Limited Currents, (SCLC) theory, accounts for charge transport

```

if option==4
% Display of the parameters (model 4)
[outmp output]=display_parameters(paratmp,parameters,option);
p=parameters';
p1=num2str(p,3);
p2=[ 'Rp= ' ; 'Vbi= ' ; 'Js= ' ; 'N = ' ; 'K = ' ; 'm = ' ];%4caractères par cellule
S=strcat(p2,p1);

disp('*****')
disp('Results')
disp(['Initial extraction : ' outtmp]);
disp(['Optimized fitting J-V curve : ' output]);
disp('*****')

% D and RSCLC equations (model 4)
YD=[Inf,0,parameters(3:4),Inf,1];
YSCLC=[ Inf,0,parameters(3),0,parameters(5:6)];
[iout_D,ind_D]=oled_modeling(Vech,YD,imaxP,option);%Diode
[iout_SCLC,ind_SCLC]=oled_modeling(Vech,YSCLC,imaxP,option);%SCLC
Vstep=Vech(ind(:));
Vstep_tmp=Vech(ind_tmp(:));
Vstep_SCLC=Vech(ind_SCLC(:));
Vstep_D=Vech(ind_D(:));

% Graphics of simulated J-V curve (model 4)
figure;
axes('FontSize',16);
G2=semilogy(Vmes,abs(imes),'sk',Vstep_tmp,abs(iouttmp),'m',Vstep,abs(iout),'--k',...
Vstep_SCLC,iout_SCLC,'-dr',Vstep_D,iout_D,'^b');
xlim([0 Vi(nb_pts)]);
ylim([1e-7 Imax]);
set(G2,'LineWidth',3,'MarkerSize',10)
xlabel('Voltage (V)','fontsize',16);ylabel('Current density J
(mA/cm^2)','fontsize',16);grid on
title(filename)
set(gcf,'Name','Optimized fitting');%gcf : get current figure

```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (14 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

main

```

l1=legend('Measures','Initial extraction','Optimization','R_
{SCLC}','Diode (D)','Location','SouthEast');
set(l1,'FontSize',10);
h1=text(0,Imax,S);
set(h1,'HorizontalAlignment','left','BackgroundColor','y','EdgeColor','red','LineWidth',3,...
'FontSize',12,'FontWeight','demi','margin',5);

figure;axes('fontsize',16);
G3=plot(Vmes,abs(imes),'sk',Vstep_tmp,abs(iouttmp),'m',Vstep,abs(iout),'--k',...
Vstep_SCLC,iout_SCLC,'-dr',Vstep_D,iout_D,'-^b');
xlim([0 Vi(nb_pts)]);
ylim([0 Imax]);title(filename)
set(G3,'LineWidth',3,'MarkerSize',10);xlabel('Voltage (V)','fontsize',16);
ylabel('Current density J (mA/cm^2)','fontsize',16);grid on
set(gcf,'Name','Fit après optimisation');%gcf : get current figure
l2=legend('Measures','Initial extraction','Optimization','R_
{SCLC}','Diode (D)','Location','North');
set(l2,'FontSize',10);
h2=text(0,Imax,S);
set(h2,'HorizontalAlignment','left','BackgroundColor','y','EdgeColor','red','LineWidth',3,'FontSize',...
12,'FontWeight','demi','margin',5);

% Relative error (%) on voltage and current density (model 4)
Vdiff=Vmes-Vi(2);Vdiff_log=Vmes-Vi(3);%zone bulk maj
Vdiff2=Vech-Vi(2);Vdiff2_log=Vech-Vi(3);
VdiffR=Vmes-Vi(1);VdiffR2=Vech-Vi(1);
jj=find(Vdiff>0);
kk=find(Vdiff2>0);
ll=find(Vdiff_log>0);
mm=find(Vdiff2_log>0);
rr=find(VdiffR>0);
rr2=find(VdiffR2>0);
pp=jj(1):ll(1)-1;
qq=kk(1):mm(1)-1;
ss=rr(1):jj(1)-1;
tt=rr2(1):kk(1)-1;

isim_D=interpl(Vstep,iout,Vech(qq(:)),'pchip');
isim_brut_D=interpl(Vstep,iout,Vmes(pp(:)),'pchip');
isim_bulk=interpl(Vstep,iout,Vech(mm(:)),'pchip');
isim_brut_bulk=interpl(Vstep,iout,Vmes(ll(:)),'pchip');
isim_R=interpl(Vstep,iout,Vech(tt(:)),'pchip');
isim_R_brut=interpl(Vstep,iout,Vmes(ss(:)),'pchip');

Vsim=interpl(iout,Vstep,iech(rr2(:)),'pchip');
Vsim_brut=interpl(iout,Vstep,imes(rr(:)),'pchip');

