Collection Télécom

André Moliton







Electronique et optoélectronique organiques

537.62.1

Springer

Table des matières

Préface de Jean-Luc Brédas (Georgia Institute of Technology) ..... **vii**

Liste des abréviations ..... **xix**

Introduction : origine et développement de l'électronique et de l'optoélectronique organiques ..... **xxi**
1. Généralités : électronique organique ou électronique plastique ? Avec quels matériaux ? xxi
2. La naissance de l'électronique organique xxiii
3. Ce que propose ce livre xxiv

Chapitre 1 : Rappels sur l'origine de la structure de bandes dans les milieux périodiques unidimensionnels **1**
1. Introduction 1
2. Liaisons dans les solides : l'approximation de l'électron libre vue comme l'approximation d'ordre zéro de la liaison faible ; cas de la liaison forte 2
2.1. L'électron libre : approximation d'ordre zéro 2
2.2. Cas de la liaison faible 2
2.3 Cas de la liaison forte 3
2.4. Choix entre approximation de la liaison faible et approximation de la liaison forte 5
3. Mise en évidence de la structure de bandes en liaison faible 5
3.1. Résultat préalable pour l'approximation d'ordre zéro 5
3.2. Origine physique des bandes interdites 6
3.3. Estimation simple de la largeur de la bande interdite 9
4. Mise en évidence de la structure de bandes en liaison forte pour un système unidimensionnel : théorème de Floquet 9
4.1. Forme du potentiel résultant 9
4.2. Forme de la fonction d'onde 10
4.3. Effet de la périodicité du potentiel sur la forme de la fonction d'onde. Théorème de Floquet 11
4.4. Étude en liaison forte de l'énergie d'un système unidimensionnel 12
5. Conditions d'apparition des bandes (sans ou avec bandes interdites) 16
5.1. Signification physique des termes (E_0 - α) et β 16
5.2. Formation d'une bande d'énergie permise sans gap 17
5.3. Conditions d'apparition des bandes interdites 18
5.4. Remarque 19
6. Exercice : justification rapide du théorème de Bloch 19
7. Annexe : rappels sur les orbitales atomiques et moléculaires 20
7.1. Les ortibales atomiques s et p 20
7.2. Les orbitales moléculaires 23
7.3. Cas des liaisons σ et liaisons π 24

Chapitre 2 : Structure de bande des milieux tridimensionnels : du cas des milieux périodiques au cas des milieux π-conjugués supposés « parfaits » 27

1. Introduction 27
2. Extension à 3D de la structure de bande obtenue à 1D dans le cas d'un réseau où les atomes associés aux nœuds présentent une seule orbitale s (notamment cas du système cubique simple) 28
2.1. Généralisation à 3D de l'expression de l'énergie permise 28
2.2. Expressions de la masse effective, de la largeur de bande et de la mobilité 29
3. Cristal covalent 3D dans le modèle moléculaire (atomes en état d'hybridation sp^3 aux nœuds du réseau) 30
3.1. Position du problème 30
3.2. Au départ, on considère des atomes de carbone isolés 31
3.3. Au point critique M 31
3.4. Étude ensuite dans un premier temps de l'effet du seul couplage de type A entre les atomes de carbone immédiatement voisins 33
3.5. Dans un dernier temps, étude de l'effet supplémentaire du couplage B des orbitales moléculaires entre elles 33
4. Les solides organiques π-conjugués 33
4.1. Généralités : intérêt des matériaux π-conjugués en optoélectronique 33
4.2 Définition des matériaux conjugués : rappels pour physiciens ou électroniciens ! 35
5. Structure de bande des polymères π-conjugués 36
5.1. Exemples de structures chimiques de polymères π-conjugués 36
5.2. Structure de bande d'un polymère π-conjugué dégénéré ; exemple de l'archétype des polymères conducteurs : le polyacétylène 38
5.3. Schémas de bande d'un polymère π-conjugué non dégénéré : cas du polyparaphénylène 39
6. Structure électronique des systèmes dits à « petites molécules » 45
6.1. Exemples de petites molécules 45
6.2. Évolution des niveaux d'énergie en passant d'un système de molécules isolées les unes des autres à un système de molécules condensé (état solide) 47
6.3. Distribution des niveaux d'énergie dans Alq3 48
6.4. États et niveaux électroniques des fullerènes 49
7. Conclusion : niveaux d'énergie et transport électronique 53
8. Annexe : l'hybridation des orbitales atomiques 56
8.1. Notion d'hybridation 56
8.2. Les différents niveaux d'hybridation 56