```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (15 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

main

```

errV=100*abs((Vsim-Vech(rr2(:)))/Vech(rr2(:)));
errV_brut=100*abs((Vsim_brut-Vmes(rr(:)))/Vmes(rr(:)));
errI_D=100*abs(log10(isim_D./iech(qq(:))));
errI_brut_D=100*abs(log10(isim_brut_D./imes(pp(:))));
errI_bulk=100*abs((isim_bulk-iech(mm(:)))/iech(mm(:)));
errI_brut_bulk=100*abs((isim_brut_bulk-imes(ll(:)))/imes(ll(:)));
errI_R=100*abs(log10(isim_R./iech(tt(:))));
errI_R_brut=100*abs(log10(isim_R_brut./imes(ss(:))));

for jj=1:length(errV)
    if abs(errV(jj))>100
        errV(jj)=100;
    end
end

for jj=1:length(errV_brut)
    if abs(errV_brut(jj))>100
        errV_brut(jj)=100;
    end
end

for jj=1:length(errI_R)
    if abs(errI_R(jj))>100
        errI_R(jj)=100;
    end
end

for jj=1:length(errI_R_brut)
    if abs(errI_R_brut(jj))>100
        errI_R_brut(jj)=100;
    end
end

for jj=1:length(errV)
    if abs(errV(jj))>100
        errV(jj)=100;
    end
end

for jj=1:length(errV_brut)
    if abs(errV_brut(jj))>100
        errV_brut(jj)=100;
    end
end

```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (16 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

```

main
a=log10(Imin);b=log10(Imax);n=30;
J=logspace(a,b,n);q=1.6e-19;kB=1.38e-23;T=300;
Vbulk=(J./parameters(5)).^(1./parameters(6));
Vinj1=parameters(2);
Vinj2=parameters(4)*kB*T/q*log(1+J./parameters(3));

figure;
subplot(2,1,1);

G4=plot(Vech(mm(:)),abs(errI_bulk),'-r',Vmes(ll(:)),abs(errI_brut_bulk),'dr',Vech
(qq(:)),abs(errI_D),'-b',...
Vmes(pp(:)),abs(errI_brut_D),'^b',Vech(tt(:)),abs(errI_R),'--g',Vmes(ss(:)),
abs(errI_R_brut),'sg');set(G4,'LineWidth',2.5);
xlim([Vi(1) Vi(nb_pts)]);
xlabel('Voltage (V)','fontsize',14);
ylabel(sprintf('%s \n %s','relative error (%)','on
current density'),'fontsize',14);grid on
title(filename)
l3=legend('error (% lin. scale) R_{SCLC} (samp. meas.)','error (% lin. scale)
R_{SCLC} (gross meas.)',...
'error (% log. scale) diode D (samp. meas.)','error (% log. scale) diode
D (gross meas.)',...
'error (% log. scale) R_p (samp. meas.)','error (% log. scale) R_p
(gross meas.)','Location','NorthEast');
set(l3,'FontSize',6);

subplot(2,1,2);
G5=semilogx(iech(rr2(:)),abs(errV),'--k',imes(rr(:)),abs(errV_brut),'sk');
set(G5,'LineWidth',2.5);...
grid on;xlim([Imin Imax]);ylim([0 10]);
xlabel('current density (mA/cm^2)','fontsize',14);ylabel(sprintf('%s \n
%s','relative error (%)','on voltage'),'...
'fontsize',14);
legend('Sampling Measures','Gross Measures','Location','NorthEast');

figure;
G6=semilogx(J,Vbulk,'-sr',J,Vinj2,'-sb',J,Vinj1,'-sk');xlim([Imin Imax]);grid on;
set(G6,'LineWidth',3);...
xlabel('current density (mA/cm^2)','fontsize',14);ylabel
('voltage (V)','fontsize',14);
legend('V_{bulk}','V_{inj} (orga-->orga)','V_{bi}','Location','NorthWest');

% Checking parameters validity (model 4)
N=numel(parameters);
pmin=[10.^lb(1);10.^lb(3:N)];pmin=pmin;%Vbi excluded (constant)
pmax=[10.^ub(1);10.^ub(3:N)];pmax=pmax;