Chapitre 3 : Solides organiques « réels » : structure de bande et caractéristiques électroniques 59

1. Introduction : le solide organique « réel » 59
2. Dopage et conductivité des milieux π-conjugués 59
3. Effet du couplage charges-réseau : les quasi-particules de type polaron, bipolaron, polaron-exciton, soliton, et leur niveau énergétique associé 61
3.1. Origine du couplage électron-réseau 61
3.2. Les différents types de polarons classiques 62

3.3. Les polarons dans les polymères π-conjugués ; cas du PPP 67
3.4. Du polaron-exciton à l'exciton : comment franchir le pas ? 69
3.5. Le soliton (cas des polymères π-conjugués dégénérés) 70
4. Niveaux d'énergie générés par les imperfections d'un réseau « réel » ... 72
4.1. Origine des imperfections dans les solides organiques 72
4.2. Évolution du schéma de bande sous l'influence de défauts de structure (vacances, liaisons pendantes ou de bout de chaîne) : introduction de la notion de niveaux localisés 73
4.3. États localisés dans les milieux amorphes 75
5. Importance des états localisés dans les solides organiques réels ; utilisation des conditions de Ioffe-Regel ... 79
5.1. Condition d'utilisation de l'approximation de la masse effective 80
5.2. Niveaux de transport dans un polymère π-conjugué 80
5.3. Niveaux de transport dans un système de petites molécules 81
6. Schéma de bande complet des solides organiques « réels », incluant les « imperfections » ... 82
6.1. Schéma de bande complet (cumulant les différents effets possibles) 82
6.2. Cas des polymères π-conjugués 83
6.3. Le cas de Alq3 et des cristaux moléculaires 85
7. Conclusion ... 86

Chapitre 4 : Propriétés de transport électronique. I - Mécanismes de conduction dans les états délocalisés, localisés, polaroniques ... 89

1. Introduction ... 89
2. Théories générales de la conduction dans les états délocalisés : équation de transport de Boltzmann et de Kubo-Greenwood ; formes de la mobilité ... 90
2.1. Rappels de résultats généraux concernant la conductivité dans un cristal réel : les limites des théories classiques 90
2.2. Mobilités et forme de Kubo-Greenwood de la conduction électrique : raisonnement dans l'espace réciproque ou l'espace des énergies 91
3. Étude de la conduction dans les bandes d'états délocalisés : cas des solides organiques dégénérés et non dégénérés ... 93
3.1. Cas des systèmes dégénérés 93
3.2. Systèmes non dégénérés : limites d'utilisation de la théorie de la conduction dans les bandes d'états délocalisés pour les systèmes à bandes larges ou étroites (condition sur la mobilité) 95
4. Étude de la conduction dans les bandes d'états localisés ... 97
4.1. Conductivité dans le régime des « queues de bande » : régime non dégénéré 97
4.2. Conductivité dans le régime des états localisés profonds : régime dégénéré 98
5. Mécanismes de transport par polarons ... 104
5.1. Déplacement dans la bande des petits polarons et déplacements par sauts 104
5.2. Caractéristiques des sauts du petit polaron 105
5.3. Quelques précisions sur la théorie « semi-classique » ; forme des probabilités de transition 108
5.4. Les expressions de la conductivité continue lors du transport par polarons 110
5.5. Le problème de la conduction 3D dans le cas des polymères π-conjugués 114

6. Les autres mécanismes de transport envisagés 117
6.1. Modèle de métal granulaire de Sheng 117
6.2. Effet des interactions coulombiennes (modèle de Efros-Shklovskii) 117
6.3. Conduction par saut entre sites appartenant à un chemin de percolation 117
6.4. Conduction dans une structure hétérogène (modèle de Kaiser) 118
6.5. Mécanismes de saut dans le modèle de désordre de Gauss : modèle GDM (« Gaussian disorder model ») ; formes de la mobilité 119
7. Conclusion : le comportement réel des polymères conducteurs ; le paramètre $w = -d(\log \rho)/d(\log T)$ 121
7.1. De façon pratique, comment s'y retrouver ? 121
7.2. Analyse de la dépendance en T avec le paramètre $w = -[(\partial \ln \rho)/\partial \ln T]$ 122
8. Annexe : Expressions et représentations du pouvoir thermoélectrique dans les solides ; cas des polymères conducteurs (PC) 123
8.1. Définition et intérêt 123
8.2. PTE métallique (E_F dans une bande d'états délocalisés) 124
8.3. PTE à caractère SC (E_F dans le gap) 124
8.4. PTE en régime polaronique 126
8.5. PTE pour une forte densité d'états localisés autour de E_F 126
8.6. Représentation générale 127
8.7. Comportement réel 127

Chapitre 5 : Propriétés de transport électronique. II - Mécanismes d'injection et de transport dans les milieux relativement résistifs 131

1. Introduction 131
2. Les mécanismes de base 132
2.1. Les niveaux d'injection 132
2.2. Les trois mécanismes de base 133
3. Les différentes formes de courant produit par les électrodes : les différents courants d'émissions 133
3.1. Contact rectifiant (bloquant de M→ I) 134
3.2. L'émission thermoélectronique ($T \neq 0$; $E_a = 0$) 134
3.3. L'émission par effet de champ (émission Schottky) 135
3.4. Émission par effet tunnel (équation de Fowler-Nordheim) 136
4. Courants limités par la charge d'espace 136
4.1. Forme simpliste dans le cas de l'isolant parfait 136
4.2. Courant limité par la charge d'espace pour un contact ohmique 137
4.3. Courant limité par la charge d'espace ; courant de saturation J_s pour une simple injection et un isolant sans pièges (loi SCLC) 139
4.4. Transitions entre différents régimes 142
4.5. Cas des isolants avec pièges : caractéristiques des niveaux pièges 144
4.6. Expression de la densité J_{sp} pour un courant à un seul type de porteurs avec des pièges sur un seul type de niveaux discrets E_t ; mobilité effective 146
4.7. Cas de niveaux pièges profonds distribués selon une loi exponentielle ou gaussienne 151
5. Double injection : courant contrôlé par le volume (régime « VCC ») 154
5.1. Introduction ; différence entre solides organiques et inorganiques 154
5.2. Les équations fondamentales de la double injection planaire 156

5.3 Applications 158
5.4. Balance entre courant de recombinaison bimoléculaire et courant d'extraction aux électrodes : distinction entre fonctionnement OLED et OPV 160
5.5. Remarque sur la terminologie : « recombinaison géminée » 162
6. Cas particulier : la conduction par effet Poole-Frenkel 163
6.1. Pièges coulombiens 163
6.2. Conduction par effet Poole-Frenkel (discrimination avec l'effet Schottky) 164
7. Exemple d'application 165
7.1. Utilisation du modèle Poole-Frenkel et de sa forme modifiée : mobilité de Poole-Frenkel ; températures intermédiaires et basses tensions 166
7.2. Utilisation des courants limités par la charge d'espace (lois SCLC ou TCL) : domaine des basses températures et des tensions modérées 169

Chapitre 6 : Photophysique et processus optiques dans les milieux π-conjugués 173