```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (17 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

```

main
p=[parameters(1),parameters(3:N)];
A=abs(p-pmin);
B=abs(p-pmax);

if (min(A)==0 || min(B)==0)
    msgbox('at least one parameter is saturated','warning');
end

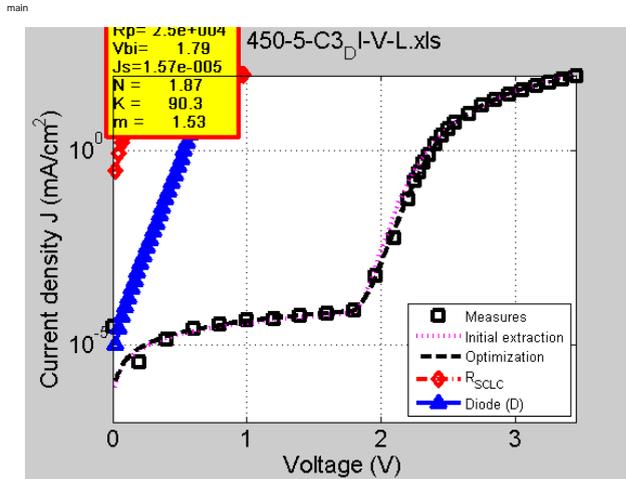
if B(2)==0
    msgbox('Js is saturated, bulk limited structure, try model D1 D2 RSCLC
without Rp','help');
end

end

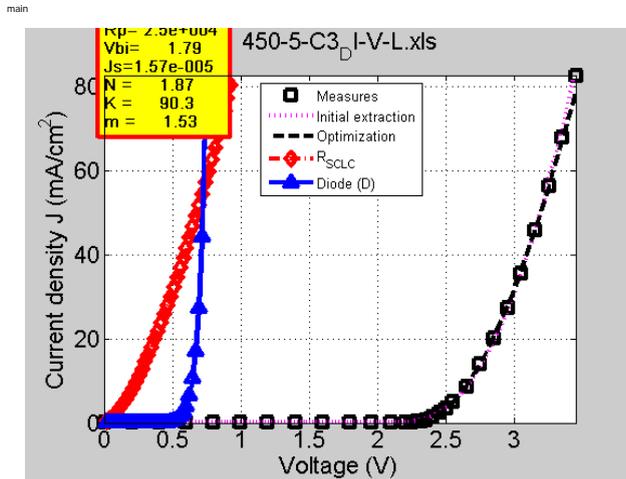
*****
Results
Initial extraction : Rp=2.82e+4,Vbi=1.79,Is=1.66e-5,N=1.53,K=78.15,m=2.01
Optimized fitting J-V curve : Rp=2.5e+4,Vbi=1.79,Is=1.57e-5,N=1.87,K=90.26,m=1.53
*****

```

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (18 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

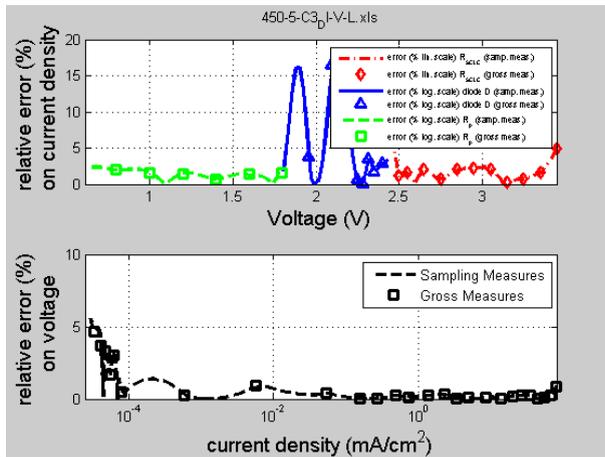


file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (19 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]



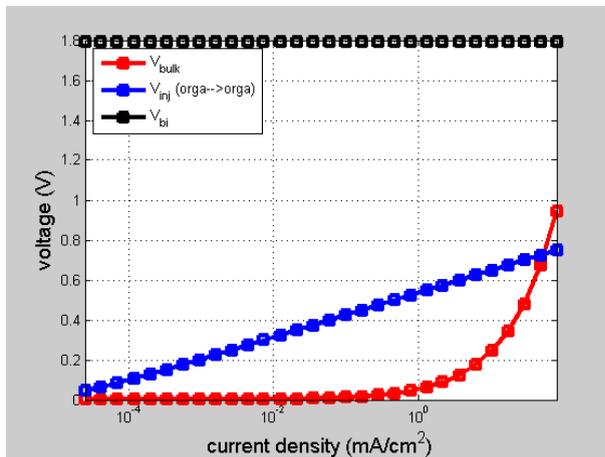
file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (20 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

main



file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (21 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

main



Writing final parameters (Excel workbook)

```
d=(filename,'Is1','N1','Is2','N2','K','m');
xlswrite('modele_SCLC.xls', d, 'Temp', 'A1');
xlswrite('modele_SCLC.xls', parameters, 'Temp', 'B2:G2')
```

Published with MATLAB® 7.2

file:///G:/codes%20matlab/Help/main.html (22 sur 22) [20/09/2008 20:23:08]

extraction

Contents

- [Shunt resistance Rp disabled](#)
- [Model 1 \[Js1,N1,Js2,N2,K,m\]](#)
- [Model 2 \[Vbi,Js,N,K,m\]](#)
- [Model 3 \[Js,N,K,m\]](#)
- [Definition of the initial J-V curve to be optimized](#)
- [Shunt resistance Rp enabled](#)
- [Definition of the initial J-V curve to be optimized](#)
- [Optimized fitting curve](#)
- [Subfunctions](#)

```
%[parameters,paratmp,ind,lb,ub,imaxP]=extraction(Vmes,imes,Vi,Ii,nb_pts)
%The function "extraction" returns the final parameters ("parameters") of
the optimized
%curve fitting
%function [parameters,paratmp,ind,lb,ub,imaxP]=extraction(Vmes,imes,Vi,Ii,nb_pts)
```