1. Introduction 173
2. Niveaux d'énergie dans les édifices moléculaires : propriétés générales 175
2.1. Rappel de quelques propriétés de base 175
2.2. Règle de sélection relative à la parité des orbitales pour les systèmes qui présentent un centre de symétrie 177
2.3. Cas de molécules plus complexes. Existence et exemples classiques de chromophores 178
3. Description détaillée des processus d'absorption et d'émission dans les solides moléculaires : le rôle du couplage électrons-réseau (électrons-phonons) 182
3.1. Intérêt et usage du diagramme de configuration pour mettre en évidence le couplage électrons-phonons 182
3.2. Effet du couplage électron-réseau lors des transitions électroniques dans les milieux π-conjugués 184
3.3. Étude des transitions permises à l'aide des règles de sélection 185
3.4. Diagramme de Jablonsky modifié ; modification des règles de sélection. Fluorescence et phosphorescence 187
4. Résultats expérimentaux ; discussion de l'interprétation des spectres d'absorption et de photoluminescence dans les milieux π-conjugués 190
4.1. Résultats expérimentaux 190
4.2. Discussion de l'interprétation des spectres dans les milieux π-conjugués 192
5. Les excitons 193
5.1. Introduction 193
5.2. Les excitons de Wannier et les excitons à transfert de charge 194
5.3. Les excitons de Frenkel 197
6. Interactions entre molécules excitées appartenant à un système donné : dimère physique, chaîne de n molécules, agrégats. 198
6.1. États, niveaux d'énergie et transitions dans un dimère physique 198
6.2. Cas d'un système contenant un nombre infini de molécules en interaction ; bande d'excitons. Déplacement et éclatement de Davidov 202
6.3. Le problème des agrégats 204
7. Transfert de l'énergie d'excitation : mécanismes de Förster et de Dexter 206
7.1. Généralités 206
7.2. Mécanismes possibles de transfert non radiatif de l'excitation entre D et A 207

7.3. Propriétés du transfert à longue distance de Förster (3 à 10 nm) 208
7.4. Propriétés du transfert à courte distance de Dexter (0,6 à 2 nm) 210
8. Annexe. Niveaux d'énergie et transitions permises (règles de sélection) dans les atomes isolés ... 211
8.1. Cas des atomes à symétrie sphérique avec un électron externe 211
8.2. Cas d'un atome à plusieurs électrons périphériques 212

Chapitre 7 : Élaboration des composants organiques et caractérisations électriques et optoélectroniques ... 215

1. Méthodes de dépôts ... 215
1.1. Dépôts des matériaux organiques à la tournette 215
1.2. La méthode VDP : polymérisation en phase vapeur 216
1.3. Dépôts des matériaux organiques en phase vapeur 217
1.4. Dépôt et fabrication de la cathode 221
1.5. Croissance de films déposés en phase vapeur ; l'intérêt des méthodes de dépôts assistés 223
1.6. Dépôt de l'anode (couche d'ITO) ; les films d'oxydes transparents et conducteurs OTC 229
2. Techniques de fabrication et structures des composants organiques ... 231
2.1. Structures et fabrication des OLEDs 231
2.2. Structures et fabrication des cellules solaires organiques 235
2.3. Structures des transistors organiques et des phototransistors 239
3. Fabrication pratique des composants ... 242
3.1. Fabrications en laboratoire 242
3.2. Fabrications dans l'industrie 251
4. Caractérisations électriques ... 258
4.1. Configurations de dopage et explication qualitative de l'origine du transport 258
4.2. Mesures de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique 262
4.3. Mesure de la mobilité 264
5. Caractérisations photométriques des LEDs organiques (OLEDs ou PLEDs) ... 265
5.1. Définitions générales 265
5.2. Le problème des émissions internes et externes aux composants : flux interne et externe, rendement quantique interne et externe 270
5.3 Mesures de la luminance et des rendements avec une photodiode : montage pratique 275
5.4. Détermination à l'aide d'une photodiode de la luminance et des rendements pour des sources monochromatiques et polychromatiques 279
5.5. Effet de la correction polychromatique sur les différentes luminances et les différents rendements dans le cas des OLEDs rouges, vertes et bleues 283
6. Caractérisation optoélectronique des cellules solaires ... 285