Shunt resistance Rp disabled

```
if nb_pts==3
q=1.6e-19; kB=1.38e-23; T=300;imaxP=Ii(1);

startS=Vi(1);
endall=Vi(nb_pts);
a12=find(Vmes>startS,1);
a32=find(Vmes>endall,1);
start_bulk=Vi(2);
a31=find(Vmes>start_bulk,1);

V_bulk_tmp=Vmes(a31:a32);i_bulk_tmp=imes(a31:a32);
V_D2_tmp=Vmes(a12:a31);i_D2_tmp=imes(a12:a31);
Vbi=startS;

s=sprintf('%s \n %s \n %s','model 1=metal/orga Diode D1 + orga/orga Diode D2 +
RSCLC -6 parameters-', 'model 2 =Vbi + orga/orga Diode D + RSCLC -
5 parameters-', 'model 3 =Diode D + RSCLC -4parameters-');
button = questdlg(s,'Select the model ','model 1','model 2','model 3','model 2');
model={'model 1'; 'model 2'; 'model 3'};
C=strcmp(button,model);
ind=find(C);
```

Error: At least one END is missing: the statement may begin here.

Model 1 [Js1,N1,Js2,N2,K,m]

```
if (ind==1)
```

extraction

```

N1=1;
Is1=Ii(1)/(exp(q*Vbi/(N1*kB*T))-1);
disp(['Extraction of metal/orga diode D1 : N1 fixed, Js1~' dispstr(Is1,1)]);
VD2=V_D2_tmp-deltaV_serie(i_D2_tmp,Is1,N1);
[Is2 N2]=extraction_principal_diode(VD2,i_D2_tmp);
disp(['Extraction of orga/orga diode D2 : Js2~' dispstr(Is2,1) ', N2~'
dispstr(N2,0)]);
V_bulk=V_bulk_tmp-deltaV_serie(i_bulk_tmp,Is1,N1)-deltaV_serie(i_bulk_tmp,Is2,N2);
[K,m]=extraction_bulk(V_bulk,i_bulk_tmp);
disp(['Extraction of RSCLC : K~' dispstr(K,1) ', m~' dispstr(m,0)]);
paratmp=[Is1,N1,Is2,N2,K,m];

```

Model 2 [Vbi,Js,N,K,m]

```

elseif (ind==2)
disp(['Extraction of built-in voltage : Vbi~' dispstr(Vbi,0)]);
VD2=V_D2_tmp-Vbi;%Avec Vbi
[Is2 N2]=extraction_principal_diode(VD2,i_D2_tmp);
disp(['Extraction of diode D : Js~' dispstr(Is2,1) ', N~' dispstr(N2,0)]);
V_bulk=V_bulk_tmp-Vbi-deltaV_serie(i_bulk_tmp,Is2,N2);
[K,m]=extraction_bulk(V_bulk,i_bulk_tmp);
disp(['Extraction of RSCLC : K~' dispstr(K,1) ', m~' dispstr(m,0)]);
paratmp=[Vbi,Is2,N2,K,m];

```

Model 3 [Js,N,K,m]

```

elseif (ind==3)
VD2=V_D2_tmp;
[Is2 N2]=extraction_principal_diode(VD2,i_D2_tmp);
disp(['Extraction of diode D : Is~' dispstr(Is2,1) ', N~' dispstr(N2,0)]);
V_bulk=V_bulk_tmp-deltaV_serie(i_bulk_tmp,Is2,N2);
[K,m]=extraction_bulk(V_bulk,i_bulk_tmp);
disp(['Extraction of RSCLC : K~' dispstr(K,1) ', m~' dispstr(m,0)]);
paratmp=[Is2,N2,K,m];

end

```

Definition of the initial J-V curve to be optimized

```

disp('Optimized fitting curve');
disp('Calculation in progress...');
c1=clock;
V_tmp=Vmes(a12:a32);
i_tmp=imes(a12:a32);

end

```

Shunt resistance Rp enabled

```

extraction
if nb_pts==4

imaxP=Ii(2);
ind=4;

startP=Vi(1);
startS=Vi(2);
start_bulk=Vi(3);
endall=Vi(nb_pts);

delta=0.3;%deltaV of curvature between end// and startS
a1=find(Vmes>startP,1);
a2R=find(Vmes>startS-delta,1);
a2=find(Vmes>startS,1);
a3=find(Vmes>start_bulk,1);
a4=find(Vmes>endall,1);

V_bulk_tmp=Vmes(a3:a4);i_bulk_tmp=imes(a3:a4);
V_D_tmp=Vmes(a2:a3);i_D_tmp=imes(a2:a3);
V_R_tmp=Vmes(a1:a2R);i_R_tmp=imes(a1:a2R);
Vbi=startS;

Rp=extraction_resistor(V_R_tmp,i_R_tmp);
disp(['Extraction of the shunt resistance : Rp~' dispstr(Rp,0)]);
disp(['Extraction of the built-in voltage : Vbi~' dispstr(Vbi,0)]);

VD=V_D_tmp-Vbi;%Assumption: SCLC negligible here
i_D=i_D_tmp-V_D_tmp./Rp;
index=find(i_D>=0);i_D=i_D(index(:));VD=VD(index(:));

[Is N]=extraction_principal_diode(VD,i_D);
disp(['Extraction of diode (D) : Is~' dispstr(Is,1) ', N~' dispstr(N,0)]);

V_bulk=V_bulk_tmp-Vbi-deltaV_serie(i_bulk_tmp,Is,N);
[K,m]=extraction_bulk(V_bulk,i_bulk_tmp);
disp(['Extraction of RSCLC : K~' dispstr(K,1) ', m~' dispstr(m,0)]);

paratmp=[Rp,Vbi,Is,N,K,m];

```

Definition of the initial J-V curve to be optimized

```

disp('Optimized fitting curve');
disp('Calculation in progress...');
c1=clock;
V_tmp=Vmes(a1:a4);
i_tmp=imes(a1:a4);

end

```

Optimized fitting curve

```

[parameters,exitflag,ttin3,lb,ub]=optimisation(V_tmp,i_tmp,paratmp,imaxP,ind);

```

extraction

```
% see _optimisation_ help for more information
c2=clock;
disp(['Characteristics : ' mat2str(ttin3.iterations) ...
      ' iterations / ' mat2str(ttin3.funcCount) ' functions (' dispstr
      ((c2(5)-c1(5))*60+(c2(6)-c1(6)),0) ' seconds')]
disp('*****')

if exitflag<0
    disp('Divergence')
elseif exitflag>0
    disp('Convergence')
else
    disp('Iterations out of bounds')
end
```

Subfunctions

```
function V=deltaV_serie(i_serie,Is,N)
q=1.6e-19; kB=1.38e-23; T=300;
V_diode=log((i_serie+Is)./Is)*N*kB*T/q;
V=V_diode;
return

function [Is,N]=extraction_principal_diode(V_tmp,i_tmp)
q=1.6e-19; kB=1.38e-23; T=300;
[a b]=differentiate([V_tmp, log(i_tmp)],5,'first');
[tmp ind]=max(a);
Is=exp(b(ind));
N=q/(kB*T*a(ind));%since exp(qV/NkT)>>1
return

function [K,m]=extraction_bulk(Vb,ib)
coef=polyfit(log(Vb),log(ib),1);
m=coef(1);
K=exp(coef(2));

return

function beta=extraction_PF(Vb,ib)%not used
coef=polyfit(sqrt(Vb),log(ib),1);%PF effect
beta=coef(1);
return

function [Is,N]=extraction_diode(Vd,id)
q=1.6e-19; kB=1.38e-23; T=300;
coef=polyfit(Vd,log(id),1);
Is=exp(coef(2));
N=q/(kB*T*coef(1));
return

function R=extraction_resistor(v,i)
rr=polyfit(i,v,1);
R=rr(1);
return
```

optimisation

Contents

- [Definition of Constraints bounds according to selected model](#)
- [Non linear optimization](#)
- [Subfunctions](#)

```
%[parameters,exitflag,ttin,lb,ub]=optimisation(Vmes,imes,paratmp,imaxP,opt)
%function "optimisation" returns the final parameters ("parameters") of the
%optimized fitting curve
%function [parameters,exitflag,ttin,lb,ub]=optimisation(Vmes,imes,paratmp,imaxP,opt)
options =
optimset('Display','Off','MaxFunEvals',1e4,'MaxIter',1e4,'LargeScale','Off');

x1=log10(paratmp);x1=x1';
X=x1;
```

Definition of Constraints bounds according to selected model

- *lb* : lower bound
- *ub* : upper bound
- *imaxP* : maximal current in the shunt branch

J_{smax} defines the maximal saturation current density of diode D for **bulk-limited structures** i.e. when RSLC is important even for low currents. Arbitrarily

$$J_{smax} = 100 \times J_{maxP}$$

```
if opt==2
    %[Vbi Js N K m]
    Vmin=log10(paratmp(1));Jsmax=log10(10*imaxP);%J>>Js
    lb=[Vmin-0.005;-10;0;-2;0];ub=[Vmin+0.005;Jsmax;1.2;3;1];

elseif opt==1
    %[Js1 N1 Js2 N2 K m]
    Jsmax=log10(1e10*imaxP);%to be studied
    lb=[-60;0;-25;0;-2;0];ub=[-25;1;Jsmax;2;4;1];

elseif opt==3 %[Js N K m]
    Jsmax=log10(imaxP);%J>>Js
    lb=[-30;0;-2;0];ub=[Jsmax;2;3;1];

elseif opt==4 %[Rp Vbi Js N K m]
    Vmin=log10(paratmp(2));Jsmax=log10(10*imaxP);
    lb=[1;Vmin-0.001;-10;0;-2;0];ub=[10;Vmin+0.001;Jsmax;1.2;3;1];
end
```

Error using ==> evalin

optimisation

Undefined function or variable 'opt'.