Chapitre 8 : Transistors organiques et mesures de la mobilité ... 287

1. Introduction : historique et intérêt des OTFTs ... 287
1.1. Bref historique 287
1.2. Intérêt des transistors organiques 287
2. Fonctionnement physique des transistors organiques ... 288
2.1. Structures des différents types de transistors 288

2.2. Les MISFETs à conduction en surface : fonctionnement qualitatif 293
2.3. Caractéristiques théoriques des transistors MIS à inversion (canal P) 295
2.4. Les différences entre transistor organique OTFT et MISFET 300
2.5. Paramètres électriques 300
3. Origine des résistances de contact à l'interface source – SC organique et drain – SC organique ; contact ohmique ou redresseur 303
3.1. Rappels 304
3.2. Étude du contact Au – pentacène 304
4. Le rôle des matériaux 306
4.1. Configurations conduisant à une augmentation de la mobilité 306
4.2. Le rôle de la permittivité du diélectrique de grille : forte ou faible permittivité ? 310
4.3. Le rôle des interfaces ; semi-conduction de type n 310
4.4. Les semi-conducteurs organiques ambipolaires ; application aux OLETs 311
4.5. Les principaux matériaux (type p, type n, diélectrique de grille) 313
5. Les phototransistors 314
5.1. Les principales avancées 314
5.2. Illustration du comportement dans le cas d'un phototransistor à base de pentacène 317
5.3. Couplage OTFT et OLED 319
6. Les méthodes de mesure de la mobilité 320
6.1. Méthode basée sur l'utilisation de mesures diélectriques 320
6.2. Mesure de la mobilité par mesure de temps de vol (technique TOF pour Time of Flight) 327
6.3. La méthode CELIV (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) et photo-CELIV 329
6.4. Mesure de mobilité non destructive : spectroscopie terahertz résolue en temps 332
6.5. Résultat : comportement général de la mobilité et quelques valeurs 332
6.6. Propriétés de la mobilité dans les organiques ; exemples d'application 335
7. Complément : les supports souples 338

Chapitre 9 : Les diodes électroluminescentes organiques et leurs applications (affichage, éclairage) 339

1. Introduction 339
1.1. Généralités et très bref historique 339
1.2. Les deux principales voies de développement 339
1.3. Intérêt et principe de fonctionnement des LEDs organiques 340
1.4. Les développements de ce chapitre ; le rôle des excitons 341
2. Confrontations des modèles d'injection et de transport avec les résultats expérimentaux 342
2.1. Généralités : comportements généraux et méthodes d'études 342
2.2. Cas des petites molécules (Alq3) 344
2.3. Cas des polymères 350
3. Les rendements et les stratégies pour améliorer les LEDs organiques 354
3.1 Schématisation des différents processus jusqu'alors décrits 354
3.2. Les différents rendements 354
3.3. Les différentes stratégies pouvant être mises en place pour améliorer les performances des LEDs organiques 356

4. Ajustement des propriétés électroniques des solides organiques pour les applications en électroluminescence 357
4.1. Le problème de l'équilibrage du courant d'injection des électrons et des trous 357
4.2. Le problème des interfaces et le choix des matériaux d'électrodes 358
4.3. L'intérêt des couches de confinements 359
5. Exemples de structures multicouches organiques : améliorations des propriétés optoélectroniques 360
5.1. Les structures monocouches : origine de leur faible performance 360
5.2. Nature des différentes couches supplémentaires 360
5.3. Exemples classiques de l'effet de couches organiques spécifiques 363
5.4. Les diodes p-i-n 366
5.5. Effet d'un traitement physique de la zone émettrice au contact de l'anode 368
5.6. Rôle d'une couche LiF à la cathode d'une structure multicouche 369
5.7. Origine de la valeur de la tension de démarrage (tension seuil) 369
6. Ajustement des propriétés optiques des solides organiques pour les applications en électroluminescence ; PHOLED 371
6.1. Ajustement de la longueur d'onde d'émission 371
6.2. Mécanismes de transfert de l'énergie d'excitation dans des films dopés avec un colorant fluorescent ou phosphorescent 373
6.3. Contournement des règles de sélection ; récupération des excitons triplets non radiatifs 374
6.4. Transfert d'énergie dans le cas des terres rares ; OLEDs infrarouges 377
6.5. Microcavités et effets laser dans les organiques 380
7. Applications dans le domaine de l'éclairage et de l'affichage 382
7.1. Les avantages des OLEDs 382
7.2. Le problème du vieillissement 382
7.3. Les diodes blanches (WOLED) 383
7.4. Structure des écrans organiques 387
7.5. Description des procédés de fabrication des pixels organiques RVB 389
7.6 Les autres technologies organiques en cours d'émergence : la « page souple électronique » 396
8. Le développement du marché des écrans organiques ; historique et situation actuelle (début 2010) 398
8.1. La naissance du marché avec les vraies/fausses annonces (jusqu'en 2001) 398
8.2. Le début véritable de la commercialisation (2003-2005) 400
8.3. La situation actuelle (février 2010) : le marché des écrans OLEDs et des panneaux lumineux 401