Non linear optimization

It consists in finding the minimum of a constrained nonlinear multivariable function (noted "myfun") by a gradient-based method. The idea is to minimize the distance between the simulated and the experimental J-V curve

- fv=fval : returns the value of the objective function (myfun) at the solution x -->this function is not used here
- exitflag : integer describes the exit condition of fmincon
- ttin : output-->gives information about the optimization (iterations, funccount, algorithm, stepsize)
- []: no inequalities exist
- xx : abscissa x which minimize the functions

```
myfun=@(X) ddistance_bulk(Vmes,imes,X,imaxP,opt);

%optimisation
[xx,fv,exitflag,ttin]=fmincon(myfun,X,[],[],[],[],lb,ub,[],options);

    paral=10.^xx;
    parameters=paral';
```

Subfunctions

$$|\ln(J_{sim}) - \ln(J_{exp})|$$

is the criterion used to define the distance between Jsim and Jexp to be minimized

```
function d=ddistance_bulk(Vmes,imes,Y,imaxP,opt)
pa=10.^Y;
    [ical,ind]=oled_modeling(Vmes,pa,imaxP,opt);
    d=oled_distance(imes,ical,ind);

return

function d=oled_distance(imes,ical,ind)
    L=length(ical);
    imes=imes(ind(:));

    if L==0
        d=0;
    else
        dtot=0;
        for j=1:L

            dtot=dtot+abs(log(abs(ical(j)))-log(abs(imes(j))));%best criterion
```

optimisation

```
%dtot=dtot+abs((ical(j)-imes(j))/imes(j));% good criterion when first  
%extraction is quasi-perfect  
  
end  
d=dtot/L;  
  
end  
  
return
```

Published with MATLAB® 7.2

oled_modeling

Contents

- [Model choice](#)
- [Subfunctions model 1 \[Js1 N1 Js2 N2 K m\]](#)
- [Subfunctions model 2 \[Vbi,Js,N,K,m\]](#)
- [Subfunctions model 3 \[Js N K m\]](#)
- [Subfunctions model 4 \[Rp Vbi Js N K m\]](#)
- [Subfunctions model 4 \[Rp Vbi Js N K m\]](#)

```
%[current,ind]=oled_modeling(Vmes,X,imaxP,option)
%"oled_modeling" returns the J-V curve ("current") for a defined set of parameters
%"ind" is the matrix of index of finite currents during the interpolation
%with Vmes
%"imaxP" is the maximal current in the shunt branch
%function [current,ind]=oled_modeling(Vmes,X,imaxP,option)
```

Model choice

```
if option==1
    %[Js1 N1 Js2 N2 K m] 6 parameters -model 1-
    alpha=log10(imaxP);
    [current,ind]=line_D1_D2_bulk(Vmes,X,alpha);

elseif option==2
    %[Vbi,Js,N,K,m] 5 parameters -model 2-
    alpha=log10(imaxP);
    [current,ind]=line_Vbi_D_bulk(Vmes,X,alpha);

elseif option==3 %[Is N K m] 4 param -model 3-
    alpha=log10(imaxP);
    [current,ind]=line_D_bulk(Vmes,X,alpha);

elseif option==4 %[Rp Vbi Js N K m] 6 parameters -model 4-
    alpha=log10(imaxP);
    [current,ind]=line_Rp(Vmes,X,alpha);
    [current,ind]=line_Rp_leak(Vmes,X);

end
```

```
Error using ==> evalin
Undefined function or variable 'X'.
```

Subfunctions model 1 [Js1 N1 Js2 N2 K m]

Kirchoff's law

oled_modeling

$$V = \left(\frac{J}{K}\right)^{1/m} + \frac{N_1 k_B T}{q} \ln\left(1 + \frac{J}{J_{s1}}\right) + \frac{N_2 k_B T}{q} \ln\left(1 + \frac{J}{J_{s2}}\right)$$

ind is an index matrix of finite elements (current) during the interpolation with *Vmes*

```
function [i,ind]=line_D1_D2_bulk(Vmes,Y,alpha)
q=1.6e-19; kB=1.38e-23; T=300;
Is=Y(1);N=Y(2);Iss=Y(3);Ns=Y(4);K=Y(5);m=Y(6);
ia=10.^(alpha:0.075:4);
ia=ia';
Va=(ia./K).^(1/m) + (N*kB*T/q)*log(1+ia./Is) + (Ns*kB*T/q)*log(1+ia./Iss);
if K==Inf
    Va=(N*kB*T/q)*log(1+ia./Is) + (Ns*kB*T/q)*log(1+ia./Iss);
    M=[Va,ia];
    i=interp1(M(:,1),M(:,2),Vmes);
    A=isfinite(i);ind=find(A);
    i=i(ind(:));
else
    M=[Va,ia];
    M=sortrows(M,1);
    i=interp1(M(:,1),M(:,2),Vmes);
    A=isfinite(i);ind=find(A);
    i=i(ind(:));
end
return
```

Subfunctions model 2 [Vbi,Js,N,K,m]

Kirchoff's law

$$V = \left(\frac{J}{K}\right)^{1/m} + \frac{N k_B T}{q} \ln\left(1 + \frac{J}{J_s}\right) + V_{bi}$$

```
function [i,ind]=line_Vbi_D_bulk(Vmes,Y,alpha)%working for Vmes>Vbi
q=1.6e-19; kB=1.38e-23; T=300;
Vbi=Y(1);Is=Y(2);N=Y(3);K=Y(4);m=Y(5);
ia=10.^(alpha:0.075:4);
ia=ia';
Va=(ia./K).^(1/m)+(N*kB*T/q)*log(1+ia./Is)+Vbi;%voltage at the main branch
M=[Va,ia];
M=sortrows(M,1);
i=interp1(M(:,1),M(:,2),Vmes);
A=isfinite(i);ind=find(A);
i=i(ind(:));
return
```

Subfunctions model 3 [Js N K m]

oled_modeling

Kirchoff's law

$$V = \left(\frac{J}{K}\right)^{1/m} + \frac{Nk_B T}{q} \ln\left(1 + \frac{J}{J_s}\right)$$

```
function [i,ind]=line_D_bulk(Vmes,Y,alpha)
q=1.6e-19; kB=1.38e-23; T=300;
Is=Y(1);N=Y(2);K=Y(3);m=Y(4);
ia=10.^(alpha:0.075:4);
ia=ia';
Va=(ia./K).^(1/m)+(N*kB*T/q)*log(1+ia./Is);

M=[Va,ia];
M=sortrows(M,1);
i=interp1(M(:,1),M(:,2),Vmes);
A=isfinite(i);ind=find(A);
i=i(ind(:));

return
```

Subfunctions model 4 [Rp Vbi Js N K m]

Kirchoff's law

$$V = \left(\frac{J}{K}\right)^{1/m} + \frac{Nk_B T}{q} \ln\left(1 + \frac{J}{J_s}\right) + V_{bi}$$

$$V = R_p J$$

line_Rp is a good method if leakage current is low (typically 10^{-6} mA/cm²)

```
function [i,ind]=line_Rp(Vmes,Y,alpha)
q=1.6e-19; kB=1.38e-23; T=300;
Rp=Y(1);Vbi=Y(2);Is=Y(3);N=Y(4);K=Y(5);m=Y(6);
Vb=linspace(0,Vbi,10);Vb=Vb';ib=Vb./Rp;
ia=10.^(alpha:0.075:4);%alpha is not pertinent if leakage current is
important, take 10^-6
ia=ia';
Va=(ia./K).^(1/m)+(N*kB*T/q)*log(1+ia./Is)+ Vbi;
if Rp==Inf
M=[Va,ia];
i=interp1(M(:,1),M(:,2),Vmes);
A=isfinite(i);ind=find(A);
i=i(ind(:));
else
M=[[Vb;Va],[ib;ia]];%good method if iRp<<ia
M=sortrows(M,1);
i=interp1(M(:,1),M(:,2),Vmes);
A=isfinite(i);ind=find(A);
```

oled_modeling

```

    i=i(ind(:));
end
return

```

Subfunctions model 4 [Rp Vbi Js N K m]

Kirchoff's law

$$V = \left(\frac{J}{K}\right)^{1/m} + \frac{Nk_B T}{q} \ln\left(1 + \frac{J}{J_s}\right) + V_{bi}$$

$$V = R_p J$$

```

function [i,ind]=line_Rp_leak(Vmes,Y)
    q=1.6e-19; kB=1.38e-23; T=300;
    Rp=Y(1);Vbi=Y(2);Is=Y(3);N=Y(4);K=Y(5);m=Y(6);

    Vbshunt=linspace(0,Vbi-0.15,10);Vbshunt=Vbshunt';
    ibshunt=Vbshunt./Rp;
    Vb=linspace(Vbi,5,134);Vb=Vb';ib=Vb./Rp; %(Vb,ib) ok

    ia=10.^(-6:0.075:4);
    ia=ia';Va=(ia./K).^(1/m)+(N*kB*T/q)*log(1+ia./Is)+ Vbi; %(Va,ia) ok

    if Rp==Inf
        M=[Va,ia];
        i=interp1(M(:,1),M(:,2),Vmes);
        A=isfinite(i);ind=find(A);
        i=i(ind(:));
    else

        M1=[Vbshunt,ibshunt];
        ib_interp=interp1(Vb,ib,Va,'pchip');%interpolation of ib for Va
        M2=[Va,ia+ib_interp];

        M=[M1;M2];
        i=interp1(M(:,1),M(:,2),Vmes);
        A=isfinite(i);ind=find(A);
        i=i(ind(:));
    end
return