Chapitre 10 : Le photovoltaïque organique (OPV) 405

1. Idées générales et historique sur le photovoltaïque organique 405
1.1. Généralités : l'effet photovoltaïque 405
1.2. Historique : les premiers essais avec les matériaux organiques ; cas des phthalocyanines 408
1.3. Du principe général des cellules de Graetzel aux cellules solaires organiques actuelles 410
2. Cas des matériaux π-conjugués ; généralités sur les nouveaux systèmes organiques développés pour la conversion de l'énergie solaire 412

2.1. Structure MIM 412
2.2. Le fonctionnement des hétérostructures classiques bicouches et leur limite 413
2.3. Les structures interpénétrées 416
2.4. Les différentes voies de développement 418
3. Caractérisation des structures OPV (cellules solaires organiques) 422
3.1. Rappels : caractéristiques générales d'une structure pn 422
3.2. Schéma équivalent d'une cellule photovoltaïque ; puissance 424
3.3. Les résistances série et shunt 425
3.4. Les rendements 428
3.5. Fonctionnement d'un banc d'acquisition du spectre d'IPCE 430
3.6. Remarque : correction due au facteur de disparité M (mismatch facteur) 434
4. Description schématique et physique des mécanismes de pertes en OPV 435
4.1. Description schématique 435
4.2 Étude des facteurs de pertes en relation avec les différentes étapes de la conversion photovoltaïque 437
4.3. Pertes dues aux mécanismes électriques 442
5. Modélisations électriques ; ordre de grandeur des paramètres requis 443
5.1. Origine des courants et de la tension en circuit ouvert : V_{CO} 444
5.2. Ordres de grandeur des paramètres requis pour un bon fonctionnement des cellules solaires organiques 451
5.3. Les effets d'agencement et de taille des électrodes des cellules OPV 453
6. Modélisations optiques 461
6.1. Modélisation du champ optique et des paramètres photovoltaïques (J_{CC}, EQE) 461
6.2. Exemple de modélisation : cas d'une cellule bi-couche CuPc-C_{60} 463
6.3. Autres exemples issus de la littérature : rôle d'espaceur optique joué par une couche de ZnO 465
6.4. Conclusion 467
7. Différentes voies pour améliorer les cellules organiques 467
7.1. Amélioration de la morphologie des composites 467
7.2. Rôle de couches spécifiques 476
7.3 Cellules solaires organiques tandem (de type multi-jonctions) 483
7.4. Modélisation électrique et applications 488
8. Analyse de la structure de bande conduisant aux meilleurs résultats en OPV 490
8.1. Structure de bande pour les systèmes à petite molécule ; origine de V_{CO} 490
8.2. Comment atteindre les 10 %, voire plus !... (cas des polymères) 492
8.3. Les meilleurs rendements obtenus jusqu'alors 498
9. Conclusion 501

Bibliographie **503**

Index alphabétique **523**

Liste des Copyrights **531**