```

Published with MATLAB® 7.2

Index

- A**
- Accepteur 17, 36, 37, 79
- Alq₃ 2, 18, 26, 31, 50–53, 57
- Annihilation (triplet-triplet) 37
- B**
- Bande
- Bande plate 18, 19
- Courbure de bande .. 11, 13, 17, 18, 92
- Modèle de bandes ... 27, 49, 50, 52, 75
- Barrière d'injection... 11, 14, 18, 50, 51, 79
- C**
- Coulomb
- Attraction 17, 33
- Rayon 33
- Courants
- Conduction/diffusion 23, 77
- SCLC 21
- TCLC 22
- D**
- Dexter (transfert) 36
- Donneur 36, 37, 79
- Dopage électrique 16, 104
- E**
- Einstein (Relation généralisée) 26
- Electroluminescence 1, 3
- Exciton 33
- Extinction 37
- F**
- Förster (transfert) 36, 37
- Fluorescence 34
- H**
- HOMO 10
- I**
- Impédance 110
- Injection des charges 11
- Davids 15
- Fowler-Nordheim 15
- Hopping 19
- Richardson-Schottky 14
- L**
- LUMO 10
- M**
- Miller-Abrahams (saut) 29, 32
- Mobilité
- Poole-Frenkel 22, 28
- Modèle
- Désordre corrélé 30
- Désordre gaussien 29
- Dipôle électrique 39
- Mouvement brownien 31
- N**
- Niveau de Fermi 17, 26
- Alignement 11, 13, 17, 19, 83, 92
- Niveau du vide (alignement) 11, 13, 18
- P**
- Phosphorescence 34
- Pièges 27
- Polariton 41
- Polaron 10, 29
- Purcell (effet) 41
- Q**
- Quenching voir Extinction
- R**
- Recombinaison ... 27, 33, 39, 50, 68, 78, 84
- Langevin 24, 33, 34, 50, 52, 55, 78
- SRH 24, 34, 78
- S**
- Singulet 35

T

Thermoionique voir Richardson-Schottky
Transport des charges 20
Triplet 35

V

Van der Waals (liaisons) 18, 29, 33

Résumé

Le développement de dispositifs OLED pour des applications dans les afficheurs ou l'éclairage nécessite généralement une approche expérimentale longue et coûteuse afin de déterminer les paramètres clés influant sur les performances. Le but d'une modélisation électrique est de remplacer ce système complexe par un objet simple et de reproduire voire prédire ses comportements principaux (caractéristique Intensité-Tension, J-V) afin de limiter le nombre de séries d'expériences.

Une première méthode consiste à utiliser des modèles continus de bandes d'énergie, issus des semi-conducteurs cristallins. Cette modélisation par éléments finis 2D a notamment permis de rendre compte des variations d'épaisseurs des couches organiques pour des densités de courant élevées ($50 < J < 7 \times 10^3$ mA/cm²). Nous avons également montré l'intérêt des simulations 2D pour étudier des architectures complexes avec une électrode nanostructurée.

Une seconde méthode réside dans le développement d'un modèle électrique compact, de type composants, compatible avec les outils professionnels de CAO électronique. Le circuit équivalent proposé sépare les phénomènes d'injection et de transport de charges. Il reproduit précisément, avec seulement 8 paramètres obtenus à partir de mesures simples, les caractéristiques statiques J-V sur une grande plage de densités de courant (de 10^{-6} à 7×10^3 mA/cm²) ainsi que le comportement dynamique global jusqu'au MHz. Ce modèle permet la simulation de systèmes complexes tels que les écrans matriciels avec leur circuit d'adressage. Par ailleurs, l'analyse et la quantification de l'influence de différentes variations expérimentales en font un outil de développement et/ou de contrôle de production.

Les résultats acquis et les perspectives montrent l'intérêt de disposer d'outils de modélisation pour développer des composants ou des dispositifs performants à base d'OLEDs.

Mots-clés : *OLED multicouche, dopage électrique, modèle continu de bandes, méthode des éléments finis 2D, modèle composant, circuit équivalent, injection des charges, transport des charges, compatibilité SPICE*

Abstract

The development of OLED devices for display or lighting applications usually needs a long and costly experimental approach to determine the key parameters that influence the performances. An electrical model aims at replacing this complex system with a simple object and reproducing or even predicting its main behaviors (Current-Voltage characteristic, J-V) in order to reduce the number of experiments.

A first method has consisted in using a continuum band model, derived from crystalline semiconductors. This 2D finite-element model notably accounted for the variations of the thicknesses of organic layers for high current densities ($50 < J < 7 \times 10^3$ mA/cm²). We have also shown that 2D simulations are of interest to study complex architectures with a nanopatterned electrode.

A second method lies in the development of a compact model based on electrical compounds, compatible with professional TCAD tools. The proposed equivalent circuit distinguishes charge injection from charge transport phenomena. It precisely reproduces, with only 8 parameters obtained from simple measurements, static J-V characteristics for a wide range of current densities (from 10^{-6} to 7×10^3 mA/cm²) as well as the overall dynamic behavior up to MHz. This model manages to simulate complex systems such as an addressing circuit for matrix displays. Moreover, both analysis and quantification of the influence of different experimental variations make it a development and/or production control tool.

The achievements and future prospects show that modeling tools are of interest to develop compounds or efficient OLED devices.

Keywords : *multilayer OLED, electrical doping, continuum band model, 2D finite-element method, compound model, equivalent circuit, charge injection, charge transport, SPICE compliance*